



Universidade Estadual Paulista - UNESP  
Faculdade de Odontologia de Araraquara

HUGO HENRIQUES ALVIM

**ANÁLISE DOS FOTOINICIADORES  
PRESENTES EM RESINAS COMPOSTAS  
EM FUNÇÃO DA COR**

**Orientador:** Prof. Dr. José Roberto Cury Saad

Araraquara  
2005

**HUGO HENRIQUES ALVIM**

*Análise dos fotoiniciadores presentes em  
resinas compostas em função da cor.*

Dissertação apresentada à Faculdade de Odontologia, Campus Araraquara, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, para obtenção do grau de Mestre em Dentística Restauradora.

Orientador: Prof. Dr. José Roberto Cury Saad

ARARAQUARA  
2005

Hugo Henriques Alvim

*Análise dos fotoiniciadores presentes em  
resinas compostas em função da cor.*

**Banca Julgadora**

Dissertação para obtenção do grau de mestre

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

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

3º Examinador: Prof. Dr. Marcelo Ferrarezi de Andrade

Araraquara, 02 de março de 2005

## **Dados Curriculares**

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

Filiação: Daute Henriques

Maria Helena Alvim Henriques

1997/2000: Curso de Graduação

Faculdade de Odontologia da Universidade  
de Itaúna

2001-2003: Curso de Especialização em Dentística

Restauradora pela Faculdade de Odontologia de  
Araraquara – UNESP

2003-2005: Curso de pós-graduação em Dentística

Restauradora, nível Mestrado – Faculdade de  
Odontologia de Araraquara – UNESP

## ***Dedicatória***

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

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

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

## *Agradecimentos*

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

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

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

Ao Instituto de Química de Araraquara, em especial ao Sr. Alberto Camilo Alécio, pelo desenvolvimento e execução de toda a parte experimental. Obrigado por toda a tolerância e boa vontade durante minhas visitas ao Instituto.

Ao Sr. Cláudio Tita, que exerceu papel fundamental para a realização deste trabalho, intermediando os primeiros contatos com os Institutos de Química de São Carlos e Araraquara.

Aos meus colegas do curso de Mestrado: André, Adriano, Caroline Leão, Caroline de Deus, Claudia, Darlon, Elídio, Hugo Carlo, Martin e Renato. Os momentos que passamos juntos serão lembrados pelo resto de minha vida.

Ao meu amigo e colega, Walison Arthuso Wasconcellos, companheiro em nossas inúmeras viagens a Araraquara, sempre presente nos momentos de dificuldade.

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

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

À Tatiane Vilela, pela ajuda na tradução da parte em inglês.

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

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

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

***Muito Obrigado.***

## *História da Criação*

*No princípio criou Deus o céu e a terra. A terra, porém, estava vazia e nua; e as trevas cobriam a face do abismo; e o espírito de Deus era levado por cima das águas.*

*Disse Deus: Faça-se a luz; e fez-se a luz. E viu Deus que a luz era boa; e dividiu a luz das trevas. E chamou à luz dia, e às trevas noite; e da tarde e da manhã se fez o dia primeiro.*

*(Gênesis, 1,1-5)*

## Sumário

	Página
Introdução.....	09
Revisão da literatura.....	16
Proposição.....	41
Material e método.....	43
Resultados.....	57
Discussão.....	62
Conclusão.....	99
Referências.....	101
Resumo.....	109
Abstract.....	112

## Introdução

Os profissionais da área odontológica sempre encontraram desafios na restauração direta dos dentes anteriores. No início da década de 60, o cimento de silicato e as resinas acrílicas eram os únicos materiais disponíveis para essa finalidade, uma vez que apresentavam cor próxima das estruturas dentais e proporcionavam uma relativa estética. No entanto, o cimento de silicato apresentava alta solubilidade e baixa resistência mecânica, o que contra-indicava seu uso para restaurações extensas, que envolviam áreas de maior esforço. Já a resina acrílica apresentava grande contração de polimerização, que mesmo associada a técnica de condicionamento ácido do esmalte proporcionava altos índices de infiltração marginal <sup>8</sup>.

Este cenário começou a mudar em 1963, quando Bowen <sup>4</sup> associou partículas de sílica tratadas com vinil-silano a uma matriz resinosa de Bisfenil-Glicidil Metacrilato (Bis-GMA). Esse novo material apresentava melhores propriedades mecânicas e estéticas, além da contração de polimerização em média de 2% em volume, bem menor quando comparado aos 6% das resinas acrílicas.

Desde então, as melhorias neste novo compósito contribuíram para que o material restaurador direto se tornasse mais utilizado na clínica odontológica, uma vez que é insolúvel, estético, resistente à desidratação, de baixo custo, de fácil manipulação e biocompatível <sup>8, 11, 33</sup>.

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

As resinas de presa química dominaram a Odontologia até a década de 70, quando surgiram os sistemas polimerizados por luz ultravioleta. Devido à vantagens como o total controle do tempo de trabalho e a menor inclusão de bolhas no corpo da restauração, as resinas fotoativadas ganharam grande aceitação por parte dos profissionais.

No entanto, a baixa profundidade de polimerização da luz ultravioleta, associada aos riscos que este tipo de radiação acarretam aos tecidos vivos, fizeram com que este sistema cedesse lugar às resinas fotoativadas por luz visível, que dominam o mercado até os dias de hoje <sup>8,28</sup>.

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

Para ativar o agente fotoiniciador, as unidades fotopolimerizadoras tradicionais utilizam uma lâmpada halógena que emite luz

pelo aquecimento de um filamento de tungstênio. Essas unidades utilizam um filtro que permite a passagem apenas dos comprimentos de onda entre 400 e 500 nm, que é a faixa útil do espectro para o processo de fotoativação.

Porém, essas unidades apresentam algumas desvantagens. O bulbo das lâmpadas utilizadas tem vida útil reduzida, em média menor que 100 horas de funcionamento. Além disso, o bulbo e o filtro se degradam rapidamente devido a alta temperatura de funcionamento e a grande quantidade de calor produzido. O resultado é a diminuição da efetividade destes componentes com o tempo.

A falta de manutenção constante desses aparelhos faz com que não atinjam mais a intensidade de luz mínima divulgada pelos fabricantes, resultando em materiais que não são polimerizados de maneira adequada, diminuindo suas propriedades mecânicas e aumentando o risco de falhas prematuras<sup>17</sup>.

Para evitar os problemas inerentes às lâmpadas halógenas, foi proposta a tecnologia dos diodos emissores de luz (Light Emission Diodes – LEDs). Os LEDs emitem luz pela passagem de uma corrente por semicondutores, sem a utilização de filamentos aquecidos. Os LEDs dopados com galium emitem luz num estreito espectro, geralmente, entre 460 e 480 nm, correspondendo a faixa azul do espectro visível. Esta banda estreita de emissão coincide com o pico de absorção da canforoquinona, não sendo necessário, portanto, o uso de filtros.

Além disso, os LEDs emitem luz sem gerar calor, tendo uma vida útil de milhares de horas sem ocorrer degradações significativas na sua intensidade. Essas vantagens fizeram com que diversas pesquisas contribuíssem para a significativa evolução da tecnologia dos LEDs. Atualmente, temos no mercado aparelhos com intensidade de emissão acima de  $500 \text{ mW/cm}^2$  e irradiação similar às lâmpadas halógenas convencionais <sup>17, 32</sup>.

As características de cura de um compósito são altamente dependentes do tipo e quantidade de fotoiniciadores presentes. A CQ é o agente fotossensibilizante utilizado na maioria das marcas comerciais disponíveis no mercado, estando presente em concentrações entre 0,17 e 1,03% p/p <sup>30</sup> da fase resinosa.

O aumento na quantidade de canforoquinona das resinas compostas leva a um maior grau de conversão dos monômeros, melhorando as propriedades mecânicas e biológicas destes materiais <sup>21, 22</sup>. Contudo, a canforoquinona se apresenta como um pó de cor amarelo intenso, e sua adição causa amarelamento do material, dificultando sua incorporação quando se deseja cores mais claras <sup>20, 29, 34</sup>.

O aumento na proporção de amina também melhora de maneira significativa a polimerização do material, mas, assim como a incorporação de canforoquinona é limitada pelo amarelamento do material, o acréscimo de amina também deve ser limitado para prevenir alterações tardias de cor, como ocorre nas resinas quimicamente ativadas <sup>30</sup>.

Um maior grau de conversão confere ao material restaurador melhores propriedades mecânicas, como: resistência ao desgaste, à compressão, ao cisalhamento e também maior dureza <sup>15,29,34</sup>. Por outro lado, uma polimerização insuficiente do compósito favorece a liberação dos seus componentes, sendo os maiores responsáveis pela prevalência de alergia dérmica por contato com materiais poliméricos. Assim, uma melhor polimerização do material melhora também sua biocompatibilidade, uma vez que esta está associada, principalmente, à natureza e quantidade dos componentes que são liberados <sup>18</sup>.

Além da cor amarelo intenso, a canforoquinona apresenta também como desvantagem sua baixa eficiência de polimerização. Para contornar esses problemas estão sendo testados novos fotoiniciadores, entre eles o PPD (1-fenil1,2-propanodiona). Esse fotoiniciador tem se mostrado mais eficiente que a canforoquinona, além de ser menos dependente da presença de amina terciária para gerar radicais livres. Outra vantagem do PPD seria sua cor amarelo claro e seu estado líquido à temperatura ambiente, que facilitam sua incorporação à resina composta em maiores quantidades.

Outros fotoiniciadores estudados são os derivados do óxido bis-aquil fosfínico (BAPO) e o óxido mono-aquil-fosfínico (MAPO ou Lucirin TPO). Como consequência de sua cor mais clara, estes fotoiniciadores absorvem luz com comprimento de onda inferior à canforoquinona, mais próximos ao ultravioleta. Esse comprimento de onda é perfeitamente coberto pelas unidades de luz halógena, mas não é atingido pelos aparelhos que

utilizam LEDs azuis, devido ao seu estreito espectro de emissão. Isso faz com que as resinas contendo esses fotoiniciadores não sejam adequadamente polimerizadas por estes aparelhos, apresentando baixo grau de conversão e baixas propriedades mecânicas<sup>9, 20, 29</sup>.

Os fabricantes não declaram todos os compostos químicos presentes em seus produtos, nem a concentração dos mesmos. Essas informações são de suma importância para que o clínico possa avaliar a compatibilidade de sua resina composta, com a sua unidade fotopolimerizadora, além de poder prevenir possíveis reações alérgicas dos pacientes<sup>16, 27</sup>.

Existem poucos estudos sobre o tipo e a quantidade dos fotoiniciadores presentes nos compósitos atuais, bem como as propriedades mecânicas e o grau de conversão de resinas translúcidas. São necessários, portanto, mais pesquisas sobre o tipo, quantidade e a influência dos agentes fotoiniciadores nas diversas cores e opacidades das resinas compostas, para possibilitar uma melhor compreensão do processo de polimerização e contribuir para a obtenção de um melhor desempenho clínico desses materiais.

## Revisão da literatura

Bowen <sup>4</sup>, em 1963, desenvolveu um material para restauração de dentes anteriores com menores valores de solubilidade, sensibilidade ao ressecamento e friabilidade do que os cimentos de silicato, apresentando também, melhor estabilidade dimensional que as resinas à base de metil metacrilato com presa, exclusivamente química, disponíveis na época. O autor reforçou uma massa de polímero orgânico pela adição de partículas de sílica vítrea. Essas partículas sofreram um tratamento de superfície à base de vinilsilano para melhorar a união das mesmas à resina. Para a parte resinosa, o autor utilizou o produto da reação entre o bis(4-hidroxifenil) dimetilmetano e o glicidil metacrilato, que levou o nome de Bis-GMA. Assim que o material foi desenvolvido, o mesmo foi então testado, comparativamente, com cimento de silicato, com as resinas reforçadas por partículas sem o revestimento de vinilsilano e com as resinas acrílicas disponíveis no mercado. Os testes realizados foram o de contração de polimerização, solubilidade e desintegração, coeficiente de expansão térmica, estabilidade de cor, opacidade, força de compressão, tensão, módulo de elasticidade, dureza e toxicidade. Ao final, verificou-se que o material desenvolvido pelo autor apresentou melhorias em suas propriedades físicas, quando comparado aos demais materiais estudados, estando estas propriedades mais próximas dos tecidos dentários.

Em 1981, Craig <sup>8</sup> descreveu as características químicas, a composição e as propriedades das resinas compostas. Segundo o autor, as

resinas são constituídas de 3 fases principais: 1) Uma fase orgânica, composta por monômeros, co-monômeros e agentes iniciadores e inibidores de polimerização; 2) Uma fase inorgânica, constituída de partículas de carga e pigmentos e 3) Um agente de união, responsável em promover adesão entre as duas fases anteriores. Também são descritos os processos de polimerização química, por luz ultravioleta e por luz visível, sendo que o último apresenta maiores vantagens, como o controle do tempo ideal de trabalho, sem os riscos da radiação ultravioleta.

Shintano et al.<sup>25</sup> (1985) demonstraram que o uso de cromatografia líquida e gasosa com uma coluna de 10% de polietileno glicol é um método eficaz para análise quantitativa da canforoquinona, que é utilizada como iniciador para a polimerização de resinas compostas ativadas por luz visível. Por esse método foram analisadas cinco marcas de resinas compostas fotoativadas e foi demonstrado que todas as amostras continham quantidades similares desta dicetona, indicando que esse fotoiniciador é amplamente utilizado nesses materiais. A canforoquinona foi encontrada não apenas nas resinas compostas, mas também em agentes adesivos. A concentração de canforoquinona variou de marca para marca, e resinas convencionais que contém maior conteúdo de carga inorgânica mostraram maiores concentrações de canforoquinona que as resinas de micropartículas testadas.

Taira et al.<sup>30</sup>(1988) pesquisaram, analiticamente, sete marcas comerciais de resinas compostas fotoativadas para identificação do fotoiniciador, constituído por um fotossensibilizante e um co-iniciador. Para

determinação dos componentes diluídos, extraídos das resinas compostas foi utilizada cromatografia líquida (HPLC) e gasosa (GC). Também utilizou-se espectrometria de massa (MS) para confirmação dos dados qualitativos obtidos pela cromatografia. Os resultados mostraram que todas as resinas compostas examinadas utilizavam canforoquinona como fotossensibilizante. A concentração de canforoquinona na fase resinosa, entretanto, variou de 0,17 a 1,03% em peso. As resinas compostas com partículas híbridas apresentaram uma maior concentração de CQ que as resinas de micropartículas. Como agente redutor, duas das sete resinas compostas continham dimetilaminoetil metacrilato (DMAEMA), e uma resina continha dimetil-p-toluidina (DMPT). A taxa de mistura entre a canforoquinona e a amina nessas três resinas também variou. As outras quatro marcas não continham nem DMAEMA, nem DMPTI, devendo utilizar agentes redutores diferentes.

Em 1989, Peutzfeldt e Asmussen<sup>21</sup> estudaram a influência da concentração de canforoquinona, amina terciária e inibidor de polimerização sobre os valores de dureza Wallace de polímeros fotopolimerizados. Os autores utilizaram uma mistura de monômeros Bis-GMA e TEGDMA, na proporção de 1:1 em peso. Em seguida, foram adicionados canforoquinona e amina (ácido N,N-dimetilaminobenzoico - DABE) em proporções de 0,1 a 0,5% em peso. Metade das amostras também recebeu a adição de um inibidor de polimerização (hidroquinona monometil éter - MHQ) na concentração de 0,025% em peso. Para cada uma das 50 misturas obtidas foram confeccionados 3 corpos de prova, que foram polimerizados por 40 segundos e levados ao teste

de dureza Wallace, onde maiores valores indicam materiais mais macios. Nas amostras sem inibidor, os números os valores de dureza Wallace diminuíram com o aumento da concentração de canforoquinona. O mesmo aconteceu com o aumento da concentração de amina, porém em menor extensão. Na presença de inibidor, as concentrações de canforoquinona e amina não influenciaram de maneira significativa os valores de dureza.

Yoshida e Greener<sup>33</sup> (1993) estudaram a influência de diferentes concentração de duas aminas terciárias, N,N-dimetil-p-toluidina (DMPT) e 2-(N,N-dimetilamino) etilo metacrilato (DMAEMA), geralmente, utilizadas com agentes redutores em resinas compostas fotoativadas, avaliando a dureza Knoop, resistência à compressão, flexão e o grau de conversão. O material utilizado foi uma matriz resinosa, sem carga inorgânica, composta por trietilenoglicol metacrilato (TEGDMA) e de uretano dimetacrilato (UDMA) na proporção de 1:1 em peso, ativada por 0,5mol% de canforoquinona e DMPT ou DMAEMA nas concentrações de 0; 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 2,5 mol%. Os autores verificaram o grau de conversão utilizando espectroscopia de infravermelho com transformação de Fourier (FT-IR), observando tanto os picos da ligação C=O ( $1730\text{ cm}^{-1}$ ), quando os da ligação N-H ( $3350\text{ cm}^{-1}$ ) e não encontraram diferenças significativas entre eles. Para ambas as aminas testadas, as propriedades físicas ficaram diretamente relacionadas ao grau de conversão e apresentaram valores máximos na proporção amina / CQ de 4:1. Já o grau de conversão alcançou valor máximo na proporção amina / CQ de 3:1. Em geral, para a mesma proporção de amina / CQ, as formulações contendo

DMAEMA apresentaram maior grau de conversão e melhores propriedades físicas quando comparadas às formulações de DMPT.

De maneira geral, as concentrações de fotossensibilizante e agente redutor nos polímeros dentais fotoativados são fixadas pelos fabricantes para cada produto específico. Essas concentrações variam de produto para produto. Com o objetivo de compreender melhor os efeitos da influência da quantidade de fotoiniciador na estrutura final das cadeias poliméricas, Yoshida e Greener<sup>34</sup> (1994) estudaram o grau de conversão final obtido por uma mistura de UDMA e TEGDMA na proporção de 1:1, sem cargas inorgânicas, utilizando diferentes concentrações de canforoquinona (0,25 a 5 mol%) e agente redutor DMAEMA (0 a 5 mol%). Para obtenção dos valores de grau de conversão os autores utilizaram espectroscopia no infravermelho com transformação de Fourier (FT-IR). Em baixas concentrações de canforoquinona, o grau de conversão aumentou rapidamente com o acréscimo na concentração de agente redutor até atingir um platô. Na concentração de 0,25 mol% de canforoquinona, o grau de conversão foi de  $47,2 \pm 1\%$  nas amostras sem adição de agente redutor e de  $68,7 \pm 0,2\%$  nas amostras com 1,0 mol% de DMAEMA. Na concentração de canforoquinona acima 0,5 mol%, o maior grau de conversão obtido foi de  $76 \pm 1\%$ . Nas concentrações de canforoquinona acima de 2 mol% os valores de grau de conversão se mostraram, essencialmente, independentes da concentração de DMAEMA.

Rutsch et al.<sup>23</sup> (1996) publicaram um artigo sobre um novo fotoiniciador, o Irgacure (BAPO), desenvolvido para aplicações industriais.

Esse fotoiniciador absorve luz no comprimento de onda próximo a 400 nm, e mostrou boa eficiência na formação de quatro radicais livres. A fotoreação é acompanhada pela destruição do cromóforo responsável pela absorção próxima ao ultravioleta, causando o fotocclareamento da molécula, o que impede que o fotoiniciador cause amarelamento do polímero. Estudos com FT-IR mostraram que este fotoiniciador favorece uma alta conversão das ligações duplas acrílicas, quando comparado a outros fotoiniciadores em formulações de tintas acrílicas que contém altas concentrações de pigmentos.

Também em 1996, Allen<sup>1</sup> publicou um artigo sobre fotoiniciadores para tintas acrílicas, ativados por luz visível ou ultravioleta. Segundo o texto, a indústria de cura por radiação é o campo que mais se desenvolve na indústria de tintas e coberturas. Os maiores avanços nessa crescente tecnologia são o desenvolvimento de produtos com baixa toxicidade, baratos, de rápida ação e fácil manuseio. Os fotoiniciadores são utilizados para induzir uma polimerização fotoquímica em formulações de monômeros, oligômeros ou pré-polímeros contendo certos tipos de insaturações, como o grupo acrílico. As aplicações se estendem a tintas, coberturas para papéis, tábuas, madeira, fitas, CDs, hologramas, selantes de circuitos eletrônicos e também na odontologia, sendo que o fotoiniciador é a chave para o controle de todos esses processos.

Rueggeberg et al.<sup>23</sup> (1997) avaliaram o efeito do aumento dos níveis de fotoiniciadores sobre a resistência flexural biaxial, grau de conversão e propriedades termodinâmicas de uma resina experimental sem carga, utilizando apenas a fotopolimerização ou também um processo de pós-

polimerização com calor. Utilizou-se uma fase resinosa composta por 50% de Bis-GMA e 50% de TEGDMA, utilizando uma concentração de 0,3% em peso de canforoquinona e 0,75% em peso de amina DMAEMA. Também foi feito o uso de amostras contendo o dobro e o quádruplo de canforoquinona e amina em relação ao grupo inicial. Metade das amostras foram apenas fotopolimerizadas com uma unidade de luz halógena com  $400 \text{ mW/cm}^2$  (Optilux – Demetron). A outra metade das amostras foi fotopolimerizada pela luz halógena e recebeu um processo adicional de pós-polimerização a calor em uma unidade comercial (Triad II – Dentsply) por 10 minutos. O teste de espectroscopia de infravermelho com transformação de Fourier (FT-IR) mostrou que as amostras contendo maior quantidade de fotoiniciadores apresentaram valores de grau de conversão, significativamente maiores, tanto para os processos de polimerização tradicional, quanto à adição do processo com calor. A resistência flexural biaxial não mostrou alterações em relação à quantidade de fotoiniciadores para as amostras polimerizadas apenas pela luz, mas foi significativamente aumentada pelo processo de pós-polimerização. Segundo os autores, o aumento dos níveis de fotoiniciadores associado ao processo de pós-polimerização a calor, resulta em uma resina com valores de grau de conversão e propriedades mecânicas, significativamente superiores e em restaurações com maior resistência à deformação por temperaturas elevadas na cavidade oral, assim como uma significante redução na lixiviação de seus componentes.

Spahl et al.<sup>27</sup> (1998) utilizaram cromatografia líquida e cromatografia gasosa associadas ao espectrômetro de massa (HPLC-MS e GC-MS) para a determinação qualitativa e quantitativa dos componentes lixiviados de quatro resinas compostas híbridas. Os autores examinaram as resinas compostas não polimerizadas, dissolvidas em etanol, e os componentes liberados pelas amostras polimerizadas em duas soluções, etanol e água. Foram detectados ao total 34 componentes nas resinas. Todos os componentes encontrados nas amostras não polimerizadas foram também encontrados nos extratos de etanol das amostras polimerizadas, entretanto, apenas alguns foram identificados nos extratos de água. Entre eles, o TEGDMA foi extraído em quantidades acima das suportadas por culturas de fibroblastos. A cromatografia gasosa associada ao espectrômetro de massa mostrou-se um método eficaz para determinação de componentes orgânicos de baixo peso molecular. O fotoiniciador, canforoquinona, foi encontrado em todas as amostras. Os autores concluíram que a quantidade de componentes liberados pelas resinas compostas deve ser minimizado e que os fabricantes deveriam informar todas as substâncias contidas nos materiais.

Krishnan e Yamuna<sup>13</sup> (1998) utilizaram uma resina composta experimental, variando a concentração do fotoiniciador canforoquinona, o tempo de exposição a fonte de luz ativadora, o tamanho de partículas de carga radiopacas, estudando seus efeitos na microdureza vickers, resistência a compressão e a tração diametral. Foi demonstrado que altas concentrações de canforoquinona e maiores tempos de exposição aumentam os valores de

microdureza, enquanto concentrações acima de 0,25% não trazem nenhuma melhoria significativa nos valores de resistência a compressão e a tração diametral. Entretanto, foram encontradas diferenças significativas para baixas quantidades de fotoiniciadores.

Geurtsen<sup>12</sup> (1998) publicou uma revisão de literatura sobre os componentes liberados pelos compósitos e ionômeros de vidro reforçados por resina em ambiente úmido após sua polimerização. Muitas substâncias orgânicas podem ser extraídas das resinas compostas polimerizadas com o uso de solventes orgânicos, como o metanol. No entanto, em muitos estudos, algumas substâncias também são extraídas em soluções aquosas, como ocorre com o co-monômero TEG-DMA e o fotoiniciador canforoquinona. Existem muitos estudos sobre a liberação de íons fluoreto pelos cimentos de ionômero de vidro, porém, pouco se sabe sobre a liberação de outros componentes. Os compostos de baixo peso molecular que não se ligam a matriz polimérica se movem com certa facilidade, podendo chegar ao meio oral. Para minimizar esse efeito, o autor sugere a diminuição da adição desses componentes, assim como a obtenção de maiores valores de conversão dos monômeros em polímero.

Em 1999, Lygre et al.<sup>14</sup> publicaram os resultados de um estudo *in-vitro*, onde foram realizadas a separação e a identificação dos componentes lixiviados de três diferentes materiais odontológicos, à base de polímeros armazenados em solução de Ringer. Os materiais testados foram: um compômero (F2000 – 3M, cor A3), um polyglass (Solitaire – Heraeus Kulzer,

cor A3), e uma resina compostas híbrida (Prodigy – Kerr, cor A3). Para os testes os autores utilizaram o método combinado de cromatografia gasosa e espectrometria de massa (GC-MS). Em cada material, foram identificadas em média de 14 a 22 substâncias diferentes. Dentre essas substâncias orgânicas lixiviadas, eles identificaram e quantificaram: canforoquinona (agente fotoiniciador, identificado em todas as amostras); DMABEE (co-iniciador de polimerização, presente no F-2000); DMBZ (componente sensível à luz ultravioleta, presente na Solitaire); EGDMA e TEGDMA (monômeros de baixa viscosidade, encontrados na Prodigy). Há relatos de que três dessas substâncias provoquem reações alérgicas. Os resultados contribuíram na caracterização do potencial de risco dos componentes presentes nos materiais à base de polímeros.

A canforoquinona, apesar de ser o agente fotoiniciador mais utilizado nas resinas compostas, apresenta algumas desvantagens como o amarelamento produzido pela sua incorporação em altas concentrações. Com o objetivo de avaliar novos fotoiniciadores para contornar esses problemas Park et al.<sup>20</sup> (1999) avaliaram o uso do 1-fenil-1,2-propanodiona (PPD) como agente fotossensibilizante, associado ou não à canforoquinona. Para tanto, os autores utilizaram uma mistura de BisGMA (30 mol%); UDMA (40 mol%) e TEGDMA (30 mol%). Como iniciadores, foram utilizados PPD e canforoquinona em concentrações de 0 a 3,2% em peso, além de misturas dos dois agentes até o limite de 3,4 % em peso. Além do tipo e quantidade de fotoiniciador, foi avaliado também o tempo de irradiação por luz halógena. O

grau de conversão foi avaliado por espectroscopia no infravermelho com transformação de Fourier (FT-IR) e os dados foram avaliados pelos teste de Anova e Student-Newman-Keuls. Também foi avaliada a alteração de cor nas diferentes concentrações e associações de fotoiniciadores. O uso apenas do PPD não produziu um maior grau de conversão, quando comparado à canforoquinona. Entretanto, a combinação de PPD e canforoquinona proporcionou valores de conversão maiores que os dos fotoiniciadores utilizados separadamente. O maior grau de conversão ocorreu na combinação de PPD e canforoquinona, nas proporções de 1:1 até 1:4. Maiores concentrações de PPD aumentaram o grau de conversão, o que não ocorreu com a canforoquinona, que não mostrou melhorias em altas concentrações. Os resultados do teste de percepção de cor mostraram que os espécimes com alta concentração de PPD tiveram menor amarelamento que os espécimes com altas concentrações de canforoquinona. Ao final, concluiu-se que o PPD é um fotossensibilizante com potencial para reduzir os problemas de amarelamento causados pela canforoquinona, e que a associação de ambos pode melhorar o grau de conversão dos compósitos. Contudo, são necessários estudos de biocompatibilidade para sua aplicação clínica.

Sun e Chae <sup>29</sup> (2000) estudaram a utilização dos fotoiniciadores 1-fenil-1,2-propanodiona (PPD) e 2,3-butanediona (BD) em resinas compostas a base de bis-GMA, com o objetivo de melhorar as propriedades desse material. Os resultados foram comparados aos obtidos pela canforoquinona (CQ), o agente fotoiniciador mais utilizado em compósitos odontológicos. A

fotodecomposição dos fotossensibilizantes foi estudada, com e sem a presença de uma amina terciária, através de espectroscopia de absorção UV. A eficiência de fotopolimerização do bis-GMA melhorou com o aumento do tempo de irradiação e com o aumento da concentração de fotossensibilizante. As resinas compostas experimentais contendo PPD e BD mostraram melhores propriedades mecânicas que a resina contendo canforoquinona. O estado líquido e a cor amarelo claro do PPD e do BD os tornam mais compatíveis com as resinas, podendo servir como diluentes, ao contrário a canforoquinona, que se apresenta na forma de pó e com uma cor amarelo intenso. O PPD e o BD produzem radicais livres, diretamente, por fotoclivagem, independente da concentração de amina, enquanto a canforoquinona não se decompõe prontamente. Ao final, os autores concluíram que o PPD e o BD podem ser utilizados como novos agentes fotoiniciadores para resinas compostas odontológicas, tendo uma eficiência bem superior à canforoquinona.

Genestra et al.<sup>11</sup> (2000) fizeram uma breve revisão sobre as reações bioquímicas e alguns aspectos biofísicos que ocorrem durante o processo de polimerização das resinas fotoativadas, incluindo vantagens e desvantagens comparativas com as resinas ativadas quimicamente. A polimerização de qualquer compósito fotopolimerizável recai na quantidade de radicais livres liberados, o que implica que um número de fótons deve estar disponível, fator que está diretamente relacionado com a intensidade de luz e o tempo de exposição. As vantagens dos materiais fotoativados incluem a possibilidade do operador completar a inserção e o contorno da restauração antes da

polimerização, além de estarem disponíveis numa ampla variedade de cores, inclusive específicas para esmalte e dentina.

Ainda em 2000, Stansbury<sup>28</sup> publicou um trabalho de revisão de literatura sobre o processo de fotopolimerização dos materiais odontológicos, descrevendo o mecanismo da canforoquinona / amina. A canforoquinona absorve luz com comprimento de onda de 468 nm e se transfere para um estado excitado tripleto. A canforoquinona excitada atrai uma molécula de amina terciária formando um complexo denominado Exciplex. A canforoquinona atrai, inicialmente, um elétron da amina terciária, gerando uma diferença de carga entre as duas moléculas. Em seguida, a canforoquinona abstrai um átomo de hidrogênio da amina, formando dois radicais livres, um proveniente da canforoquinona e outro da amina. O texto cita também novas alternativas de fotoiniciadores com o objetivo de obter uma maior eficiência, como o PPD, o Lucirin TPO e o BAPO, obtendo maiores valores de grau de conversão com menor exposição a luz.

Decker et al.<sup>9</sup> (2001) avaliaram a performance do óxido acilfosfínico (BAPO) como agente fotoiniciador. A sua eficiência foi verificada em diferentes tipos de resinas (não odontológicas) polimerizadas por luz ultravioleta. Foi utilizada espectroscopia no infravermelho em tempo real para monitorar o processo de cura de finas camadas de tinta acrílica expostas a radiação ultravioleta. Quando comparado a outros fotoiniciadores típicos, como o Lucirin TPO, o BAPO mostrou maior eficiência no que diz respeito a

taxa de polimerização e profundidade de cura, principalmente, devido a sua rápida fotólise.

Recentemente, fotoiniciadores indutores de radicais livres tem sido caracterizados como citotóxicos, tanto quanto os monômeros residuais. Motivados por esta afirmação, Moin-Jan et al.<sup>18</sup> (2001) realizaram um estudo para elucidar o comportamento de solubilização de fotoiniciadores do processo de polimerização e medir a relação entre a quantidade solubilizada de fotoiniciador e o grau de conversão de resinas fotopolimerizáveis. Além disso, os autores também determinaram uma proporção satisfatória de agente fotopolimerizador na base de monômeros. Uma base resinosa de UDMA/TEGDMA (proporção 1:1 em peso) foi ativada com dois tipos de agentes iniciadores: canforoquinona/ DMPT (1:1 em peso) e canforoquinona/ DMAEMA (1:1 em peso), em proporções que variaram de 0,3 a 0,9% p/p. Os corpos de prova foram polimerizados com luz halógena por 40 segundos, e foram armazenados em solução de metanol puro a 37° C por 24 horas. O extrato das amostras foi então analisado por cromatografia gasosa associada ao espectrômetro de massa para determinação da quantidade de agente fotoiniciador lixiviado. O grau de conversão das amostras foi medido por espectroscopia no infravermelho. Os autores concluíram que a quantidade de agente fotoiniciador liberado pelas amostras depende da concentração do mesmo e também do grau de conversão da matriz polimérica. Concluíram também, que quantidades muito pequenas ou muito grandes de agente fotoiniciador podem comprometer o grau de conversão, sendo os melhores

resultados obtidos com a concentração de 0,6% p/p para CQ/DMPT e 0,5% para CQ/DMAEMA.

Espera-se que os sistemas desenvolvidos para confecção de restaurações indiretas tenham propriedades mecânicas superiores às resinas para uso direto. César et al.<sup>5</sup> (2001) avaliaram a influência da cor e do tempo de armazenamento em água sobre a resistência flexural, módulo flexural e dureza de 4 sistemas de compósitos para uso indireto (Art-Glass – Heraeus Kulzer; Belleglass – Belle de st.; Sculpture – Jereric Pentron e Targis – Ivoclar), comparando os resultados a um compósito para uso direto (Z100 – 3M). Foram confeccionados 10 corpos de prova na cor Incisal e 10 na cor Dentina de cada material, e que foram fraturados no teste de dobramento em 3 pontos. Depois do teste foi medida a dureza Knoop em 3 corpos de prova de cada grupo. Os teste foram realizados após 24 horas da confecção dos corpos de prova e após 30 dias de armazenamento em água a 37° C. Os valores de resistência flexural foram avaliados pela distribuição de Weibull. Já o módulo flexural e a dureza Knoop foram avaliados pelos testes de ANOVA e Tukey. A resina composta Z-100 apresentou valores de resistência flexural similares aos cerômeros Art Glass, Targis e Sculpture. O Belleglass apresentou os maiores valores de resistência flexural. A resina Z-100 apresentou os maiores valores de módulo flexural e o Targis o menor. O Sculpture foi o único material que demonstrou diferenças na resistência flexural em função da cor, obtendo os valores de 149,8 Mpa para a cor Incisal e 200 Mpa para a cor Dentina, ambos após 24 horas, e 148,7 Mpa e 177,9 Mpa para as cores Incisal e Dentina,

respectivamente, após 30 dias. O módulo flexural e a dureza Knoop da cor Dentina do Sculpture foram maiores que os valores encontrados para a cor Incisal após 30 dias. O Belleglass também demonstrou diferença significativa no módulo flexural em relação a cor após 24 horas (11,1 Gpa para Dentina e 9,6 Gpa para Incisal). O efeito do armazenamento em água foi mais evidente na dureza das resinas, uma vez que ela diminuiu em todos os grupos após 30 dias de armazenamento. A água não afetou o módulo flexural em nenhum dos grupos. Em geral, os compósitos para uso indireto não mostram propriedades mecânicas superiores ao compósito para uso direto testado. Em relação a cor, as amostras de resina Incisal mostraram menores valores de dureza, resistência flexural e módulo flexural após 30 dias de armazenamento em água.

Martins et al.<sup>15</sup> (2002) avaliaram a influência da intensidade da luz e da cor de uma resina composta no grau de dureza Knoop. Corpos-de-prova foram confeccionados utilizando-se matrizes de poliéster envoltas por um anel de cobre, contendo uma cavidade padronizada de 6 mm de diâmetro por 2 mm de espessura. Essas cavidades foram preenchidas com a resina Fill Magic (Vigodent) nas cores A3, B3, C3, D3 e I, fotopolimerizadas através de um fotopolimerizador Elipar, calibrado para produzir 3 intensidades de luz diferentes: 450 mW/cm<sup>2</sup>, 800 mW/cm<sup>2</sup> e uma intensidade de luz crescente de 100 a 800 mW/cm<sup>2</sup>. Foram confeccionados 90 corpos-de-prova e fotopolimerizados por 40s. As amostras foram armazenadas em tubos de ensaio com água destilada a 37 ± 1°C. Após esse período, foram realizados os testes de dureza Knoop nas regiões da superfície e do fundo. Os resultados

mostraram que houve diferença estatística em relação a intensidade de luz. Apesar de, estatisticamente, não haver diferença no grau de dureza da resina composta segundo a cor, observou-se que as cores C3 e D3, cujos valores foram de 49,79 e 51,36 kp/mm<sup>2</sup>, respectivamente, apresentaram em média valores de microdureza menores que os demais. Observou-se ainda que a cor A3 mostrou numericamente maior grau de dureza Knoop (54,48 kp/mm<sup>2</sup>), ficando as cores Incisal (52,53 kp/mm<sup>2</sup>) e B3 (51,41 kp/mm<sup>2</sup>) em posições intermediárias. Os autores concluíram que a cor do compósito não influencia a dureza Knoop e que a intensidade progressiva promoveu os melhores resultados de dureza Knoop.

Mills et al.<sup>17</sup> (2002) compararam duas unidades fotopolimerizadoras experimentais à base de LED de alta potência com uma unidade LED vendida comercialmente (LuxOMax – Akeda Dental), e também com uma fonte de luz halógena (Spectrum – Dentsply). Foram estudadas a dureza Barcol em diferentes profundidades e a resistência à compressão de corpos de prova confeccionados com resina composta Spectrum TPH (Dentsply), nas cores A2 e A4. Os protótipos a base de LED de alta potência, chamadas LED LCU1 e LED LCU2, com 561mW/cm<sup>2</sup> e 831 mW/cm<sup>2</sup>, respectivamente, obtiveram resultados de dureza satisfatórios e similares ao aparelho de luz halógena, com 532 mW/cm<sup>2</sup>. Os grupos polimerizados com a unidade LuxOMax (122 mW/cm<sup>2</sup>) tiveram rápida diminuição da dureza Barcol, na medida em que aumentavam a profundidade de polimerização e diminuía o tempo de exposição. Para a resistência a compressão, as unidades

de LED de alta potência e a unidade de luz halógena formaram um grupo com resultados homogêneos, enquanto a unidade de LED LuxOMax se manteve com resultados estatisticamente inferiores. Segundo os autores, as unidades fotopolimerizadoras a base de LED podem alcançar o nível de performance das unidades com lâmpada halógena. Entretanto, as primeiras unidades comerciais com LED possuem baixa potência, e que mais testes devem ser realizados para testar totalmente a viabilidade dos aparelhos de alta potência.

Nas resinas fotoativadas a reação de polimerização é mais rápida que nas resinas de presa química. Porém, é preferível uma velocidade menor de polimerização para que as tensões geradas possam ser aliviadas e reduzir os gaps formados na interface das restaurações. Uma polimerização lenta pode ser conseguida com o uso de técnicas de soft-start ou pulso tardio, onde o compósito recebe luz de maneira gradual, sem alterar seu grau final de conversão. No entanto, a velocidade de polimerização também está fortemente associada à composição do material. Asmussen e Peutzfeldt<sup>2</sup> (2002) investigaram a taxa de polimerização em relação à composição de resinas compostas experimentais. Os monômeros utilizados na resina experimental era uma mistura de BisGMA, TEGDMA e, em alguns grupos, HEMA. As resinas continham vários tipos e quantidades de iniciadores, co-iniciadores e inibidores, além da adição de partículas inorgânicas silanizadas na proporção de 74% em peso. Foi medida a contração de polimerização em intervalos de tempo até o total de 120 segundos. Em comparação a canforoquinona, os iniciadores PPD e Benzil reduziram a velocidade de polimerização, sem alterar

a contração de polimerização final em 120 segundos. A amina terciária CEMA (N,N-cianoetil metilanilina) foi tão eficiente quanto a DMABEE (N,N-dimetil-p-aminobenzoico ácido etil éster), enquanto a amina terciária DMPT (N,N-dietanol-p-toluidina) se mostrou menos eficiente. Uma alta quantidade de inibidor MHQ (metoxihidroquinona) reduziu a taxa inicial de polimerização, sem alterar a contração final. A taxa de polimerização também aumentou com a adição de HEMA e TEGDMA. Ao final, os autores mostraram que a composição influencia de maneira significativa na velocidade e na contração de polimerização dos compósitos.

Saad <sup>24</sup> (2002), em sua Tese de Livre Docência, avaliou a microdureza superficial de sete resinas compostas microhíbridas: GI – Filtek Z-250, cor Incisal; GII – Filtek Z-250, cor A3 (3M); GIII – Tetric Ceram, cor A3; GIV - Tetric Ceram HB, cor A3; GV – Filtek P-60, cor A3, GVI - Vitalescence, cor A3; GVII – Vitalescence, cor PF, de acordo com sua viscosidade e cor. Cinco corpos de prova foram realizados para cada resina composta. Os mesmos foram fotopolimerizados por 40s através de uma fonte de luz halógena. As superfícies de topo e base de cada corpo de prova foram divididas em 4 quadrantes e o teste de microdureza Vickers foi realizado com 3 impressões em cada quadrante. Os resultados foram analisados pelo teste de Tukey, e demonstraram que houve diferença significativa na microdureza em função das cores das resinas testadas. As resinas Filtek Z-250 e Vitalescence com maior saturação de cor (A3) apresentaram valores de microdureza superiores às suas correspondentes de cores mais claras (Incisal e PF,

respectivamente). O autor especulou que o resultado possa ser atribuído à maior quantidade de fotoiniciador canforoquinona presente nas cores mais escuras.

As propriedades de uma resina composta estão diretamente ligadas à produção de radicais livres primários nos estágios iniciais da sua fotopolimerização. Teshima et al.<sup>31</sup> (2003) utilizaram a técnica de espectroscopia ESR (Ressonância do elétron Spin) para mensurar a quantidade de radicais livres formados durante a polimerização de resinas compostas utilizando fotoiniciadores à base de canforoquinona/ DMPT e canforoquinona/ DMAEMA, variando a proporção entre CQ e amina entre 1:1 e 1:50. Os autores utilizaram também, três aparelhos fotopolimerizadores, sendo dois a base de luz halógena e um a base de LED. Os aparelhos de luz halógena atingiram o pico de produção de radicais primários em um menor tempo de irradiação. Por outro lado, o aparelho a base de LED conseguiu produzir mais radicais livres por unidade de energia emitida ( $J/cm^2$ ), uma vez que esta fonte de luz se mostra mais eficiente. Nas amostras contendo canforoquinona e DMPT, o aumento na concentração de amina de 1:1 até 1:10 reduziu o tempo de irradiação para obtenção dos picos de produção de radicais livres. Já nas concentrações de 1:20 e 1:50, ocorreu um aumento nesse tempo. Nas amostras de canforoquinona e DMAEMA ocorreu uma diminuição progressiva do tempo de irradiação com o aumento na concentração de amina.

As recentes tendências na tecnologia das unidades fotopolimerizadoras incluem a substituição das lâmpadas halógenas por diodos

emissores de luz (Light Emitting Diodes, ou LEDs). Uhl et al.<sup>32</sup> (2003) estudaram a influência do tempo sobre a dureza Knoop e a profundidade de polimerização de resinas compostas polimerizadas com uma unidade de luz halógena (Trilight – 3M ESPE) e duas unidades de LED (Freelight – 3M ESPE e um protótipo, chamado LED 63). A unidade de luz halógena foi utilizada no modo soft-start (aumento gradual na intensidade luminosa) e no modo standart (intensidade de luz constante). Quatro marcas comerciais de resinas compostas foram utilizadas, duas contendo apenas canforoquinona como agente sensibilizante (Z-100 – 3M e Spectrum TPH – Dentsply) e duas contendo outros tipos de co-iniciadores (Definite – Degussa e Solitaire 2 – Heraeus Kulzer). A profundidade de polimerização obtida com a unidade de luz halógena Trilight, no modo standart ( $660 \text{ mW/cm}^2$ ), foi significativamente maior que a obtida com as unidades a base de LED em todos os compósitos testados. A unidade protótipo LED63 ( $638 \text{ mW/cm}^2$ ) obteve profundidades de polimerização estatisticamente maiores que a unidade LED Freelight ( $270 \text{ mW/cm}^2$ ), independente do tempo de irradiação e do material testado. Não houve diferença significativa na dureza Knoop das superfícies até 2mm de profundidade entre as unidades LED63 e Trilight para as resinas Z-100 e Spectrum TPH. No entanto, nas resinas Definite e Solitaire 2, que possuem outros co-iniciadores além da canforoquinona, a dureza Knoop das superfícies de topo e a base foram significativamente inferiores quando foram utilizadas unidades a base de LEDs, em comparação à luz halógena. Ao final, os autores concluíram que unidades a base de LED devem ser utilizadas com cautela em

resinas compostas, que possuem agentes fotossensibilizantes com espectro de absorção diferente da canforoquinona.

Corrêa <sup>7</sup> (2003), em sua tese de Doutorado, avaliou o grau de conversão de uma resina fotopolimerizável experimental, contendo Bis-GMA, Bis-EMA, UDMA e TEGDMA. Os fotoiniciadores incorporados à resina foram: I) Lucirin TPO + canforoquinona/ amina; II) PPD + canforoquinona/ amina; III) BAPO + canforoquinona/ amina; IV) Canforoquinona/ amina; V) Lucirin TPO; VI) PPD; VII) BAPO. Como fontes de luz, o autor utilizou uma unidade de luz halógena (Optilux 401), uma unidade de LED de primeira geração (Ultra Blue I) e uma unidade de LED de segunda geração (Ultra Blue IS). Foram utilizados três corpos de prova para cada condição experimental (n= 63), sendo o grau de conversão obtido por meio da espectroscopia FT-Raman, na comparação da altura dos sinais relativos à ligação C=C aromática (1609 cm<sup>-1</sup>) e alifática (1639 cm<sup>-1</sup>), antes e após a fotoativação. Os resultados permitiram concluir que tanto no grupo das resinas com canforoquinona quanto no grupo das resinas sem canforoquinona, os maiores valores ocorreram nas resinas com BAPO, fotoativadas pelo aparelho optilux 401 ou Ultra Blue IS. O aparelho Ultra-Blue I mostrou-se ineficaz para a conversão de resinas contendo apenas Lucirin TPO ou PPD, porém apresentou resultados similares na conversão das resinas com canforoquinona.

Michelsen et al. <sup>16</sup> (2003) identificaram os eluatos orgânicos de amostras polimerizadas de duas resinas compostas, um compômero e um cimento de ionômero de vidro reforçado com resina. As amostras foram

imersas em etanol ou solução de Ringer, e as substâncias orgânicas lixiviadas foram analisadas por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (GC-MS). A identificação das amostras foi comprovada, comparando-se os resultados obtidos com as leituras de substâncias puras, utilizadas como padrão. As substâncias encontradas foram monômeros, co-monômeros, iniciadores, estabilizadores, produtos de decomposição e contaminantes. No total, trinta e duas substâncias foram identificadas, e destas, 17 foram confirmadas pela comparação com substâncias puras de referência. Na solução de Ringer foram identificados 13 eluatos na Tetric Ceram, 10 na Z-250, 21 no Dyract e 6 no Fuji II LC. Em todas as amostras avaliadas foram encontrados HEMA (hidroxi-etil-metacrilato), HC (endo-hidroxiépicanforo) e Canforoquinona. Já na solução de etanol foram identificados 12 eluatos para Tetric Ceram, 18 para Z-250, 19 para o Dyract e 10 para o Fuji II LC.

Palacio e Zavaglia<sup>19</sup> (2003) utilizaram o estudo da cinética de polimerização e testes mecânicos para otimizar a composição monomérica em uma resina composta experimental. Os autores utilizaram como base monomérica diferentes proporções de Bis-GMA e TEGDMA. Para o sistema fotoiniciador, foi utilizado como agente redutor a amina terciária N,N dimetil-aminoetil metacrilato (DMAEMA), e agentes fotossensibilizantes canforoquinona e PPD, nas concentrações de 0,5%, 1% e 1,5% em peso. A relação entre agente fotossensibilizante e amina terciária foi de 1:1 em peso. Como agente de carga foi utilizado SiO<sub>2</sub> na proporção de 70% em peso. Foram realizados testes de grau de conversão, resistência flexural, módulo flexural,

resistência a tração, módulo de elasticidade e profundidade de polimerização. A análise do grau de conversão mostrou que as amostras contendo PPD foram mais efetivas, atingindo cerca de 70% de conversão, enquanto as amostras com canforoquinona apresentaram cerca de 50% de conversão. Os testes mecânicos também comprovaram a maior efetividade do PPD. As amostras com maior concentração de canforoquinona/ amina apresentaram resultados similares às amostras com menor concentração de PPD/ amina. Outra diferença encontrada foi referente à quantidade de fotoiniciador presente. As amostras contendo canforoquinona apresentaram variações significantes nas propriedades mecânicas em diferentes concentrações do fotoiniciador. Já nas amostras com PPD, apenas o grupo contendo 0,5% em peso de PPD/ amina apresentou resultados inferiores. Ao final, os autores selecionaram o agente fotoiniciador PPD/ amina, na concentração de 1,5% em peso, como o melhor nos testes realizados. Concluíram também, que as reações de fotopolimerização são processos complexos onde a viscosidade do material e a concentração de radicais livres formada são parâmetros fundamentais.

## **Proposição:**

Identificar e quantificar a canforoquinona presente nas cores de corpo e incisal de resinas compostas comercialmente disponíveis.

Comparar o teor de canforoquinona entre diferentes cores de mesma marca comercial.

## MATERIAL E MÉTODO:

Para este estudo, foram escolhidas as resinas compostas listadas no Quadro 1. Foram utilizadas sempre duas cores de cada marca comercial, sendo uma cor translúcida e uma cor A3, com exceção da resina Pyramid Enamel, que não é fabricada na cor A3, sendo utilizada a cor A1.

**Quadro 1:** Resinas compostas utilizadas.

GRUPO	MATERIAL	COR	FABRICANTE	LOTE
TCT	Tetric Ceram	T	Vivadent	F50758
TCA3	Tetric Ceram	A3	Vivadent	F60099
FZI	Filtek Z-250	I	3M-ESPE	3F6
FZA3	Filtek Z-250	A3	3M-ESPE	3KL
PET	Pyramid Enamel	Translucent	Bisco	0400002491
PEA1	Pyramid Enamel	A1	Bisco	0300009750
FSGT	Filtek Supreme	GT	3M-ESPE	4AL
FSA3	Filtek Supreme	A3E	3M-ESPE	3AM

Para a extração da parte orgânica das resinas, foram pesados 500 mg de cada material, utilizando uma balança analítica (Ohaus - Explorer) e inseridos em eppendorfs com capacidade para 1250  $\mu$ l (Figura 1). Em cada eppendorf, foi adicionado 1000  $\mu$ l de metanol grau HPLC (Figura 2) e levado ao aparelho de ultra-som (Transsonic 570) por 10 minutos para favorecer a extração (Figura 3).



FIGURA 1 – Eppendorf contendo a resina composta.



FIGURA 2 – Adição de 1000  $\mu$ l de metanol.

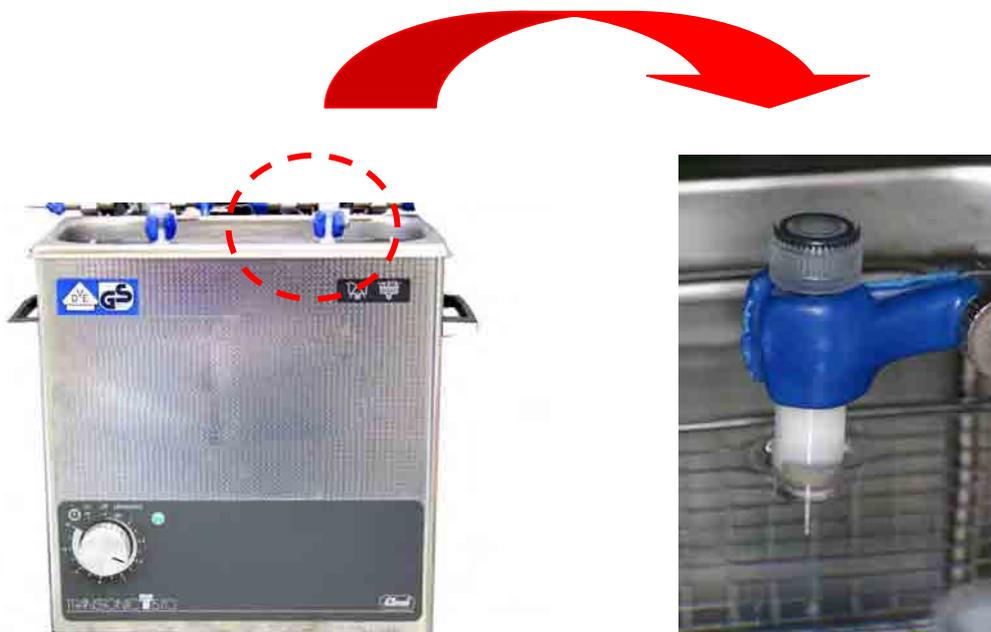


FIGURA 3 – Eppendorf em ultra-som para favorecer o processo de extração.

Em seguida, os eppendorfs foram centrifugados em uma micro centrífuga (mod. 243 – FANEM) (Figura 4) a uma velocidade de 13000 RPM por 200 segundos para aumentar a eficiência de sedimentação da parte sólida (Figura 5). Foi pipetado, de cada eppendorf, 800  $\mu$ l da porção sobrenadante (para evitar que a solução, quando injetada no cromatógrafo gasoso, pudesse apresentar alguma partícula sólida) e transferido para vials individuais, devidamente identificados (Figura 6).



FIGURA 4 - Micro centrífuga utilizada.



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



FIGURA 6 – Vial contendo a solução sobrenadante.

Os vials permaneceram destampados e ao abrigo da luz, sendo armazenados em estufa a 35° C por 72 horas para completa eliminação do metanol. Foram realizadas seis extrações para cada grupo testado (n=6), totalizando 48 amostras a serem analisadas.

No momento da análise, foi feita a re-suspensão pela adição de 500µl de metanol em cada vial e as amostras foram injetadas no aparelho de cromatografia gasosa (GC-17A - SHIMADZU) acoplado ao espectrômetro de massa (QP5050 – SHIMADZU) (Figura 7). Para o teste, foi utilizada uma coluna SPB-5 e uma rampa de temperatura de 40 a 280° C em 40 minutos. A cromatografia gasosa é um método analítico onde a amostra é vaporizada e introduzida em um fluxo transportado por gás, que é então entregue a colunas cromatográficas que separam seus constituintes. Cada composto possui características intrínsecas como o seu tempo de retenção, e são detectados uma a uma em uma seqüência temporal à medida que emergem na coluna. As respostas da célula de detecção são gravadas em um gráfico, chamado cromatograma, onde os componentes são identificados tanto qualitativo, quanto quantitativamente<sup>14</sup>. Por se tratar de uma técnica de excelente resolução

é possível a análise de dezenas de substâncias de uma mesma amostra.



FIGURA 7 – Cromatógrafo Shimadzu GC-17A acoplado ao espectrômetro de massa QP5050.

O cromatógrafo gasoso realizou a separação dos componentes da mistura, fornecendo o resultado na forma de um registro gráfico, chamado cromatograma (Figura 8). Pelo cromatograma obtivemos dois importantes parâmetros de informação:

a) O tempo de retenção (tempo decorrido desde o momento da injeção da amostra até que se tenha obtido o máximo do pico). Este tempo de retenção é característico da substância analisada, da velocidade do fluxo de gás

e da temperatura utilizada. A mesma substância, na mesma coluna, em idênticas condições terá sempre o mesmo tempo de retenção. Este fato permitiu a utilização dos tempos de retenção para a identificação das substâncias já que, em condições estritamente controladas, são reprodutíveis;

b) A área do pico: Que permitiu determinar a concentração de cada componente separado na coluna. A área de um pico deve ser proporcional à sua concentração (duplicando-se a concentração devemos obter o dobro da área).

O espectrômetro de massas fornece, além da massa molecular de cada substância eluída através da coluna, também as principais fragmentações, provocadas pela ionização dessa substância quando a mesma atravessa a fonte de ionização do espectrômetro de massas (em nossa análise a fonte utilizada foi a de Impacto Eletrônico).

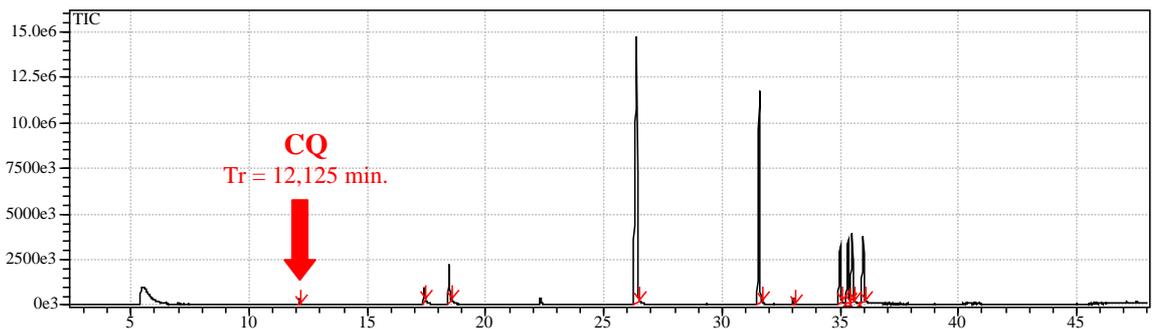


FIGURA 8 – Exemplo de cromatograma: Área dos picos x tempo de retenção

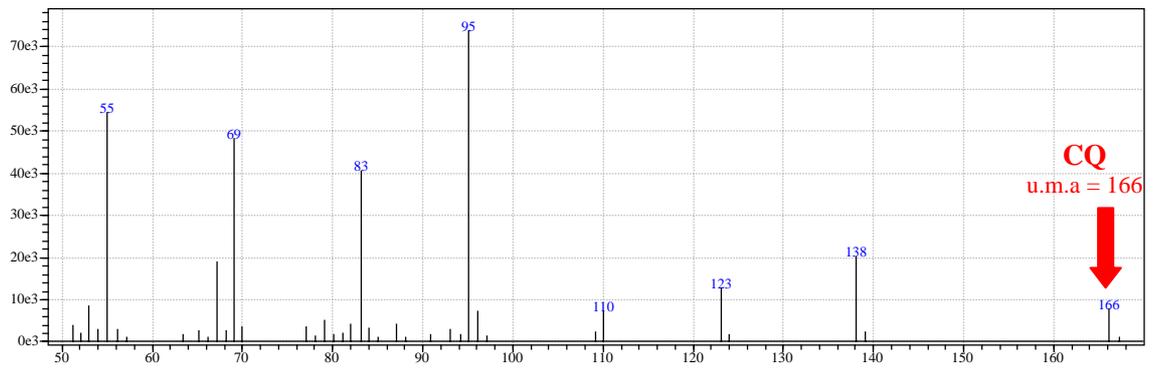


FIGURA 9 – Exemplo de Espectro de massa para  $Tr = 12,125$  min.

**QUANTIFICAÇÃO:**

Para a confirmação do tempo de retenção e obtenção do espectro de massa da canforoquinona, foi adquirida uma amostra pura (chamada de padrão), contendo alto grau de pureza e nenhuma purificação adicional, conforme listado no Quadro 02.

**QUADRO 02** – Padrão utilizado no processo de quantificação.

<b>SUBSTÂNCIA</b>	<b>FABRICANTE</b>	<b>LOTE</b>
Canforoquinona 97%	Sigma Aldrich	5 12442-513

Para o processo de quantificação, foi necessário construir uma curva de calibração para a canforoquinona. Uma curva de calibração é construída com a injeção mínima de três soluções da substância de interesse (chamadas de soluções-padrão) com concentrações diferentes e exatamente conhecidas. Uma vez que a resposta (área do pico) é proporcional à concentração da solução, injetando-se a solução e obtendo-se a área para cada concentração da solução-padrão foi possível a construção de um gráfico (área x concentração). A concentração da canforoquinona na solução a ser quantificada foi obtida pela interpolação da área do pico da substância desejada obtida na injeção da resina (cujas concentrações eram exatamente conhecidas) na curva de calibração anteriormente obtida para essa substância.

Para a preparação das soluções-padrão foi efetuado o seguinte procedimento:

Em uma balança analítica foi pesado um béquer com 10 mg de CQ, dissolvida com 1 ml de metanol. A solução foi transferida para um balão volumétrico (vidraria de precisão utilizada em um laboratório químico para a preparação de uma solução com um volume final exatamente conhecido) de 5 ml e seu volume foi completado com metanol, grau HPLC, até o menisco, obtendo-se uma concentração de 2000 ppm (Figura 10).

Utilizando uma pipeta automática, foi retirado 1 ml desta solução e transferido para outro balão volumétrico de 100 ml, e o volume restante completado com metanol. Esse processo representa o que chamamos de diluição de uma solução. Com este procedimento, obteve-se uma solução com concentração de 20 ppm. Este passo foi repetido por nove vezes, porém utilizando balões volumétricos de 2,0 ml, até se obter concentrações de 1,25 ppm; 0,625 ppm; 0,3125 ppm; 0,156 ppm; 0,078 ppm e 0,039 ppm, conforme ilustrado na Figura 11. Para uma melhor precisão, todo o processo foi realizado em ambiente com temperatura controlada a 20°C.

De cada balão volumétrico foi retirada uma alíquota de 1000 µl e transferida para vials, para posterior injeção em GC-MS sob as mesmas condições de análise descritas anteriormente para as amostras.

Analisando os dados obtidos (área do pico em questão em cada concentração de solução injetada) foi montado a curva de calibração para essa substância.



FIGURA 10 – Balão volumétrico de 5 ml contendo solução com 2000 ppm de CQ.



FIGURA 11 – Balões volumétricos de 2,0 ml contendo diferentes diluições da solução padrão.

Para a determinação do teor de canforoquinona nas resinas comerciais foi realizado o seguinte procedimento:

a) A reta gerada no gráfico da curva de calibração pode ser definida por uma equação do primeiro grau, definida por  $y = ax + b$ , onde  $y$  representa a área dos picos e  $x$  a concentração em ppm. Pelos resultados encontrados após a injeção das soluções-padrão podemos encontrar os valores de  $a$  e  $b$ , obtendo a equação da reta específica da canforoquinona.

b) Pela injeção das amostras de resina composta obtivemos os valores referentes às áreas dos picos da canforoquinona ( $y$ ). Substituindo estes valores na equação da reta encontramos as concentrações em ppm de canforoquinona em cada grupo estudado.

c) Por regra de três, e considerando a massa inicial de 500 mg de resina composta, calculamos a porcentagem p/p de canforoquinona na amostra avaliada. Deve ser feita uma segunda regra de três, pois o valor encontrado representa 80% da amostra inicial, uma vez que foram pipetados apenas 800 $\mu$ l do total de metanol utilizado para diluir a resina composta.

5000 ppm	-	100%
X	-	Y%

**Onde:**

X = valor encontrado pela equação da reta (ppm)

Y = Concentração (% p/p)

**Onde:**

Y	-	80%
Z	-	100%

Y = Concentração (% p/p) encontrado na  
fórmula anterior

Z = Concentração final (% p/p)

Os valores de Z correspondem ao percentual p/p de canforoquinona presente em cada amostra avaliada.

**ANÁLISE ESTATÍSTICA:**

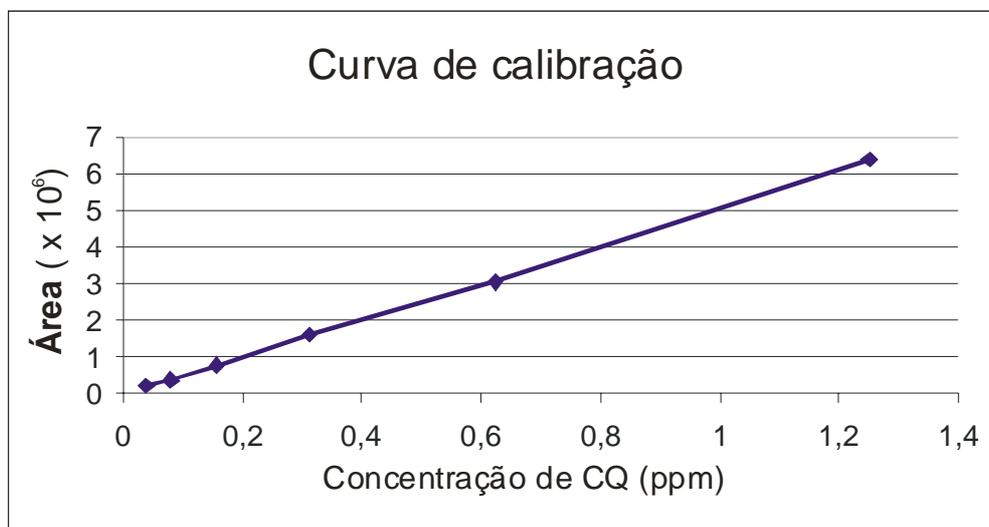
Como o objetivo do trabalho foi comparar a quantidade de canforoquinona apenas entre as cores de uma mesma marca, os resultados foram analisados pelo teste de T-Student, significativo ao nível de 5%. Este teste comparou apenas os grupos de mesma marca comercial, não sendo realizado, portanto, nenhuma comparação estatística entre marcas comerciais diferentes.

Após a injeção dos padrões de canforoquinona no aparelho de GC-MS, foram obtidos as áreas listadas na Tabela 1.

**Tabela 1:** Áreas obtidas após injeção dos padrões de CQ.

CONCENTRAÇÃO (PPM)	ÁREA NO CROMATOGRAMA
1,250	6388139
0,625	3041970
0,312	1601037
0,156	780993
0,078	373681
0,039	196674

Com estes resultados, foi traçado o Gráfico 1:



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

Através da união dos pontos no gráfico obteve-se uma reta, cuja equação é:  $y = 5,09 \times 10^6 x - 18793$ , onde  $y$  = área do pico e  $x$  = concentração

(em ppm). Com esta equação foi possível converter os resultados obtidos no cromatograma em concentração (ppm).

As médias dos resultados das injeções das amostras de resina composta estão listadas na Tabela 2.

**Tabela 2:** Valores das médias das áreas referentes à CQ nos grupos testados.

<b>GRUPO</b>	<b>MÉDIAS DAS ÁREAS</b>
<b>TCT</b>	18927140
<b>TCA3</b>	17837480
<b>FZI</b>	5648940
<b>FZA3</b>	11132000
<b>PET</b>	0
<b>PEA1</b>	10327570
<b>FSGT</b>	16833240
<b>FSA3</b>	12209400

Substituindo os valores das áreas encontradas no cromatograma (y) na equação da reta da curva de calibração, encontramos a concentração de CQ em cada grupo, dada em ppm, conforme a Tabela 3.

**Tabela 3:** Concentração de CQ (ppm) encontrada em cada amostra avaliada.

n	TCT	TCA3	FZI	FZA3	PET	PEA1	FSGT	FSA3
1	3.71	3.49	1.1	2.18	0	2.02	3.3	2.39
2	3.69	3.5	1.11	2.15	0	1.99	3.29	2.37
3	3.73	3.51	1.07	2.25	0	1.97	3.32	2.34
4	3.7	3.48	1.06	2.16	0	2.02	3.24	2.4
5	3.71	3.48	1.15	2.2	0	2.07	3.26	2.42
6	3.7	3.45	1.1	2.14	0	2.02	3.38	2.43
media	3.71	3.49	1.10	2.18	0.00	2.02	3.30	2.39
desvio pa	0.013663	0.020736	0.031885	0.040497	0	0.033912	0.04916	0.033116
variancia	0.000187	0.00043	0.001017	0.00164	0	0.00115	0.002417	0.001097

n	TCT	TCA3	FZI	FZA3	PET	PEA1	FSGT	FSA3
<b>1</b>	3.71	3.49	1.1	2.18	0	2.02	3.3	2.39
<b>2</b>	3.69	3.5	1.11	2.15	0	1.99	3.29	2.37
<b>3</b>	3.73	3.51	1.07	2.25	0	1.97	3.32	2.34
<b>4</b>	3.7	3.48	1.06	2.16	0	2.02	3.24	2.4
<b>5</b>	3.71	3.48	1.15	2.2	0	2.07	3.26	2.42
<b>6</b>	3.7	3.45	1.1	2.14	0	2.02	3.38	2.43
<b>media</b>	<b>3.71</b>	<b>3.49</b>	<b>1.10</b>	<b>2.18</b>	<b>0.00</b>	<b>2.02</b>	<b>3.30</b>	<b>2.39</b>
<b>desvio pa</b>	0.013663	0.020736	0.031885	0.040497	0	0.033912	0.04916	0.033116
<b>variancia</b>	0.000187	0.00043	0.001017	0.00164	0	0.00115	0.002417	0.001097

**Tabela 4:** Valores de t encontrados segundo os grupos comparados.

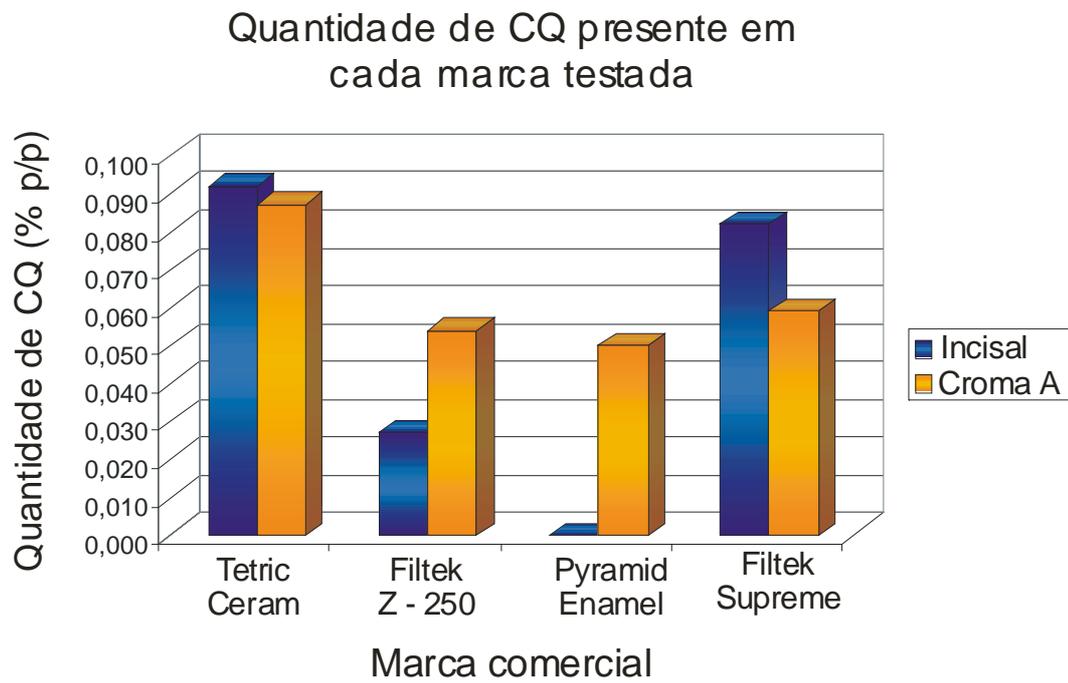
Grupos Comparados	Valor t encontrado	Significância
TCT X TCA3	1049.12	*
FZI X FZA3	1253.49	*
PET X PEA1	3917.98	*
FSGT X FSA3	763.93	*

$P = 0,05$  e 10 graus de liberdade. Valor crítico = 2,23

Tendo as concentrações em ppm, realizamos a conversão para saber a quantidade de CQ (% p/p) presente nos grupos avaliados, considerando uma massa inicial de 500mg de cada amostra, e que foi utilizado 80% da solução inicial. Os resultados estão descritos na Tabela 5.

**Tabela 5:** Quantidade de Canforoquinona presente em cada grupo (% p/p).

<b>GRUPO</b>	<b>QUANTIDADE DE CQ (P/P)</b>
TCT	0,092%
TCA3	0,087%
FZI	0,027%
FZA3	0,054%
PET	0,000%
PEA1	0,050%
FSGT	0,082%
FSA3	0,059%



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

## Discussão

Os processos de fotoativação não são uma exclusividade da Odontologia. Nos últimos 25 anos, a tecnologia das ciências de cura por radiação tem ganhado mais atenção com pesquisas pelas principais indústrias de desenvolvimento, sendo agora, um campo de central importância na ciência e tecnologia dos polímeros. As suas aplicações incluem, além da Odontologia, o desenvolvimento de tintas para papel, madeira, metal e para a ciência de imagem e impressão. São inerentes a essas tecnologias o uso de sistemas fotoativadores capazes de absorver luz visível ou ultravioleta, empregando-a para conversão de monômeros ou pré- polímeros em uma rede polimérica<sup>1</sup>.

Através dos anos, diversos tipos de monômeros ou pré-polímeros curados por luz ultravioleta ou visível foram desenvolvidos. O objetivo principal é produzir uma molécula que contenha insaturações capazes de reagir com outra molécula insaturada, quando expostas à luz para produzir um filme sólido e coerente<sup>1,9</sup>.

O fotoiniciador é uma molécula que pode absorver luz e, direta ou indiretamente, gerar radicais livres que iniciam o processo de polimerização<sup>28</sup>. As propriedades fotofísicas e fotoquímicas de um fotoiniciador são extremamente importantes para o controle do processo, e um fotoiniciador deve, idealmente, ter as seguintes características<sup>1</sup>:

- 1- Alta absorção do espectro de ativação, que é dependente da aplicação e da fonte de luz utilizada.
- 2- Alto rendimento quantum para formação de radicais livres.

- 3- Adequada solubilidade no sistema resinoso utilizado.
- 4- Alta sensibilidade de armazenamento.
- 5- Não deve possuir odor e não provocar amarelamento do polímero.
- 6- Não ser tóxico.
- 7- Ser barato e de fácil manuseio.

Existem duas categorias básicas de fotoiniciadores que atingem estes requisitos, os fotoiniciadores Tipo I, que absorvem a luz e geram radicais livres por fragmentação de sua molécula; e os fotoiniciadores Tipo II, que após a absorção de luz interagem com uma segunda substância, doadora de hidrogênio, para que os radicais sejam gerados. Nesse caso, a substância que absorve luz é chamada de fotossensibilizador, e a doadora de hidrogênio é chamada de co-iniciadora <sup>1, 7, 28</sup>.

Qualquer substância ou molécula que absorve luz visível aparece colorida, quando a luz branca é transmitida por ela ou refletida a partir dela. A molécula absorve certos comprimentos de onda da luz branca e nossos olhos detectam os comprimentos de onda que foram refletidos. A parte da molécula responsável pela absorção de luz é chamada de cromóforo, sendo a cor observada chamada de complementar da cor absorvida. O Quadro 3 mostra a relação entre a cor absorvida e a observada, dentro do espectro de luz visível.

**Quadro 3** – Cor absorvida e cor observada referentes a cada comprimento de onda.

$\lambda$ max(nm)	Cor absorvida	Cor Observada
380 – 420	Violeta	Verde – amarelo
420 – 440	Violeta – azul	Amarelo
440 – 470	Azul	Amarelo – laranja
470 – 500	Azul – verde	Vermelho
500 – 520	Verde	Roxo
520 – 550	Amarelo – verde	Violeta
550 – 580	Amarelo	Violeta – azul
580 – 620	Laranja	Azul
620 – 680	Vermelho	Azul – verde
680 - 780	Roxo	Verde

O espectro de absorção do cromóforo é, obviamente, uma das mais importantes propriedades do fotoiniciador que, em troca, irá depender da natureza da fonte de luz utilizada para fotopolimerização<sup>1</sup>. Quanto menor o comprimento de onda da luz, maior a sua energia. Isto faz com que a região do ultravioleta e azul sejam as mais indicadas para a ativação de fotoiniciadores.

Para que um fotoiniciador absorva a luz azul ele deve ser, necessariamente amarelo ou laranja, o que pode interferir na cor final do polímero. Para não alterar a cor do material, o fotoiniciador deve ser, idealmente, incolor. No entanto, para que isto seja possível, ele terá melhor absorção de luz fora da área visível do espectro, na região do ultravioleta.

O fotoiniciador mais utilizado nos polímeros odontológicos é a canforoquinona<sup>1,16,18,20,25,28,29,30,31</sup>. A canforoquinona é uma  $\alpha$  di-cetona que

possui grupamento di-carbônico conjugado e que possui boa absorção na região visível do espectro, com pico no comprimento de onda de 470 nm<sup>7</sup>. A canforoquinona pode sofrer fotólise da sua ligação C-C, separando os grupos carbonil e formando dois radicais carbonila. Contudo, a sua estrutura em “gaiola” dificulta a saída destes radicais, que por estarem conectados estruturalmente, tem alta probabilidade de se combinarem<sup>29,30</sup> (Figura 12). Por se tratar de um fotoiniciador do Tipo II, a canforoquinona atua melhor como fotossensibilizante, necessitando de um co-iniciador para maior eficiência na produção de radicais livres. Para esta finalidade, são adicionadas aminas terciárias, que funcionam como agentes redutores ou doadores de hidrogênio.

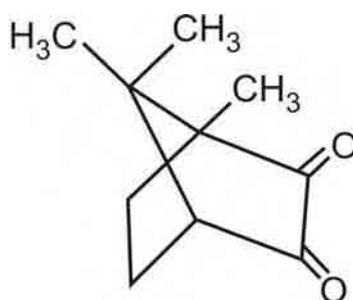


FIGURA 12 – Fórmula estrutural da canforoquinona

Ao ser irradiada por uma fonte de luz apropriada, a canforoquinona absorve os comprimentos de onda próximos a 470 nm e faz a transição  $n-\pi^*$  do grupo dicarbonil, transferindo-se para um estado excitado tripleto, com tempo de meia vida de apenas 0,05 ms. A canforoquinona excitada atrai as moléculas de amina terciária e a transferência de um elétron da amina para a canforoquinona forma um complexo denominado “Exciplex”,

com fortes características de transferência de carga <sup>28,29,31,34</sup> (Figura 13). No Exciplex, a amina transfere um hidrogênio localizado no carbono  $\alpha$  para a dicetona, resultando na produção de um radical amina e um radical cetila (Figuras 14 e 15). O radical amina, derivado da amina, é responsável pelo início da reação de polimerização, enquanto o radical cetila da canforoquinona é inativo <sup>8,11,20 29, 31,33</sup>.

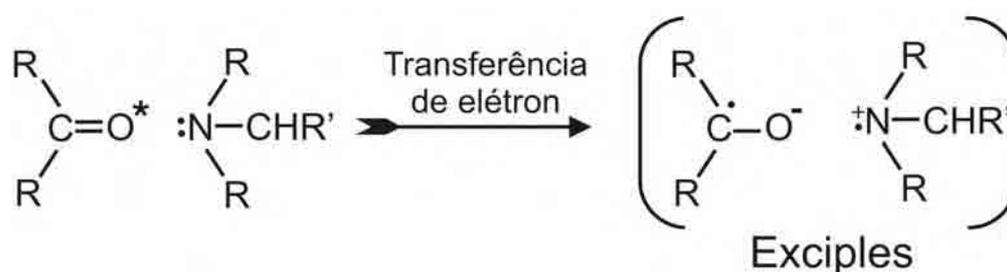


FIGURA 13 – Absorção da luz e formação do Exciplex



FIGURA 14 – Transferência da amina para a cetona.

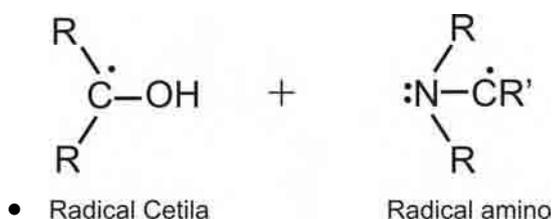


FIGURA 15 – Radicais formados pela canforoquinona e amina

A canforoquinona foi identificada em quase todas as amostras testadas, sendo que somente a resina Pyramid Enamel na cor Translucent

(PET) não utiliza este fotoiniciador.

Quando a concentração de amina for menor que a de canforoquinona, a reação fica prejudicada pela pouca disponibilidade de agente redutor no meio. Com isto, algumas moléculas de canforoquinona triplete retornam ao seu estado inicial sem gerar radicais livres. No entanto, quando a concentração de amina é maior, a produção de radicais só irá depender de sua reatividade. As aminas terciárias são as mais reativas, seguidas pelas aminas secundárias, sendo as primárias as menos reativas. Dentre as aminas terciárias mais utilizadas em compósitos dentais, podemos citar <sup>7, 16, 30, 33</sup>:

- 1- DMAEMA [Metacrilato de 2-(N,N-dimetilamino)etil], uma amina terciária alifática. (Figura 16)
- 2- DMPT (N,N - dimetil-p-toluidina), uma amina terciária aromática (Figura 17)
- 3- DMABEE (Ácido benzóico 4-dimetilamino etil éster), uma amina terciária aromática (Figura 18).

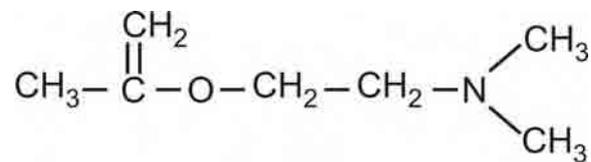


FIGURA 16 – Fórmula estrutural do DMAEMA

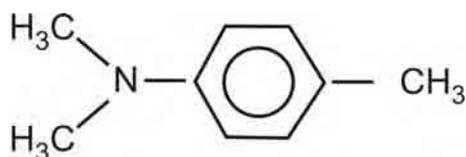


FIGURA 17 – Fórmula estrutural do DMPT

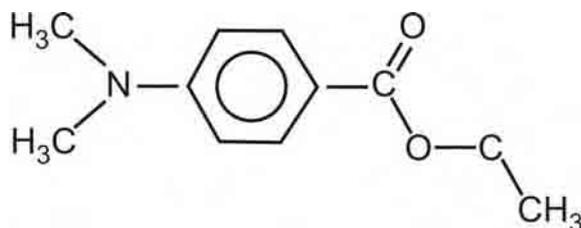


FIGURA 18 – Fórmula estrutural do DMABEE

No trabalho de Teshima et al.<sup>31</sup>, a associação CQ / DMPT gerou mais radicais livres que CQ/DMAEMA. Isso se deve, provavelmente, porque as amins terciárias aromáticas (como o DMPT) podem doar mais hidrogênio que amins terciárias alifáticas (como o DMAEMA). Assim, os radicais amina de DMPT são mais facilmente induzidos pela canforoquinona que os radicais amina de DMAEMA. Além disso, o DMAEMA é mais propenso a se combinar com o oxigênio que as amins aromáticas. Por esse motivo, os radicais poderiam se combinar com o oxigênio dissolvido antes de serem detectados pelo aparelho de espectroscopia ESR utilizado no estudo<sup>31</sup>. STANSBURY<sup>28</sup> (2000) também afirmou que as amins terciárias aromáticas são, claramente, mais eficientes na formação de radicais livres.

Entretanto, no trabalho de Yoshida e Greener<sup>33</sup> (1993), polímeros

formulados com DMAEMA, uma amina alifática, tiveram maior grau de conversão e melhores propriedades físicas que os formulados com DMPT, uma amina aromática. O DMAEMA tem o grupo funcional metacrilato, capaz de se co-polimerizar com o monômero, e assim aumentar o grau de conversão melhorando, conseqüentemente, as propriedades físicas, desde que utilizado em pequenas porções. Dessa forma, as aminas com um grupo funcional metacrilato são vantajosas para o aumento do grau de conversão de resinas compostas comerciais.

A canforoquinona apresenta-se como um pó de coloração amarelo intenso<sup>13,20,21,29,30,34</sup>. Sua cor característica se deve ao seu cromóforo, que por absorver luz na região de 470 nm, reflete uma cor resultante na faixa do amarelo-laranja (Quadro 3). Essa característica limita a adição de canforoquinona aos compósitos, uma vez que ela pode torná-los excessivamente amarelos, comprometendo o resultado estético final<sup>13,21,28,30</sup>. Da mesma forma que a incorporação de canforoquinona é limitada pelo amarelamento dos compósitos, a adição de grandes quantidades de amina terciária pode resultar no escurecimento tardio destes materiais, como ocorre nas resinas de presa química<sup>21, 30, 34</sup>.

As propriedades finais dos compósitos contendo canforoquinona são dependentes da quantidade de agente fotoiniciador e do tipo de amina terciária utilizada<sup>28</sup>. O trabalho de Taira et al.<sup>30</sup> (1988) demonstrou que a canforoquinona é adicionada às resinas compostas em concentrações que variam de 0,17 a 1,03% em peso da parte resinosa. As resinas de

micropartículas apresentam menor quantidade de canforoquinona que as resinas de partículas convencionais. Esses resultados são concordantes com o de Shintani et al.<sup>26</sup> (1985), que verificou menor quantidade de canforoquinona nas resinas microparticuladas. Segundo esses autores, as resinas microparticuladas necessitam de menos canforoquinona devido à menor quantidade de cargas inorgânicas, que dificultam a penetração da luz pelo corpo da resina. Já segundo Taira et al.<sup>30</sup>, as resinas com maior quantidade de partículas são capazes de mascarar melhor o amarelamento produzido pela incorporação de canforoquinona, possibilitando maiores concentrações sem afetar o resultado estético final. Ambos os autores utilizaram a técnica de cromatografia gasosa associada ao espectrômetro de massa (GC-MS) para detecção e quantificação da canforoquinona em resinas compostas comerciais.

Os valores de canforoquinona encontrados no presente trabalho, dentre as resinas que utilizam este fotoiniciador, variaram entre 0,027% p/p e 0,092% p/p. Esses resultados são concordantes com Shintani et al.<sup>26</sup>, que encontrou concentrações de CQ entre 0,032% p/p e 0,095% p/p. Porém, esses autores avaliaram diferentes marcas comerciais de resinas compostas, comparando os resultados entre materiais de partículas convencionais e micropartículas, sem qualquer menção referente à cor de resina utilizada. O mesmo ocorreu no trabalho de Taira et al.<sup>30</sup>, onde foram comparadas apenas marcas comerciais, sem citar as cores testadas. Os resultados encontrados por esses últimos autores podem parecer discrepantes dos demais, pois o conteúdo de CQ variou de 0,17 a 1,03 % p/p. No entanto, eles calcularam a quantidade

de canforoquinona em relação apenas à fase resinosa. Se considerarmos que as resinas apresentam, em média, de 60 a 80% de carga inorgânica, os resultados passam a ser semelhantes aos encontrados em nosso estudo e no de Shintani et al.<sup>26</sup> (aproximadamente 0,04 a 0,275% p/p de CQ).

A cromatografia gasosa associada ao espectrômetro de massa (GC-MS) tem se mostrado um método eficiente para separar e identificar os componentes de baixo peso molecular das resinas compostas, como comônmeros (TEGDMA), CQ e as aminas terciárias<sup>14</sup>.

Um dos principais motivos que tornam a cromatografia gasosa de uso bastante acentuado é sua sensibilidade. Dependendo do tipo de substância analisada e do detector empregado, consegue-se detectar cerca de  $10^{-12}$ g. Essa sensibilidade faz com que haja necessidade de apenas pequenas quantidades de amostra. É importante salientar ainda que a cromatografia gasosa é excelente como técnica quantitativa, seja por si só ou pela combinação com o espectrômetro de massa, sendo possível a obtenção de resultados quantitativos em concentrações que variam de picogramas a miligramas<sup>3,6</sup>.

Por se tratar de uma técnica confiável, o GC-MS foi a técnica escolhida para a realização desse trabalho. Outros estudos<sup>12,14,16,18,25,27,30</sup> a utilizaram com sucesso para detecção de canforoquinona e outros constituintes das resinas compostas, tornando-se embasamento para nossa metodologia.

Muitos trabalhos estudaram as concentrações mais adequadas de canforoquinona e amina terciária. Peutzfeldt e Asmussen<sup>21</sup> (1989) avaliaram a influência de várias concentrações de canforoquinona e DMABEE sobre a

dureza Wallace de resinas sem carga. Os melhores resultados foram obtidos em concentrações intermediárias de canforoquinona e amina, sendo que concentrações muito baixas ou muito altas diminuíram a dureza superficial. Segundo os autores, concentrações de canforoquinona e amina na ordem de 0,1 a 0,2% são as mais aceitáveis, e que não apenas a quantidade, mas também o tipo de amina é muito importante para as propriedades físicas dos materiais. Krishnan e Yamuna<sup>13</sup> (1998) e Moin-Jan et al.<sup>18</sup> (2001) também obtiveram um rápido aumento nas propriedades mecânicas de uma resina composta com a incorporação de fotoiniciadores. A melhoria da dureza superficial pelo aumento na quantidade de canforoquinona foi mais significativo que pelo aumento do tempo de irradiação. Entretanto, não observaram melhorias em concentrações acima de 0,25%.

Yoshida e Greener<sup>33</sup> (1993) estudaram a influência de diferentes concentrações de duas aminas terciárias, o DMPT e o DMAEMA. Neste trabalho a concentração de canforoquinona foi mantida fixa em 0,5 mol% , enquanto a concentração das aminas variou de 0 a 2,5 mol%. Com o aumento na concentração de amina, as resinas mostraram um rápido aumento no grau de conversão que alcançou um valor máximo a 1,5 mol% de amina (amina/canforoquinona = 3:1) e se mostrou constante com o aumento na proporção de amina acima destes valores. De maneira similar, as três propriedades físicas testadas alcançaram o valor máximo na concentração de amina de 2,0 mol% (amina/canforoquinona = 4: 1) para ambas as aminas não houve diferença nas concentrações de 2,0 e 2,5 mol % (4:1 e 5:1).

Estes mesmos autores fizeram, no ano seguinte, um estudo semelhante <sup>34</sup>, pesquisando também diferentes concentrações de canforoquinona. Em baixas concentrações de canforoquinona, o grau de conversão aumentou rapidamente com acréscimo de amina. Como exemplo, para 0,25 mol% de canforoquinona sem amina obteve-se grau de conversão de 47,2%. Para esta mesma quantidade de fotoiniciador e com a adição de 1 mol% de amina, o grau de conversão subiu para 68,7%. Contudo, em concentrações de canforoquinona acima de 2 mol%, o grau de conversão se mostrou independente da quantidade de co-iniciador. Os melhores valores nas propriedades mecânicas e no grau de conversão foram obtidos nas proporções de canforoquinona/ amina de 1:4 e 1:3, respectivamente. Os autores comprovaram que o uso apenas de canforoquinona pode iniciar o processo de polimerização. No entanto, como a produção de radicais livres é reduzida, não se obtém valores aceitáveis de conversão. A incorporação de amina junto a canforoquinona melhorou a eficiência da produção de radicais livres, aumentando o grau de conversão final.

As aminas terciárias são incolores, não interferindo nas propriedades estéticas do material. Porém, se incorporadas em grandes quantidades, podem causar a descoloração tardia dos materiais, como ocorre nas resinas quimicamente ativadas. Em nosso trabalho não foi realizada a identificação e quantificação dos co-iniciadores devido à grande variedade de aminas terciárias que podem ser utilizadas pelos fabricantes, além das diferenças de cinética de polimerização existente entre elas.

As propriedades mecânicas de uma resina polimerizada estão diretamente relacionadas à qualidade de sua polimerização. O grau de conversão dos materiais resinosos é o percentual de monômeros que se interligaram na rede polimérica, variando em média de 35 a 80%, e pode ser calculado pela quantidade de ligações duplas de carbono (C=C) que são convertidos em ligações simples (C-C). O grau de conversão dos materiais poliméricos é influenciado por uma série de fatores, incluindo a adição de promotores e inibidores de polimerização, estrutura química dos monômeros, composição da carga inorgânica, a cor do compósito, e a energia luminosa concedida para iniciar a polimerização <sup>12,14,16,27</sup>.

A adição de calor ao processo de polimerização contribui para o aumento do grau de conversão. O calor transfere energia para as moléculas aumentando sua vibração, fazendo com que radicais livres e grupos metacrilato se choquem com maior frequência, intensificando a reação.

Em 1997, Rueggeberg et al. <sup>22</sup> utilizaram concentrações de 0,3, 0,6 e 1,2 mol% de canforoquinona e 0,75mol% de DMAEMA em uma resina composta experimental, constituída por Bis-GMA e TEGDMA na proporção de 1:1, analisando o grau de conversão por espectroscopia FT-IR. O autor utilizou também um processo de pós-cura pela adição de calor, que trouxe melhorias nas propriedades mecânicas, aumentando a resistência flexural, diametral e resistência à fratura. Essas mudanças nas propriedades se devem, não apenas ao aumento no grau de conversão durante o processo de aquecimento, mas também pela liberação do estresse interno causado durante a

fotopolimerização. O calor aumentou o grau de conversão, mas a quantidade de fotoiniciador também trouxe melhorias. O grupo contendo 1,2mol% de canforoquinona sem a adição de calor obteve uma conversão maior que o grupo com 0,3 mol% de canforoquinona associado ao calor.

É importante observar que a resina fotoativada deve ser submetida ao calor, no máximo, 30 minutos após sua polimerização, pois este processo utiliza os radicais livres formados pela irradiação com luz e que não reagiram. Após esse período, o calor não possibilita o aumento do grau de conversão, pois ocorre a inativação destes radicais livres.

A maior conversão dos monômeros em polímero não favorece apenas as propriedades mecânicas de um material, mas também suas propriedades biológicas. Os polímeros com baixo grau de conversão podem liberar componentes tóxicos não ligados a rede polimérica, causando reações alérgicas, citotóxicos e genotóxicas<sup>14,16,27</sup>. Os casos mais comuns de prevalência de alergia dérmica são pelo contato com materiais poliméricos<sup>14</sup>. Além disso, monômeros residuais não convertidos podem ser extraídos ganhando acesso à polpa via túbulos dentinários. Ao processo de liberação de substâncias dá-se o nome de lixiviação. Dentre os monômeros liberados, há uma predominância do TEGDMA. Seu baixo peso molecular e sua grande mobilidade pela rede polimérica facilitam sua lixiviação.

Outra substância que sofre alta lixiviação é a canforoquinona, uma vez que sua molécula não possui grupos metacrilato, que poderiam se ligar aos monômeros. A cromatografia identifica e quantifica facilmente

moléculas de baixo peso molecular, mesmo quando elas estão presentes em quantidades muito pequenas. Isso faz com que seja a metodologia de escolha para testes de lixiviação dos materiais poliméricos<sup>12, 14, 16, 27</sup>.

Diversos autores<sup>12, 14, 16, 27</sup> utilizaram cromatografia líquida e gasosa para detectar produtos liberados pelas resinas compostas, tanto em extratos de água quanto em etanol ou metanol. Por essa técnica é possível identificar monômeros, aditivos e agentes fotoiniciadores. Todas as substâncias identificadas em amostras não polimerizadas foram também encontradas nos extratos de etanol ou metanol, mostrando a facilidade destes solventes em dissociar componentes dos polímeros<sup>12</sup>.

Nos extratos de água apenas algumas substâncias são encontradas. Entre elas, destaque para o TEGDMA, que no estudo de Spahl et al.<sup>27</sup> foi lixiviado em quantidade acima da suportada por culturas de fibroblastos, e a canforoquinona, que apesar de estar presente em todas as amostras, não foi encontrada em quantidades consideradas tóxicas no meio aquoso. Apesar de ser identificada nas amostras não polimerizadas, a quantidade lixiviada de co-iniciador DMABEE foi relativamente pequena. O DMABEE possui grupos metacrilato que podem se ligar à cadeia formada, impedindo sua mobilidade pelo polímero e conseqüente liberação<sup>16,18,27</sup>.

A difusão de monômeros e aditivos deveria ser minimizada tanto pela redução de sua mobilidade quanto por um maior grau de conversão, utilizando aditivos polimerizantes ou reduzindo a extratibilidade pela menor incorporação de monômeros e aditivos solúveis em água. Além disso, para

prevenir eventuais reações alérgicas e efeitos adversos, os produtos contidos nos materiais deveriam ser declarados pelo fabricante<sup>12,14,16,27</sup>.

Moin-Jan et al.<sup>18</sup> demonstraram em 2001 que a quantidade de canforoquinona e de co-iniciadores como DMAEMA e DMPT lixiviados de uma resina composta estão diretamente relacionados ao seu grau de conversão. Uma maior quantidade de ligações na cadeia diminui a mobilidade das moléculas, favorecendo as propriedades biológicas dos materiais. No entanto, altas concentrações de canforoquinona e amina não trazem benefícios para o grau de conversão final.

Uma baixa quantidade de fotoiniciador, provavelmente, causa a produção de poucos radicais, o que resulta em uma polimerização insuficiente. Por outro lado, uma alta quantidade de fotoiniciador induz uma rápida e intensa produção de radicais livres. Como resultado, muitos dos monômeros acabam perdendo sua habilidade de reação com a cadeia polimérica circunvizinha e polímeros com peso molecular relativamente baixo são formados. Somado a este fato, muitos dos radicais livres formados rapidamente desaparecem sem serem utilizados na polimerização devido ao seu curto período de vida<sup>18</sup>. Frente a este problema, a quantidade apropriada de fotoiniciador deve ser escolhida para promover o maior grau de conversão com menor lixiviação dos componentes.

No estudo de Moin Jan et al.<sup>18</sup>, o maior grau de conversão foi obtido com uma quantidade de fotoiniciador intermediária. Nas formulações com canforoquinona/ DMAEMA, o grau de conversão aumentou entre 0,3 e

0,5% de fotoiniciador em peso, e diminuiu entre 0,8 e 0,9% p/p, tendência similar à observada nas misturas de canforoquinona / DMPT. No entanto, o DMAEMA apresentou menor lixiviação devido ao seu grupo funcional metacrilato, que reage com a matriz polimérica impedindo sua mobilidade.

Outro fator que interfere no grau de conversão de uma resina composta é sua cor, devido à presença de pigmentos utilizados para proporcionar tonalidades escuras aos materiais restauradores, pois possivelmente absorvem a luz que passa através da resina e prejudicam sua polimerização, atuando como filtros seletivos para certos comprimentos de onda <sup>15, 17</sup>. Isso faz com que resinas de cores mais escuras necessitem de maiores tempos de irradiação para que a reação de polimerização possa se processar de maneira satisfatória. Esse efeito é mais significativo quando utilizamos incrementos com mais de 2 mm de espessura. Por esse motivo, espera-se que resinas de cores mais claras tenham maiores profundidades de polimerização, maior grau de conversão e, conseqüentemente, melhores propriedades mecânicas como dureza e resistência a flexão.

Uma vantagem clara nas atuais resinas compostas é a possibilidade de trabalhar com várias cores e opacidades na mesma restauração, fato que permite uma reprodução fiel das estruturas dentais. Isso possibilitou o desenvolvimento de técnicas de inserção e estratificação de cores, alcançando um ótimo resultado estético. A técnica sugerida por Dietschi e Spreafico <sup>10</sup> para restaurações oclusais preconiza o uso de camadas de resina composta para dentina no fundo das cavidades, seguidas pela aplicação de

resina composta para esmalte e finalizando com uma camada de resina translúcida na face oclusal da restauração.

As resinas compostas translúcidas apresentam características óticas semelhantes ao esmalte dental, tornando comum sua utilização para reconstrução de estruturas de reforço como vertentes oclusais, cristas marginais, bordas e ângulos incisais. Também acreditava-se que estas resinas possuiriam melhores propriedades mecânicas decorrentes do seu maior grau de conversão, uma vez que permitem melhor passagem da luz pelo seu corpo.

Martins et al.<sup>15</sup> avaliaram a influência da cor da resina composta Fill Magic (Vigodent) sobre a dureza Knoop superficial. Esses autores estudaram as cores A3, B3, C3, D3 e Incisal. Apesar de, estatisticamente, não haver diferença no grau de dureza da resina composta em função da cor testada, observou-se que as cores C3 e D3, cujos valores foram de 49,79 e 51,36  $\text{kp/mm}^2$ , respectivamente, apresentaram em média, valores de microdureza menores que os demais. Observou-se ainda que a cor A3 mostrou numericamente maior grau de dureza Knoop (54,48  $\text{kp/mm}^2$ ), ficando as cores Incisal (52,53  $\text{kp/mm}^2$ ) e B3 (51,41  $\text{kp/mm}^2$ ) em posições intermediárias. O fato mais curioso nesse estudo é que a cor Incisal, extremamente clara e translúcida, tenha obtido resultados numericamente inferiores às outras cores de croma 3, mais saturadas<sup>5</sup>. Esses resultados são similares aos obtidos no estudo de César et al.<sup>5</sup>. Os autores compararam as propriedades mecânicas de resinas laboratoriais, também chamadas cerômeros (Art-Glass – Heraeus Kulzer; Belleglass – Belle de st.; Sculpture – Jereric Pentron e Targis –

Ivoclar), com uma resina composta de uso direto (Z-100 – 3M). Todos os grupos foram testados nas cores de dentina (mais opaca e saturada, geralmente A3) e Incisal (translúcida). O Sculpture foi o único material que demonstrou diferenças na resistência flexural em função da cor, obtendo os valores de 149,8 Mpa para a cor Incisal e 200 Mpa para a cor Dentina, ambos após 24 horas, e 148,7 Mpa e 177,9 Mpa para as cores Incisal e Dentina, respectivamente, após 30 dias de armazenamento em água. O módulo flexural e a dureza Knoop da cor Dentina do Sculpture foram maiores que os valores encontrados para a cor Incisal após 30 dias. Belleglass também demonstrou diferença significativa no módulo flexural em relação a cor após 24 horas (11,1 Gpa para Dentina e 9,6 Gpa para Incisal). Em geral, as amostras de resina Incisal mostraram menores valores de dureza, resistência flexural e módulo flexural após 30 dias de armazenamento em água. Os autores justificaram seus resultados em função da composição diferenciada destes materiais em função da cor. Os menores valores de dureza, resistência flexural e módulo flexural da cor Incisal do Sculpture, em relação a Dentina, podem ser atribuídos a diferença no conteúdo de carga, que é de 67% para dentina e 60% para Incisal. Entretanto, o Belleglass, que também possuem maior conteúdo de carga na Dentina, não apresentou diferenças significativas na resistência flexural e dureza entre as cores testadas, mas apenas no módulo flexural.

Outro estudo que demonstrou resultados semelhantes foi o de Saad<sup>24</sup>, em sua tese de livre docência. O autor avaliou a microdureza de resinas compostas microhíbridas em função da cor e da viscosidade. As resinas Filtek

Z-250 (3M) e Vitalescence (Ultradent) com maior saturação de cor (A3) apresentaram valores de microdureza, estatisticamente, superiores às suas correspondentes de cores mais claras (Incisal e PF, respectivamente). O autor especulou que o resultado possa ser atribuído à maior quantidade de fotoiniciador canforoquinona presente nas cores mais escuras, com o objetivo de compensar a maior dificuldade de penetração da luz.

A canforoquinona, apesar de ser o agente fotoiniciador mais utilizado nas resinas compostas atuais, apresenta algumas desvantagens como o amarelamento produzido pela sua incorporação em altas concentrações<sup>13, 20, 21, 28, 29,30,33</sup>. Essa característica prejudica, substancialmente, a adição desse fotoiniciador em resinas compostas de cores claras, entre elas, as translúcidas e para dentes clareados. A quantidade de fotoiniciador presente influencia de maneira significativa o grau de conversão de um material, comprometendo diretamente suas propriedades mecânicas. Essa seria a principal justificativa para os resultados inferiores das resinas incisais frente outras cores com maior saturação.

Todos os trabalhos que encontraram diferenças nas propriedades mecânicas entre as cores de resinas compostas utilizaram a avaliação da microdureza, é um método indireto de determinação do grau de conversão. No entanto, esse só é um método realmente efetivo quando se utiliza compósitos semelhantes, não sendo válido para analisar o grau de conversão em compósitos com diferentes formulações. Mesmo dentro de uma mesma marca comercial, podemos ter diferenças na formulação das resinas em função da cor.

Diversos materiais informam em suas bulas que as resinas translúcidas apresentam um tipo diferente de partículas de carga inorgânica, perdendo, em alguns casos, sua radiopacidade (Bula Filtek Supreme – 3M ESPE, Bula Herculite HRV – Kerr). Como a quantidade e o tipo das partículas de carga utilizadas tem grande influência nas propriedades finais de um compósito, não se pode afirmar que seja, realmente, o fotoiniciador o responsável pelos resultados obtidos.

Em nossos resultados todas as marcas apresentaram diferenças na quantidade de CQ presente nas cores testadas. A resina Filtek Z-250 apresentou estatisticamente menos canforoquinona na cor Incisal (FZI) quando comparada à cor A3 (FZA3). A menor quantidade deste fotoiniciador justifica os resultados obtidos por Saad<sup>24</sup> (2002), que encontrou menor dureza superficial nos corpos de prova confeccionados na cor Incisal. Uma menor quantidade de canforoquinona afeta diretamente o grau de conversão do material, alterando suas propriedades mecânicas, entre elas a dureza. Já a resina Filtek Z-250 na cor A3 pode incorporar maior quantidade de canforoquinona, uma vez que o amarelamento característico desta substância não causa prejuízos às propriedades estéticas do material.

A resina Pyramid Enamel na cor A1 (PEA1) apresentou um conteúdo de canforoquinona similar às outras marcas testadas. No entanto, o teste de GC-MS não detectou qualquer quantidade deste fotoiniciador na cor Translucent (PET). O fabricante recomenda na bula deste material que sejam utilizados aparelhos fotopolimerizadores com lâmpada halógena para as cores

Translucent e Neutral, desaconselhando o uso de aparelhos Laser e similares. Os resultados da análise com GC-MS comprovam a opção do fabricante por um fotoiniciador diferente da canforoquinona em cores translúcidas. Não foi possível identificar o fotoiniciador utilizado apenas pelo espectro de massa. Para uma identificação confiável é desejável que se obtenha uma amostra pura desta substância para ser utilizada como padrão.

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

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

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

Outro fator que justifica a maior quantidade de canforoquinona para a cor GT é o tamanho médio de suas partículas. Segundo Taira et al.<sup>30</sup> e Shintani et al.<sup>25</sup>, resinas com partículas de carga maiores podem incorporar maior quantidade de canforoquinona, pois mascaram melhor o amarelamento por ela produzido. Apesar de ambas as cores possuem partículas agregadas de igual tamanho (0,6 a 1,4  $\mu\text{m}$ ), as partículas dispersas da cor GT são maiores que da cor A3E (75 nm e 20 nm, respectivamente).

A resina Tetric Ceram também apresentou quantidade de canforoquinona estatisticamente superior na cor T, apesar de ser o grupo com menor diferença numérica entre as cores testadas. A bula do manual não trás nenhuma diferenciação entre o tipo e conteúdo de carga inorgânica das cores disponíveis. Especula-se que a diferença encontrada possa ser consequência de alguma alteração na quantidade e tipo da fase inorgânica, fato este não informado pelo fabricante. Segundo dados da bula do material, os índices de translucidez das cores A3 e T são de 45% e 55%, respectivamente. Para que a cor A3 tenha uma menor translucidez, devem ser adicionados pigmentos e partículas opacificadoras, ambas de natureza inorgânica, o que diminuiria o percentual da fase orgânica, incluindo o fotoiniciador.

Uma maneira confiável para verificar se as diferenças na

quantidade de fotoiniciador prejudicam a polimerização do material seria pelo uso de um método direto de verificação do grau de conversão, como a espectroscopia no infravermelho com transformação de Fourier (FT-IR). Infelizmente, ainda não há trabalhos na literatura que avaliem o grau de conversão de uma mesma marca comercial de resina composta nas cores translúcida e de corpo.

A canforoquinona tem sido utilizada com sucesso como agente fotossensibilizante para resinas compostas, mas o amarelamento causado pela sua incorporação e a necessidade do uso de uma amina terciária, que pode causar a descoloração futura do material, tem incentivado a pesquisa sobre novos agentes fotoiniciadores, entre eles o PPD (1-fenil 1,2-propanodiona) (Figura 19).

O PPD apresenta-se em temperatura ambiente como um líquido viscoso, de coloração amarelo pálido. Devido ao seu estado líquido, ele acaba agindo como um diluente, sendo melhor incorporado às resinas que a canforoquinona. Apesar dos maiores picos de absorção de luz do PPD se situarem na faixa do ultravioleta, ele apresenta uma faixa útil em torno de 410 nm<sup>7,28,29</sup>. Isso possibilita seu uso com unidades fotopolimerizadoras de lâmpadas halógenas ( $\lambda = 400$  a 500 nm), mas o contra-indica para uso com fotopolimerizadores com estreito espectro de emissão situados em 470 nm, como Laser, LED e arco de plasma<sup>31</sup>.

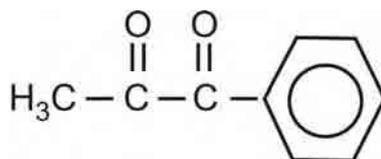


FIGURA 19 – Fórmula estrutural do 1-fenil 1,2-propanodiona (PPD)

A absorção de comprimentos de onda menores faz com que o PPD apresente uma cor amarelo pálido, mais claro que a canforoquinona. Isto faz com que resinas com alta concentração de PPD tenham uma cor, visivelmente, menos amarelada que resinas com alta concentração de canforoquinona <sup>7, 20, 28</sup>.

Os trabalhos de Park et al.<sup>20</sup>, Sun e Chae<sup>29</sup>, Asmussen e Peutzfeldt<sup>2</sup> e Palácio e Zavaglia<sup>19</sup> demonstraram que o PPD funciona como um fotoiniciador efetivo, comparável à canforoquinona para a iniciação de polimerização de resinas dentais. Além disso, o PPD e a canforoquinona agem com sinergismo, produzindo uma maior conversão quando combinados <sup>20</sup>. Isso é possível porque o PPD e a canforoquinona utilizam mecanismos diferentes para formação de radicais livres. Enquanto a canforoquinona opera, predominantemente, pela abstração de prótons junto a uma amina terciária, o PPD pode sofrer tanto foto divisão quanto realizar a abstração de prótons (Figura 20). Além disso, a combinação de PPD e canforoquinona absorve mais energia fóton devido aos diferentes picos de absorção (canforoquinona:  $\lambda = 468$  nm; PPD:  $\lambda = 410$  nm). Desta forma a energia luminosa é melhor utilizada, uma vez que o espectro de absorção é aumentado. A combinação de ambos os

materiais pode ser utilizada para reduzir o tempo requerido para polimerização, para aumentar o grau de conversão, ou ainda, para diminuir a concentração de fotoiniciador<sup>20</sup>.

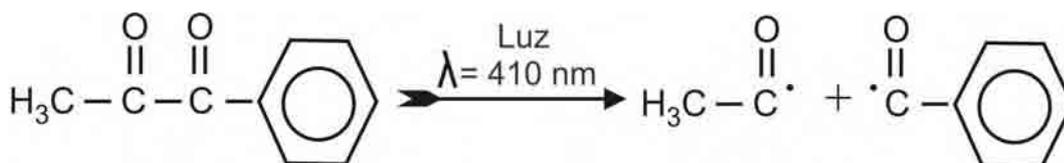


FIGURA 20 – Formação dos radicais livres do PPD por fotoclivagem.

Pode ser observado um efeito interessante quando utilizamos altas concentrações de canforoquinona e PPD, mantendo constante a concentração de amina. O grau de conversão do compósito aumenta com o acréscimo de PPD, mas diminui em altas concentrações de canforoquinona, tanto para 20 segundos ou 2 minutos de exposição de luz. Isso pode ser creditado aos diferentes mecanismos utilizados pelo PPD e pela canforoquinona para produção de radicais livres. Enquanto a canforoquinona é mais eficiente pela via de abstração de prótons, quando esta é capaz de formar o Exciplex com o agente redutor, o PPD é mais eficiente quando forma radicais livres pela via da fotoclivagem, que é independente da concentração de amina. Então, como a concentração de canforoquinona aumenta, nem todas as suas moléculas excitadas vão encontrar uma amina para formar o Exciplex e muitas retornarão ao estado inicial sem reagir<sup>20</sup>.

O estudo de Sun e Chae<sup>29</sup> mostrou que o PPD também possui

uma taxa de decomposição maior que a canforoquinona, favorecendo a produção de radicais livres. Neste trabalho, após 280 segundos de irradiação, aproximadamente 10% da canforoquinona havia se decomposto, enquanto que para o mesmo tempo, o PPD obteve de 60 a 80% de decomposição. Isso, obviamente, demonstra que a canforoquinona se decompõe de maneira mais lenta, e esse fato pode ser explicado pelas prováveis reações dos radicais carbonil, que estão estruturalmente ligados. Isso, associado a sua estrutura em gaiola, dificulta a separação dos grupos carbonil, que acabam se recombinando. No PPD, apesar dos grupos carbonil estarem próximos, sua estrutura física não impede que eles se separem, justificando a maior taxa de fotodecomposição desde iniciador. A taxa de fotodecomposição do PPD diminui com acréscimo de amina, enquanto a da canforoquinona aumenta. Ainda foi demonstrado que a fotodecomposição da canforoquinona aumenta cerca de 35% com a adição de DMAEMA, no tempo de irradiação de 280 segundos, enquanto a do PPD diminui de 20 a 30%. A eficiência de polimerização das resinas de Bis-GMA contendo PPD não é alterada significativamente com adição de aminas terciárias, enquanto que, nas resinas com canforoquinona ela aumenta de maneira significativa. A fotodecomposição da resina contendo PPD sem amina é similar à da resina contendo canforoquinona com amina (para formulações com 3mol% de fotossensibilizante e 6mol% de agente redutor).

As propriedades mecânicas também mostraram diferenças quando se altera o tipo de fotoiniciador. As resinas contendo PPD mostraram de 1,6 a

1,9 vezes maior dureza Vickers que as resinas contendo canforoquinona, além de apresentarem 1,1 a 1,2 vezes maior resistência a tração diametral. Com o acréscimo de amina terciária, os valores de dureza Vickers das amostras com PPD se mostraram similares ou ligeiramente maiores, enquanto as amostras contendo canforoquinona tiveram um rápido aumento. A resistência flexural das resinas com PPD foi de 82 a 98 Mpa, enquanto as resinas com canforoquinona apresentaram de 23-25 Mpa<sup>28</sup>.

É desejável que uma resina composta apresente uma reação de polimerização lenta para que as tensões geradas pela sua contração possam ser dissipadas. Dessa forma, conseguimos reduzir a formação de gaps na interface dente / restauração. Uma polimerização lenta da resina pode ser obtida por técnicas de irradiação de luz, como a “soft-start”, onde é utilizada uma baixa intensidade de luz na fase inicial da polimerização, seguida de um aumento nessa intensidade na parte final do processo. A técnica do “pulso tardio” também é utilizada, onde a polimerização é iniciada com um flash curto de luz, seguido por um período de espera de alguns minutos antes de sua cura final<sup>2,32</sup>. Assim, consegue-se o objetivo de desacelerar o processo de polimerização da resina sem alterar seu grau final de conversão.

Asmussen e Peutzfiled<sup>2</sup> observaram que a polimerização das resinas com PPD acontece de forma mais lenta que para a canforoquinona. A contração de polimerização observada nos tempos de 3 a 10 segundos foi menor no PPD, quando comparado a canforoquinona, mas a taxa de contração final aos 120 segundos de irradiação foi semelhante. Isso sugere que resinas

contendo PPD sejam mais favoráveis para prevenir a formação de gaps durante a fotopolimerização.

O sistema fotoiniciador canforoquinona / amina é altamente dependentes de macro componentes da matriz resinosa, como a viscosidade. No processo de cura, a viscosidade do meio da reação aumenta, diminuindo a atividade de locomoção dos radicais livres. Evidentemente, esse processo é ainda mais complicado em sistemas com alta viscosidade inicial, como consequência de uma estrutura volumosa de Bis-GMA. No estudo de Palácio e Zavaglia <sup>19</sup>, as amostras com canforoquinona / amina não obtiveram diferença nos menores valores de resistência mecânica em uma matriz composta por Bis-GMA e TEGDMA na proporção de 50% – 50%, mas apresentaram piores resultados quando a proporção de Bis-GMA subiu para 70%.

Nos sistemas com PPD, o efeito da viscosidade é minimizado devido a melhor eficiência do processo de fotodecomposição. Uma concentração inicial muito alta de radicais livres, produzidos no início da reação, permitiu que a polimerização avançasse independente da viscosidade do meio. Os radicais livres não necessitam de muita mobilidade para participar da reação de polimerização. O comportamento mecânico das amostras também apontou para a melhor efetividade do PPD, com duas principais diferenças: A primeira é relativa a maior performance mecânica das amostras com PPD / amina. As amostras com alta concentração de canforoquinona apresentaram comportamento mecânico similar às amostras com menores concentrações de PPD. A segunda diferença é relativa às propriedades mecânicas com a

concentração de iniciador. Os grupos canforoquinona / amina apresentaram variações significativas nas propriedades mecânicas em diferentes concentrações. Por outro lado, apenas as amostras com baixo conteúdo de PPD apresentaram propriedades mecânicas inferiores. Ao final do estudo, a formulação ideal escolhida foi uma matriz resinosa composta por Bis-GMA: TEG-DMA na proporção de 70:30 em peso, e fotoativada por PPD / amina, presente em 1,5% em peso.

Já existem no mercado resinas compostas que utilizam uma associação de canforoquinona com outros fotoiniciadores. É o caso das resinas Solitaire2 (Heraeus Kulzer), que utiliza o co-iniciador DMBZ, e a resina Definite (Degussa Hüls), que utiliza o Lucirin TPO<sup>32</sup>, ambos com pico de absorção situado em comprimentos de onda menores que 410 nm. Esta faixa do espectro é perfeitamente coberta pelas unidades com lâmpada halógena. Já o estreito espectro de emissão do LED não coincide com o espectro de absorção do Lucirin TPO e do DMBZ. Como consequência, os co-iniciadores não contribuem com o processo de polimerização do material. Assim, é esperada uma redução nas propriedades mecânicas se o LED for utilizado. O menor grau de conversão de compósitos como o Solitaire2 e Definite com o uso de LED proporciona piores propriedades mecânicas e maior lixiviação de substâncias tóxicas pelos compósitos<sup>32</sup>.

O PPD não foi identificado em nenhum dos grupos testados. O espectrômetro de massa mostra a massa atômica de cada componente separado na coluna cromatográfica. No entanto, sem um padrão para determinação do

tempo de retenção, não podemos obter um resultado totalmente confiável, uma vez que substâncias com maior peso molecular podem se fragmentar, sendo identificadas em partes diferentes do espectro.

Outro tipo de fotoiniciador lançado recentemente é o óxido bisalquil fosfínico, ou BAPO. Seu desenvolvimento foi voltado principalmente para a indústria de tintas acrílicas, especialmente quando deveriam ser utilizados pigmentos brancos<sup>9</sup>. Este fotoiniciador tem absorção predominante na faixa do ultravioleta. Entretanto, um dos derivados do BAPO foi sintetizado para uso odontológico e se caracteriza por possuir alta absorção de luz acima de 400 nm<sup>23</sup> (Figura 21). Esse fotoiniciador se apresenta como um pó branco, comercialmente encontrado em solução sob o nome de Irgacure 819 (Ciba-Geigy Inc.)<sup>7</sup>.

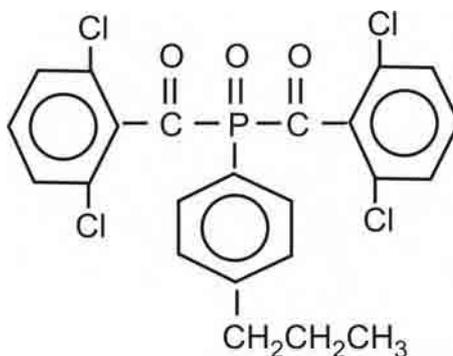


FIGURA 21 – Fórmula estrutural do BAPO (Irgacure 819)

O BAPO possui dois grupamentos carbonila em sua estrutura, que interagem com o grupo central fosfonil (P=O). Após a absorção de luz, a fotoclivagem da ligação C-P pode ocorrer por duas vezes, com capacidade de

gerar até 4 radicais livres por molécula <sup>9</sup>(Figura 22). O cromóforo do BAPO, responsável pela absorção da luz e conseqüente coloração da molécula, se quebra após a fotoclivagem, ocorrendo um processo chamado “fotoclareamento”, tornando-se incolor no meio reacional. Esse fenômeno possibilita a obtenção de compósitos com cores extremamente claras, uma vez que não ocorrerá o amarelamento do material pelo fotoiniciador <sup>7, 24, 28</sup>.

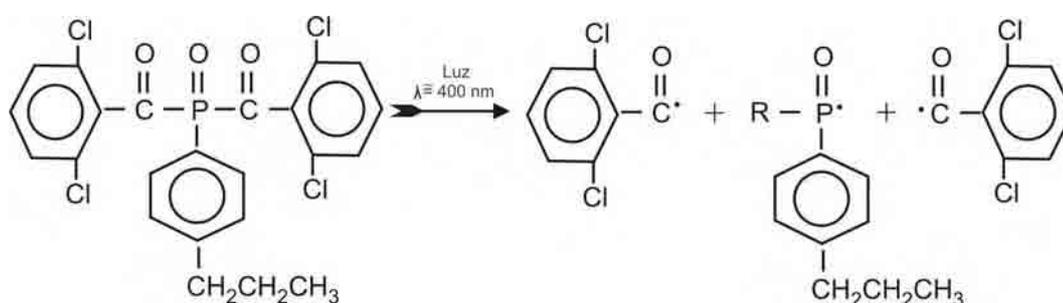


FIGURA 22 – Formação de radicais livres do BAPO por fotoclivagem.

Atualmente, nos confrontamos com uma variedade de fotoiniciadores presentes nos compósitos comerciais. Esses fotoiniciadores funcionam por diferentes mecanismos, e apresentam também interações próprias com cada tipo de fonte de luz. Corrêa <sup>7</sup>, em sua Tese de Doutorado, procurou esclarecer algumas dúvidas referentes a estes fotoiniciadores. O autor trabalhou com uma resina composta experimental sem carga, constituída por Bis-GMA, Bis-EMA, UDMA e TEGDMA, onde a única variável era o fotoiniciador. Ao total, foram formuladas sete resinas, sendo:

Resina I – Lucirin TPO + Canforoquinona/Amina

Resina II – PPD + Canforoquinona/Amina

Resina III – Irgacure 819 (BAPO) + Canforoquinona/Amina

Resina IV – Canforoquinona/Amina

Resina V – Lucirin TPO

Resina VI – PPD

Resina VII – Irgacure 819 (BAPO).

O autor trabalhou também com três diferentes fontes de luz: fonte de luz halógena (Optilux 401), por 20 segundos, fonte de luz LED convencional (Ultrablue I), por 50 segundos, e fonte de luz LED de alta potência (Ultrablue IS), por 18 segundos. Os tempos foram calculados para que as fontes de luz emitissem a mesma densidade de energia. O grau de conversão de cada grupo foi calculado utilizando espectrometria de Raman. A resina III (BAPO + canforoquinona/ amina) obteve os maiores valores de grau de conversão quando ativada com o Optilux 401 e com o Ultrablue IS (82,1 e 81,5%, respectivamente). O restante das resinas que continham o sistema canforoquinona/ amina mostraram resultados estatisticamente semelhante entre si, independente da fonte de luz utilizada, e também sem diferença significativa quando comparada à resina VII (BAPO), fotoativada com o Optilux 401 ou o Ultrablue IS. Os menores valores foram encontrados nas resinas que não continham canforoquinona/ amina, chegando a não haver conversão para as resinas contendo Lucirin TPO e PPD, após a ativação com o Ultrablue I. Essas resinas, quando fotoativadas pelo Optilux 401 e pelo Ultrablue IS, tiveram comportamentos distintos, tendo a resina V (Lucirin TPO) obtido maior conversão com o Optilux 401 (67,4%) e a resina VI (PPD) com o Ultrablue IS

(42,6%). Apesar da análise da cor não ter sido objetivo do estudo, foi destacado que a resina contendo Lucirin TPO apresentou-se quase incolor, enquanto as resinas contendo canforoquinona/ amina mostraram coloração mais amarelada.

As diferenças encontradas entre as fontes de luz se devem, principalmente, ao seu espectro de emissão. O Optiluz 401 tem um amplo espectro de emissão, cobrindo de 400 a 500nm. Já as unidades contendo LED possuem um espectro de emissão estreito, com picos em 457 nm e 467 nm, respectivamente, para o Ultrablue IS e Ultrablue I. Por ter o pico de emissão deslocado em direção ao ultravioleta, a unidade LED Ultrablue IS obteve resultados melhores que o Ultrablue I em resinas contendo outros fotoiniciadores além da canforoquinona. Isso se deve ao menor comprimento de absorção desses materiais, que acaba não sendo atingido pela unidade de LED convencional.

Os melhores valores de conversão da resina contendo BAPO + canforoquinona/ amina são creditados ao efeito sinérgico desses dois fotoiniciadores, que aumentaram o espectro de absorção de luz da resina, aproveitando melhor a energia das fontes de luz. Já o uso de Lucirin TPO + canforoquinona/ amina não trouxe melhorias no espectro de absorção das fontes de luz utilizadas no estudo. O PPD obteve um resultado inesperado, pois sua incorporação a canforoquinona/ amina reduziu os valores de absorção desta resina, que obteve uma conversão menor que os sistemas com PPD ou canforoquinona/ amina. Esse resultado foi divergente dos estudos de Park et

al.<sup>20</sup>, Sun e Chae<sup>29</sup>, Asmussen e Peutzfeldt<sup>2</sup> e Palacio e Zavaglia<sup>19</sup>, que encontraram melhores resultados para o PPD que para a canforoquinona. Uma possível explicação seria a reação do PPD com a matriz resinosa utilizada por Corrêa<sup>6</sup>, alterando a conformação de seus grupos carbonila e, conseqüentemente, causando a diminuição da sua absorção.

A canforoquinona é o fotoiniciador mais utilizado nas resinas compostas. Suas características físico-químicas guiaram os caminhos de desenvolvimento de tecnologias, como os LEDs, Laser e arco de plasma, desenvolvidos para obter os melhores resultados em comprimentos de onda situados em 470nm. Entretanto, a canforoquinona apresenta desvantagens, sendo a mais significativa, o amarelamento, causado nos materiais quando incorporada em maiores concentrações. Outra desvantagem da canforoquinona é a necessidade da presença de um co-iniciador para que a reação seja eficiente, aumentando as chances de descoloração futura do material. Visando contornar esses problemas, estão sendo estudados novos fotoiniciadores como o PPD, o Lucirin TPO e o BAPO, que induzem pouco ou nenhum amarelamento ao material, não necessitam de substâncias co-iniciadoras e se mostraram eficientes na produção de radicais livres. No entanto, pouco se sabe sobre estes novos fotoiniciadores, sendo necessários mais estudos referentes a sua biocompatibilidade e propriedades físico-químicas. Além disso, esses fotoiniciadores apresentam pico de absorção próximo à região do ultravioleta, não sendo compatíveis com as unidades fotopolimerizadoras com estreito espectro de emissão.

É importante que tecnologias como os LEDs caminhem na mesma direção do desenvolvimento de novos fotoiniciadores, obtendo simultaneamente melhorias no material e nos meios de fotoativação. A atual tendência é o surgimento de aparelhos LED com amplo espectro de emissão, chamados de 3ª geração, cobrindo um espectro semelhante às lâmpadas halógenas, porém valendo-se do menor consumo elétrico, menor geração de calor e maior tempo de vida útil. É necessário também que o profissional conheça as características e a composição do material que está utilizando para que possa escolher uma fonte de luz adequada, obtendo sucesso clínico com restaurações eficientes e duráveis.

## Conclusão

Com base nos resultados obtidos e na revisão de literatura, pode-se concluir que:

todas as marcas comerciais avaliadas apresentaram diferença na quantidade de canforoquinona entre as cores testadas.

dos materiais testados, apenas a resina Pyramid Enamel na cor Translucent não apresentou canforoquinona em sua composição.

a resina Filtek Z-250 cor I apresentou uma quantidade de canforoquinona estatisticamente inferior à cor A3, enquanto as resinas Tetric Ceram e Filtek Supreme possuem mais canforoquinona em suas cores translúcidas ( T e GT, respectivamente).

é fundamental que o clínico conheça o fotoiniciador presente no material a ser utilizado para que possa optar por uma fonte de luz compatível, obtendo valores adequados de grau de conversão.

## Referências\*

1. ALLEN, N.S. Photoinitiators for UV and visible curing of coatings: mechanisms and properties. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, Lausanne v. 100, p. 101-107, 1996.
2. ASMUSSEN, E.; PEUTZFELDT, A. Influence of composition on rate of polymerization contraction of light-curing resin composites. **Acta. Odontol. Scand.**, Oslo, v. 60, n. 3, p. 146-150, June 2002.
3. BONATO, P.S. Cromatografia gasosa. In: COLLINS, C.H.; BRAGA, G.L.; BONATO, P.S. **Introdução a métodos cromatográficos**. Campinas: Editora da Unicamp, 1993. cap. 8, p. 141-181.
4. BOWEN, R.L. Properties of a sílica-reinforced polymer for dental restorations. **J. Am. Dent. Assoc.**, Chicago, v. 66, p. 57-64, Jan. 1963.

---

\*ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6023:**

informação e documentação – referências – elaboração. Rio de Janeiro, 2002.

24p.

•

5. CESAR, P.F; MIRANDA-JUNIOR, W.G.; BRAGA, R.R. Influence of shade and storage time on the flexural strength, flexural modulus, and hardness of composites udes for indirect restorations. **Prosthet. Dent.**, St. Louis, v. 86, n. 3, p. 289-296, Sept. 2001.
6. COLLINS, C.H. Princípios básicos de cromatografia. In: COLLINS, C.H.; BRAGA, G.L.; BONATO, P.S. **Introdução a métodos cromatográficos**. Campinas: Editora da Unicamp, 1993. cap. 1, p. 11-26.
7. CORRÊA, I.C. **Análise do grau de conversão de uma resina experimental fotopolimerizável**: um estudo espectrométrico em função de diferentes fotoiniciadores e fontes de luz. 2003. 151f. Tese (Doutorado em Materiais Dentários) – Faculdade de Odontologia, Universidade de São Paulo, São Paulo.
8. CRAIG, R.G. Chemistry, composition, and properties of composite resins. **Dent. Clin. North Am.**, Philadelphia, v. 25, n. 2, p. 219-239, Apr. 1981.
9. DECKER C. et al. Performance analysis of acylphosphine oxides in photoinitiated polymerization. **Polymer**, v. 42, p. 7551-7560, 2001.

10. DIETSCHI, D.; SPREAFICO, R. **Restaurações adesivas: Conceitos atuais para o tratamento estético de dentes posteriores.** São Paulo: Quintessence Ed., 1997.
11. GENESTRA, M. et al. Aspectos bioquímicos e biofísicos da utilização de resinas fotopolimerizáveis. **Rev. Cons. Reg. Odontol. Pernamb.** Recife, v. 3, n. 2, p. 71-79, jul/dez, 2000.
12. GEURTSSEN, W. Substances released from dental resin composites and glass ionomer cements. **Eur. J. Oral Sci.**, Copenhagen, v. 106, n. 2 p. 687-695, Apr. 1998.
13. KRISHNAN, V.K.; YAMUNA, V. Effect of initiator concentration, exposure time and particle size of the filler upon the mechanical properties of a light-curing radiopaque dental composite. **J. Oral Rehabil.**, Oxford, v. 25, n. 10, p. 747-751, Oct. 1998.
14. LYGRE, H. et al. Organic leachables from polymer-based dental filling materials. **Eur. J. Oral Sci.**, Copenhagen, v. 107, n. 5, p. 378-383, Oct. 1999.

15. MARTINS, F. et al. Microhardness of resins as a function of color and halogen light. **Pesqui. Odontol. Bras.**, São Paulo, v. 16, n. 3, p. 246-250, jul/set. 2002.
16. MICHELSEN, V.B. et al. Identification of organic eluates from four polymer-based dental filling materials. **Eur. J. Oral Sci.**, Copenhagen, v. 111, n. 3, p. 263-271, June 2003.
17. MILLS, R.W. et al. High power light emitting diode (LED) arrays versus halogen light polymerization of oral biomaterials: Barcol hardness, compressive strength and radiometric properties. **Biomaterials**, Guildford, v. 23, n. 14, p. 2955-2963, July 2002.
18. MOIN-JAN, C. et al. The relationship between leachability of polymerization initiator and degree of conversion of visible light-cured resin. **J. Biomed. Mater. Res.**, New York, v. 58, n. 1, p. 42-46, 2001.
19. PALACIO, R.E.L.; ZAVAGLIA, C.A.C., The monomeric formulation optimization of dental composite: mechanical and kinetic studies. **Artif. Organs.**, Cleveland, vol. 27, n. 5, p. 419-423, 2003.
20. PARK, Y.J.; CHAE, K.H; RAWLS, H.R. Development of a new photoinitiator system for dental light-cure composite resins. **Dent. Mater.**, Copenhagen, v. 15, n. 2, p. 120-127, Mar.1999.

21. PEUTZFELDT, A.; ASMUSSEN, E. Hardness of restorative resins: effect of camphorquinone, amine and inhibitor. **Acta Odontol. Scand.**, Oslo, v. 47, n. 4, p. 229-231, Aug. 1989.
22. RUEGGEBERG, F.A.; ERGLE, J.W.; LOCKWOOD, P.E. Effect of photoinitiator level on properties of a light-cured and post-cure heated model resin system. **Dent. Mater.**, Copenhagen, v. 13, n. 6, p. 360-364, Nov. 1997.
23. RUTSCH, W. et al. Recent developments in photoinitiators. **Progress in Organic Coatings**, v. 27, p. 227-239, 1996.
24. SAAD, J.R.C. **Avaliação da microdureza em resinas compostas híbridas. Efeito da viscosidade e grau de pigmentação.** 2002. 182f. Tese (Livre Docência) – Faculdade de Odontologia, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.
25. SHINTANI, H; INOUE, T; YAMAKI, M. Analysis of camphorquinone in visible light-cured composite resins. **Dent. Mater.**, Copenhagen, v. 1, n. 4, p. 124-126, Aug. 1985.

26. SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G.C.; MORRIL, J.C. Espectometria no infravermelho. In: \_\_\_\_\_, **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 5 ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan, 1994. cap. 3, p. 67-135.
27. SPAHL, W.; BUDZIKIEWICZ, H.; GEURTSSEN, W., Determination of leachable components from four commercial dental composites by gas and liquid chromatography/mass spectrometry. **J. Dent.**, Bristol, v. 26, n. 2, p. 137-145, Mar.1998.
28. STANSBURY, F.W. Curing dental resins and composites by photopolymerization. **J. Esthet. Dent.**, v. 12, n. 6, p. 300-308, 2000.
29. SUN, G.J.; CHAE, K.H. Properties of 2,3-butanedione and 1-phenyl-1,2-propanedione as new photosensitizers for visible light cured dental resin composites. **Polymer**, v. 41, n. 16, p. 6205-6212, 2000.
30. TAIRA, M. et al. Analysis of photo-initiators in visible-light-cured dental composites resins. **J. Dent. Res.**, Chicago, v. 67, n. 1, p. 24-28, Jan. 1988.
31. TESHIMA, W. et al. ESR study of camphorquinone/amine photoinitiator systems using blue light-emitting diodes. **Biomaterials**, Guildford, v. 24, n. 12, p. 2097-2103, May 2003.

32. UHL, A.; MILLS, R.W.; JANDT, K.D., Photoinitiator dependent composite depth of cure and knoop hardness with halogen and LED light curing units. **Biomaterials**, Guildford, v. 24, n. 10 , p. 1787-1795, May 2003.
33. YOSHIDA, K.; GREENER, E.H. Effects of two amine reducing agents on the degree of conversion and physical properties of an unfilled light-cured resin. **Dent. Mater.**, Copenhagen, v. 9, n. 4, p. 246-251, July 1993.
34. YOSHIDA, K.; GREENER, E.H. Effect of photoinitiator on degree of conversion of unfilled light-cured resin. **J. Dent.**, Guildford, v. 22, n.5 , p. 296-299, Oct. 1994.

ALVIM, H.H. **Análise dos fotoiniciadores presentes em resinas compostas em função da cor.** Araraquara, 2005, 114f. Dissertação (Mestrado em Dentística Restauradora) Faculdade de Odontologia de Araraquara, Universidade Estadual Paulista “Júlio Mesquita Filho”.

## **Resumo**

O objetivo deste estudo foi identificar e quantificar os fotoiniciadores utilizados em diferentes marcas comerciais de resinas compostas em função da cor analisada. Foram utilizadas as resinas compostas: Tetric Ceram A3 (TCA3); Tetric Ceram Translucent (TCT); Filtek Z250 A3 (FZA3); Filtek Z-250 Incisal (FZI); Pyramid Enamel A1 (PEA1); Piramyd Enamel Translucent (PET); Filtek Supreme A3E (FSA3) e Filtek Supreme GT (FSGT). Foram pesados 500mg de cada resina e dissolvidos em 1,0 ml de metanol. As amostras foram centrifugadas para acelerar a sedimentação das partículas inorgânicas. Foram pipetados 0,8 ml da solução sobrenadante que foi armazenada por 72 horas em estufa a 35° C para total evaporação do metanol. Após este período foi feita a ressuspensão com 0,5 ml de metanol e analisados por cromatografia líquida acoplado ao espectrômetro de massa (GC-MS). Os resultados foram comparados a soluções de canforoquinona pura, utilizada como padrão. O teste de T Student, significativo ao nível de 5%, comparou os resultados entre as cores de cada marca comercial. Observou-se menor quantidade de canforoquinona na cor incisal da resina Filtek Z-250 (FZI) quando comparada a cor A3 (FZA3). Por outro lado, as resinas Tetric Ceram e

Filtek Supreme apresentaram quantidade de canforoquinona estatisticamente superior nas cores Incisais (TCT e FSGT). Na resina Pyramid Enamel foi encontrada canforoquinona apenas na cor A1 (PEA1), sendo que o fotoiniciador utilizado na cor Translucent não foi identificado. Baseado nos dados obtidos pode-se concluir que uma mesma marca comercial de resina composta pode apresentar diferenças na quantidade e no tipo de fotoiniciador utilizado.

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

ALVIM, H.H. **Analysis of photoinitiators in composites resins in function of shade.** Araraquara, 2005, 114f. Dissertação (Mestrado em Dentística Restauradora) Faculdade de Odontologia de Araraquara, Universidade Estadual Paulista “Júlio Mesquita Filho”.

### **Abstract**

The aim of this study was to identify and quantify the photoinitiators used in different brands of composite resins in function of shade analyzed. It was used the following materials: Tetric Ceram A3 (TCA3); Tetric Ceram Translucent (TCT); Filtek Z250 A3 (FZA3); Filtek Z-250 Incisal (FZI); Pyramid Enamel A1 (PEA1); Piramyd Enamel Translucent (PET); Filtek Supreme A3E (FSA3) e Filtek Supreme GT (FSGT). A small portion (500 mg) of each composite resin was dissolved in 1,0 ml of methanol. The samples were centrifuged to accelerate the inorganic fillers sedimentation. An aliquot (0,8 ml) was stored in vials for 72 hours at 35° C for complete methanol evaporation. After this period was added 0,5 ml of methanol and the samples were analyzed by gas-liquid chromatograph associated to mass spectrometer (GC-MS). The results were compared to pure camphorquinone solutions, used as standart. The results between shades of each commercial brand were compared by T Student test significant at 5%. It was noticed statistical difference in the quantity of camphorquinone between the shades of all tested brands. In Pyramid Enamel was found camphorquinone only in the A1 shade (PEA1). The photoinitiator used in Translucent shade was not identified.

Based upon the scientific data presented in this study, it was concluded that the same composite resin brand can present differences in the quantity and type of photoinitiator used.

**Keywords:** composite resins; light; gas, chromatography; polymers; mass, spectrum analysis