

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
FACULDADE DE ODONTOLOGIA**

**INFLUÊNCIA DE DIFERENTES FONTES
FOTOATIVADORAS NA CONVERSÃO DE RESINAS
COMPOSTAS**

***INFLUENCE OF DIFFERENT LIGHT SOURCES ON THE
CONVERSION OF COMPOSITE RESINS***

EMERSON HAMILTON DA SILVA

**Belo Horizonte
2007**

EMERSON HAMILTON DA SILVA

**INFLUÊNCIA DE DIFERENTES FONTES
FOTOATIVADORAS NA CONVERSÃO DE RESINAS
COMPOSTAS**

***INFLUENCE OF DIFFERENT LIGHT SOURCES ON THE
CONVERSION OF COMPOSITE RESINS***

Dissertação apresentada ao Programa de Pós -
Graduação da Universidade Federal de Minas
Gerais, como requisito para obtenção de título de
Mestre em Odontologia.

Área de concentração: Dentística.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo de Castro Albuquerque

Co-orientador: Prof. Dr. Lincoln Dias Lanza.

**Belo Horizonte
Faculdade de Odontologia – Universidade Federal de Minas Gerais
2007**

“É preciso muita fibra para chegar às alturas e, ao mesmo tempo, muita flexibilidade para se curvar ao chão.”

Covey

DEDICATÓRIA

À minha mãe, Sylvia, pelo amor e incentivo incondicional. Agradeço-lhe por ter me ensinado que os desafios fortalecem e que é necessário encará-los com coragem e humildade. Sinto você tão perto, mesmo quando tão distante... Obrigado por tudo.

AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

À Deus, pelo dom da vida.

À Andreza, minha amiga e meu braço direito, obrigado por fazer parte da minha vida e principalmente pelo cuidado e carinho que a mim dedica.

Ao Guilherme, amigo, irmão, companheiro de mestrado, pela oportunidade de desfrutarmos juntos de momentos que jamais serão esquecidos. De tudo, fica a certeza que valeu dividir com você esta história.

À minha tia Maura, que enquanto esteve ao meu lado, dedicou, motivou e torceu pelo meu sucesso.

Ao Wander, pela presença e pelo apoio. Obrigado por sempre ter uma palavra de incentivo para que eu sempre seguisse em frente.

AGRADECIMENTOS

À Faculdade de Odontologia – UFMG, na pessoa do seu diretor Prof. Dr. Ricardo Santiago Gomez e do vice-diretor Prof. Dr. Vagner Rodrigues Santos.

Ao meu Orientador, Prof. Dr. Rodrigo de Castro Albuquerque, pela sugestão, desenvolvimento e execução deste trabalho.

Ao meu Co-orientador, Prof. Dr. Lincoln Dias Lanza, que exerceu papel fundamental para a realização deste sonho, intermediando os primeiros contatos com um projeto de pesquisa.

Ao meu amigo e Prof. Dr. Ivan Doche Barreiros, pelo incentivo ao meu ingresso no mestrado.

À Prof^a. Rogéli Tibúrcio Ribeiro da Cunha Peixoto, pela delicadeza, simpatia e principalmente pelo apoio nos momentos mais difíceis. Ao longo do convívio, você se mostrou não apenas uma excelente orientadora, mas também uma grande amiga.

À Prof^a. Dr^a. Maria Irene Yoshida, do Departamento de Química do ICEX/UFMG, pelo desenvolvimento e execução de toda a parte experimental. Obrigado por toda a tolerância e boa vontade durante minhas visitas ao laboratório.

Ao Prof. Dr Luiz Thadeu de Abreu Poletto, chefe do Departamento de Odontologia Restauradora, minha admiração e respeito.

Aos professores da Disciplina de Dentística, especialmente ao Prof. Herbert Haueisen Sander, pela convivência e ensinamentos.

Aos professores do curso de Mestrado, pela competência e pelas válidas experiências obtidas durante o curso.

Aos colegas do mestrado, pelo companheirismo e amizade.

Ao Hugo Henriques Alvim, pela disponibilidade e apoio prestados.

Ao Prof. Dr. Marcos Pinotti Barbosa, Esc. Engenharia-UFMG.

À Ultradent, pelo empréstimo do aparelho fotopolimerizador utilizado na pesquisa.

À Heraeus-Kulzer, Ivoclar/Vivadent e 3M™ESPE™, pelas resinas gentilmente cedidas.

Às secretárias do Departamento de Odontologia Restauradora, especialmente a Giovana.

Aos funcionários da biblioteca da Faculdade de Odontologia da Universidade Federal de Minas Gerais, pela atenção e presteza durante as várias etapas da realização 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.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE QUADROS

LISTA DE GRÁFICOS

RESUMO

ABSTRACT

1 INTRODUÇÃO.....	19
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	23
3 OBJETIVO.....	35
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	36
4.1 Confeção do corpo de prova.....	44
4.2 Termogravimetria (TG).....	50
4.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	55
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
6 CONCLUSÕES.....	70
REFERÊNCIAS.....	71
ANEXO A.....	75

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AEL	resina composta Aelite™ LS Packable
BAPO	óxido bis-aquil fosfínico
Bis-GMA	Bisfenolglicidilmetacrilato
cal g⁻¹	caloria por grama
CQ	Canforoquinona
°C/min	graus Celsius por minuto
DABE	ácido N, N – dimetilaminobenzóico
DC	grau de conversão
DMABEE	ácido benzóico 4 – dimetilamino éster etil
DMAEMA	Dimetilaminoetilmetacrilato
DMPT	N, N – dimetil – p – toluidina
DSC	calorimetria exploratória diferencial
DUR	resina composta Durafill® VS
ΔH_{calc}	calor de polimerização calculado
ΔH_{obs}	calor de polimerização observado
ΔH_p	calor molar de polimerização
FIL	resina composta Filtek™ Supreme XT
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformação de Fourier
LH	fotopolimerizador à base de lâmpada halógena Optilux™ 500
LMA	Laurilmetacrilato
LED	diodo emissor de luz
LED1	fotopolimerizador LED LEC-470 I
LED2	fotopolimerizador LED Raddi Plus
LED3	fotopolimerizador LED Ultra-Lume™ LED 5

MAPO	óxido mono-aquil fosfínico
MHQ	hidroquinona monoetil éter
μl	Microlitros
nm	Nanômetro
PC	conversão de polimerização
PDB	percentual de duplas ligações pendentes
PPD	1-fenil,2-propanodiona
TEGDMA	Trietilenoglicolmetacrilato
TET	resina composta Tetric® Ceram
TG	termogravimetria
TPO	óxido difenilfosfínico-2,4,6-trimetilbenzoínico

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 –	(A) Optilux™ 500 (Demetron/Kerr); (B) LEC-470 I (MMOptics); (C) Radii Plus (SDI); (D) Ultra-Lume™ LED 5 (ULTRADENT).....	37
FIGURA 2 –	Ultra-Lume™ LED 5 (ULTRADENT). Vista do LED central com espectro de luz com 450 a 490nm e cor azul e dos quatro LEDs periféricos com espectro de luz com 380 a 440nm e cor violeta/azul violeta.....	38
FIGURA 3 –	Espectrômetro.....	38
FIGURA 4 –	Medidor de potência (FieldMASTER™ Coherent-USA); com aparelho Ultra-Lume™ LED 5 (ULTRADENT) encostado ao sensor, que era mantido fixo durante a medida.....	40
FIGURA 5 –	Medição das pontas condutoras de luz dos aparelhos (A) Optilux™ 500 (Demetron/Kerr); (B) LEC-470 I (MMOptics); (C) Radii Plus (SDI); (D) Ultra-Lume™ LED 5 (ULTRADENT).....	41
FIGURA 6 –	Resinas compostas utilizadas no experimento. Durafill® VS (Heraeus-Kulzer), Tetric® Ceram (Ivoclar/Vivadent), Filtek™ Supreme XT (3M™ESPE™), Aelite™ LS Packable (Bisco).....	43
FIGURA 7 –	(A) Base da matriz; (B) Adaptação das duas metades da matriz intermediária; (C) Inserção do pino guia na parte inferior da base para remoção da matriz intermediária e (D) utilização do pino guia como referência para o correto encaixe da matriz intermediária.....	45
FIGURA 8 –	(A) Matriz intermediária e corpo de prova após remoção da base; (B) Matriz intermediária aberta onde temos a vista do corpo de prova com 1mm de profundidade e os dois tarugos com 2 e 3mm de profundidade.....	46
FIGURA 9 –	(A) Tampas da matriz com diferentes aberturas de encaixe das pontas das diferentes unidades de luz e matriz intermediária devidamente fixada na matriz base; (B) Pontas das diferentes unidades de luz.....	46
FIGURA 10 –	(A/B), (C/D), (E/F) e (G/H) Tampas, pontas ativadoras dos diferentes aparelhos e encaixe das duas peças.....	47

- FIGURA 11 – (A) Pino guia atravessando a tampa, a matriz intermediária e a base, garantindo o correto alinhamento da parte central do orifício onde serão confeccionados os corpos de prova, (B) Ajuste da ponta da unidade de luz na tampa da matriz, objetivando o alinhamento da parte central da ponta óptica com o orifício da matriz, já centralizado.. 48
- FIGURA 12 – (A) Inserção da porção de resina composta no orifício da matriz intermediária, onde se confecciona o corpo de prova, utilizando-se de um instrumental de “Tompson”. (B) Vista da tira de poliéster sobre o incremento de resina, colocada com o objetivo de proporcionar um nivelamento com a matriz intermediária, impedir o contato da extremidade do condutor de luz com a camada superficial da resina e padronizar a lisura de superfície dos corpos de prova..... 49
- FIGURA 13 – Equipamento utilizado na Termogravimetria (TG)..... 50
- FIGURA 14 – (A) Balança analítica eletrônica SHIMADZU LIBROR AEG-SM; (B) Cadinho de alumínio (fundo contendo amostra) e tampa; (C) Amostra selada dentro do cadinho..... 55
- FIGURA 15 – (A) DSC-50 da SHIMADZU CORPORATION (Kyoto-Japan), (B) O equipamento dispõe de um forno, dentro do qual há duas plataformas, (C) uma para a referência e outra para a amostra..... 56

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 –	Valores das potências, áreas das pontas condutoras de luz e intensidades dos diferentes aparelhos utilizados no experimento.....	42
TABELA 2 –	Teste de distribuição de probabilidade dos dados em ensaio realizado na FO-UFMG no ano 2006.....	59
TABELA 3 –	Teste de homogeneidade de variâncias dentro de grupos experimentais em ensaio realizado na FO-UFMG no ano 2006.....	59
TABELA 4 –	Análise de variâncias em ensaio realizado na FO-UFMG no ano 2006...	60
TABELA 5 –	Comparação de médias e desvios padrão de grupos experimentais submetidos a diferentes resinas em ensaio realizado na FO-UFMG no ano de 2006.....	60
TABELA 6 –	Médias e desvios padrão de calor do padrão ouro em ensaio realizado na FO-UFMG no ano 2006.....	61
TABELA 7 –	Percentual de calor em relação ao padrão ouro em ensaio realizado na FO-UFMG no ano 2006.....	61
TABELA 8 –	Valores das médias dos fluxos de calor envolvidos na termopolimerização.....	63

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 – Dados dos aparelhos utilizados no experimento.....	36
QUADRO 2 – Dados das resinas compostas utilizadas no experimento.....	42

LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1 –	Curva representativa de identificação da intensidade de luz em função do comprimento de onda emitida pelo aparelho Optilux™ 500 (Demetron/Kerr).....	39
GRÁFICO 2 –	Curva representativa de identificação da intensidade de luz em função do comprimento de onda emitida pelo aparelho LEC-470 I (MMOptics).....	39
GRÁFICO 3 –	Curva representativa de identificação da intensidade de luz em função do comprimento de onda emitida pelo aparelho Radium Plus (SDI).....	39
GRÁFICO 4 –	Curva representativa de identificação da intensidade de luz em função do comprimento de onda emitida pelo aparelho Ultra-Lume™ LED 5 (ULTRADENT).....	39
GRÁFICO 5 –	(A) Curva TG e (B) Curva DTG da resina Durafill® VS, obtida em atmosfera dinâmica de ar com fluxo de 200 ml/min, razão de aquecimento = 10°C/min, cadinho de alumina.....	51
GRÁFICO 6 –	(A) Curva TG e (B) Curva DTG da resina Tetric® Ceram, obtida em atmosfera dinâmica de ar com fluxo de 200 ml/min, razão de aquecimento = 10°C/min, cadinho de alumina.....	52
GRÁFICO 7 –	(A) Curva TG e (B) Curva DTG da resina Filtek™ Supreme XT, obtida em atmosfera dinâmica de ar com fluxo de 200 ml/min, razão de aquecimento = 10°C/min, cadinho de alumina.	53
GRÁFICO 8 –	(A) Curva TG e (B) Curva DTG da resina Aelite™ LS Packable, obtida em atmosfera dinâmica de ar com fluxo de 200 ml/min, razão de aquecimento = 10°C/min, cadinho de alumina.....	54
GRÁFICO 9 –	Gráfico de curva do fluxo de calor envolvido na termopolimerização de uma amostra da resina Durafill® VS quando submetida ao tratamento com o aparelho fotoativador LEC-470 I.	58
GRÁFICO 10 –	Médias dos fluxos de calor envolvidos na termopolimerização da resina Durafill® VS quando submetida aos tratamentos com os diferentes aparelhos fotopolimerizadores.....	63

GRÁFICO 11 – Médias dos fluxos de calor envolvidos na termopolimerização da resina Tetric® Ceram quando submetida aos tratamentos com os diferentes aparelhos fotopolimerizadores.....	64
GRÁFICO 12 – Médias dos fluxos de calor envolvidos na termopolimerização da resina Filtek™ Supreme XT quando submetida aos tratamentos com os diferentes aparelhos fotopolimerizadores.....	64
GRÁFICO 13 – Médias dos fluxos de calor envolvidos na termopolimerização da resina Aelite™ LS Packable quando submetida aos tratamentos com os diferentes aparelhos fotopolimerizadores.....	65
GRÁFICO 14 – Curvas representativas de identificação dos comprimentos de ondas emitidas pelos aparelhos: Optilux™ 500 (Demetron/Kerr), LEC-470 I (MMOptics), Ratii Plus (SDI), Ultra-lume LED 5.....	68

RESUMO

Este estudo avaliou a influência de diferentes fontes fotoativadoras, na conversão de resinas compostas, por meio da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Inicialmente, determinou-se o padrão de emissão de luz dos aparelhos, um a base de luz halógena (Optilux™ 500 – Demetron/Kerr) e três gerações de LEDs (LEC-470 I – MMOptics, Radian Plus – SDI e Ultra-Lume™ LED 5 – ULTRADENT), quanto ao espectro e intensidade. Com o objetivo de determinar a proporção em massa da parte inorgânica das resinas compostas (Durafill® VS – Heraeus-Kulzer, Tetric® Ceram – Ivoclar/Vivadent, Filtek™ Supreme XT – 3M™ESPE™ e Aelite™ LS Packable – Bisco) e a sua estabilidade térmica, foram confeccionados, em uma matriz de aço inoxidável, 3 corpos de prova de cada resina composta em formato cilíndrico, com 3mm de diâmetro e 1mm de profundidade, que após fotoativados e removidos da matriz eram imediatamente submetidos à Termogravimetria (TG). Para a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), técnica utilizada neste experimento para determinar a qualidade da conversão das resinas compostas, foram confeccionados 48 corpos de prova, nas mesmas proporções dos utilizados na TG. Na DSC, após serem removidos da matriz, cada corpo de prova foi pesado em uma balança analítica eletrônica (SHIMADZU LIBROR AEG-SM – SHIMADZU CORP.), selado em um cadinho de alumínio e levado para análise. Os dados foram submetidos à análise estatística com teste de variância ($p \leq 0,002\%$) e teste de Tukey ($p < 0,05\%$) para comparação entre grupos. Os resultados permitiram concluir que a intensidade e compatibilidade do perfil espectral emitido pelas fontes fotoativadoras com o perfil de absorção dos fotoiniciadores presentes nas resinas compostas têm influência direta na conversão durante o processo de polimerização.

Palavras chave: Fontes fotoativadoras, resinas compostas, fotoiniciadores, conversão.

ABSTRACT

This study evaluated the influence of different light sources on the conversion of different composite resins by Differential Scanning Calorimetry (DSC). Initially was determined the standard of the devices' emission of light, one halogen light curing unit (Optilux™ 500 - Demetron/Kerr) and three generations of LEDs (LEC-470 I - MMOptics, Ralii Plus - SDI and Ultra-Lume™ LED 5 - ULTRADENT), as for the spectrum and intensity. To measure the inorganic fraction of the composites (Durafill® VS - Heraeus-Kulzer, Tetric® Ceram - Ivoclar/Vivadent, Filtek™ Supreme XT - 3M™ESPE™ and Aelite™ LS Packable - Bisco) and its thermal stability, 3 specimens of each composite in cylindrical format, with 3mm of diameter and 1mm of depth, were confectioned, in a stainless steel matrix, light-cured and immediately submitted to the Thermogravimetry (TG). To the Differential Scanning Calorimetry (DSC), technique used in this experiment to determine the conversion of resin composites, 48 specimens were confectioned, in the same ratios of the used ones in the Thermogravimetry (TG). After to be removed of the matrix, each specimen was weighed in an analytical scale (SHIMADZU LIBROR AEG-SM - SHIMADZU CORP.), sealed in an aluminum crucible and taken for analysis. The data had been submitted to the analysis of variance test ($p=0.002\%$) and Tukey test ($p<0.05\%$). The results had allowed concluding that the intensity and compatibility of the spectral profile emitted by the light sources with the profile of absorption of the photoinitiators in composed resins have direct influence in the conversion during the polymerization process.

Keywords: Light sources, composite resins, photoinitiators, conversion.

1 – INTRODUÇÃO

Além de diferentes fatores como, por exemplo, a alta qualidade dos materiais e de um sistema eficiente de adesão dentinária, o êxito em longo prazo das restaurações de resinas compostas depende de uma série de fatores.

As primeiras unidades de fotoativação para as resinas composta surgiram na década de 70, sendo as unidades de radiação ultravioleta as precursoras, substituídas posteriormente pelos aparelhos de luz visível.

Com o desenvolvimento das resinas compostas e pesquisas de avaliação clínica das restaurações, verificou-se que o grande número de insucessos concentrava-se na profundidade de polimerização, tempo de irradiação, intensidade da fonte, distância da ponta ativadora e cor da resina.

A valorização da estética pela sociedade atual resultou em avanços no desenvolvimento de novos materiais estéticos na Odontologia. Dentro destes avanços, as novas fórmulas de resinas compostas fotoativadas, as quais são amplamente utilizadas como materiais restauradores para dentes anteriores e posteriores, são as que mais se destacam.

Anteriormente, os materiais estéticos mais utilizados em restaurações dentárias eram os polímeros de metil-metacrilato, os quais foram introduzidos na década de 40 (XU et al., 1997). Entretanto, por apresentarem elevado coeficiente de expansão térmica, alta contração de polimerização e propriedades mecânicas deficientes, seu uso era limitado. As pesquisas em busca do material restaurador com propriedades físicas e mecânicas apropriadas, assim como esteticamente excelente, resultaram na introdução dos compósitos polimerizados por luz. O principal monômero resinoso presente nos compósitos modernos é o Bis-GMA (Bisfenol A glicidil éter dimetacrilato), que foi desenvolvido em 1962 por R. Bowen.

Os estudos da eficiência da polimerização dos compósitos têm se mostrado amplamente relevantes na busca de melhores resultados clínicos, pois a efetividade da polimerização dos compósitos usados em restaurações estéticas tem grande importância na longevidade clínica das mesmas. Um baixo grau de conversão das resinas compostas pode causar uma inadequada resistência ao desgaste e uma baixa estabilidade de adesão à estrutura dental. Conseqüentemente, estes problemas acarretam percolação marginal, subsequente perda da forma anatômica e fraturas nas restaurações (LUNDIN e KOCH, 1992).

Por mais de vinte anos as unidades fotoativadoras à base de lâmpada halógena têm sido utilizadas na Odontologia para polimerização de resinas compostas (STAHL et al.,

2000). Este aparelho compõe-se de uma lâmpada de filamento de tungstênio (bulbo e refletor), filtro, sistema de refrigeração e fibras ópticas para condução da luz. A lâmpada halógena produz luz por incandescência, onde o filamento de tungstênio é aquecido e causa a excitação de átomos, produzindo uma luz com energia dentro de uma larga faixa de comprimento de onda, entre 400 e 500nm. Filtros são, portanto, necessários para restringir a luz emitida para a região azul do espectro, que é a região de interesse na fotopolimerização (YOON et al., 2002). O bulbo da lâmpada tem uma vida média de aproximadamente cem horas. O bulbo, o refletor e o filtro sofrem degradação com o tempo, devido à produção de calor durante os ciclos de utilização. Como conseqüência, observa-se uma redução na efetividade da polimerização com o tempo de uso do aparelho, afetando negativamente as propriedades físicas da resina composta polimerizada (MILLS et al., 2002).

Recentemente, a utilização de outras fontes de luz vem sendo estudada, na tentativa de suprir as limitações da luz halógena convencionalmente empregada. MILLS, em 1995, propôs a utilização de aparelhos baseados em diodos emissores de luz (LED) para a fotoativação de materiais resinosos. Ao contrário da lâmpada halógena, o LED não produz luz visível por aquecimento de filamentos metálicos, mas pelas características próprias de um semicondutor. O LED se constitui na combinação de dois diferentes semicondutores, um tipo n, que tem excesso de elétrons, e outro tipo p, que tem falta de elétrons, mas rico em lacunas ou “buracos receptores” de elétrons. Quando uma tensão é aplicada entre estes dois semicondutores, haverá a passagem de elétrons na junção pn, resultando em um fluxo de elétrons e buracos. Toda essa movimentação gera fótons em uma faixa estreita de comprimento de onda, próxima de 470nm (FRANCO e LOPES, 2003).

De acordo com ASMUSSEN e PEUTZFELDT (2002), o espectro de emissão dos LEDs é bem reduzido em comparação ao espectro obtido com lâmpadas halógenas. Como conseqüência, a intensidade de luz desses aparelhos deve ser bem menor. Entretanto, o espectro de emissão do LED tem quase a mesma forma e posição do espectro de absorção da canforoquinona (CQ), o fotoiniciador presente na maioria das resinas compostas. Por causa do alto grau de sobreposição do espectro de emissão do LED e do espectro de absorção da canforoquinona a capacidade de ação de um LED pode ser maior, apesar da menor intensidade de luz.

Dentre as vantagens descritas para os LEDs, podemos citar a longa vida útil, de aproximadamente 10.000 horas (MILLS et al., 2002) e a não deterioração do equipamento em função do uso, pois a emissão de calor é baixíssima, o que previne danos pulpares e elimina a necessidade de um sistema de ventilação. Além disso, o espectro de emissão em banda estreita elimina a necessidade de filtros e estes aparelhos apresentam baixo consumo de energia.

Uma adequada polimerização é um fator de crucial importância na obtenção de propriedades físicas ótimas e desempenho clínico satisfatório das resinas compostas. Três fatores essenciais são necessários para uma correta polimerização: intensidade de luz suficiente, comprimento de onda correto da luz visível e tempo de cura (KNEZEVIC et al., 2001).

As características de cura de um compósito são também dependentes do tipo e quantidade de fotoiniciadores presentes. A canforoquinona 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 da fase resinosa (TAIRA et al., 1988).

No entanto, o tipo de amina pode variar com maior facilidade. Dentre as aminas utilizadas, as mais comuns são a N,N-dimetil-p-toluidina (DMPT), o ácido benzóico 4-(dimetilamino) éster etil (DMABEE), ambas aminas terciárias aromáticas, e a 2-(N,N-dimetilamino) etil metacrilato (DMAEMA), uma amina terciária alifática. Embora alguns estudos mostrem que as aminas terciárias aromáticas possibilitam uma produção maior de radicais livres, todas têm sido utilizadas com grande sucesso nos compósitos odontológicos (MICHELSEN et al., 2003).

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 (RUEGGERBERG et al., 1997). 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 (YOSHIDA, 1994).

O aumento na proporção de amina também melhora de maneira significativa a polimerização do material, mas, como a incorporação de canforoquinona é limitada por causa do amarelamento do material, o acréscimo de amina também deve ser limitado para prevenir alterações tardias de cor, como ocorre nas resinas quimicamente ativadas (TAIRA et al., 1988).

Um maior grau de conversão confere ao material restaurador melhores propriedades mecânicas, como: resistência ao desgaste, à compressão, ao cisalhamento e também maior dureza (MARTINS et al., 2002). 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 (MOIN-JAN, 2001).

GEURTSSEN (1998), em seus estudos, mostrou que a canforoquinona e o TEGDMA são liberados por resinas polimerizadas com relativa facilidade em ambiente aquoso e que esses componentes podem ser tóxicos aos tecidos quando presentes em maiores concentrações.

Para contornar esses problemas estão sendo testados novos fotoiniciadores, entre eles o PPD (1-fenil,2-propanodiona). Esse fotoiniciador tem se mostrado mais eficiente que a canforoquinona, além de ser menos dependente da presa de amina terciária para gerarem radicais livres. Outras vantagens do PPD seriam suas cores, o 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 ao da 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 (PARK et al., 1999; SUN e CHAE, 2000; DECKER et al., 2001).

Existem poucos estudos sobre o tipo e a quantidade dos fotoiniciadores presentes nos compósitos atuais, bem como as propriedades mecânicas e a conversão das 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.

Este trabalho se propõe avaliar a conversão de diferentes resinas compostas comerciais, utilizando diferentes fontes fotoativadoras, por meio da calorimetria exploratória diferencial (DSC).

2 - REVISÃO DE LITERATURA

Bowen, 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 resinas. 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.

CRAIG, em 1981, descreveu as características químicas, a composição e as propriedades das resinas compostas. Segundo o autor, as resinas são constituídas de três fases principais: 1) Uma fase orgânica, composta por monômeros, co-monômeros e agentes iniciadores 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 o risco da radiação ultravioleta.

ANTONUCCI e TOTH (1983) avaliaram a possibilidade de se utilizar o método da calorimetria exploratória diferencial (DSC) para determinar a extensão da polimerização pelo monitoramento da entalpia, ou calor de reação, medida durante a polimerização de vários sistemas monoméricos experimentais quimicamente ativados. As amostras eram colocadas em um cadinho de alumínio e posicionadas na plataforma de aquecimento do equipamento (Perkin Elmer DSC-2®), o qual foi programado para um regime de aquecimento linear de 2,5°C/min. Um cadinho similar, porém vazio, era utilizado como referência. A calibração do equipamento foi efetuada a partir do calor de fusão do índio puro. Todas as amostras eram

pesadas antes e depois do experimento, para assegurar que nenhuma perda de massa ocorreu durante o procedimento. O calor de polimerização observado ΔH_{obs} (cal g⁻¹) é dado pela área abaixo da curva monitorada durante o regime de aquecimento. O calor de reação liberado (entalpia) pela polimerização térmica dos monômeros de metacrilato é diretamente proporcional ao número de grupos vinílicos submetidos a essa reação de adição. O calor molar de polimerização, ΔH_p , é o calor envolvido na completa polimerização de um mol de monômero. Para calcular o grau de conversão de monômeros em polímeros, o ΔH_p do laurilmetacrilato (LMA) foi escolhido como padrão, assumindo-se que o calor liberado pela reação de conversão de um grupo vinílico (C=C) em uma ligação saturada de carbono (C-C) é a mesma para todos os metacrilatos, e é proporcional ao número de grupos vinílicos. A partir desta padronização, calcula-se o ΔH_{calc} , ou seja, o calor de reação estimulado que seria liberado em 100% de conversão. Dividindo este valor pelo valor do Δ_{obs} e multiplicando por 100, encontramos o grau de conversão de uma determinada amostra. O autor conclui que a DSC é um método simples e rápido de determinar o grau de conversão de monômeros em polímeros e de se efetuar uma comparação entre a polimerização de vários sistemas monoméricos.

Em 1989, PEUTZFELDT e ASMUSSEN estudaram a influência da concentração de canforoquinona, amina terciária e inibidor de polimerização sobre os valores de dureza Wallace de polímeros fotoativados. Os autores utilizaram uma mistura de monômeros Bis-GMA e TEGDMA, na proporção de 1:1 em peso. Em seguida, foram adicionadas canforoquinona e amina (ácido N, N-dimetilaminobenzoico – DABE) em proporção 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 três 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 dos valores de dureza Wallace diminuíram com o aumento da concentração da 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.

VAIDYANATHAN et al. (1992) avaliaram diversas resinas compostas fotoativáveis, incluindo compósitos comerciais, agentes adesivos e sistemas experimentais, quanto a variações na entalpia pela DSC, alterações dimensionais pela análise termomecânica (TMA) e alterações de peso pela termogravimetria (TG). Na medida pela DSC, o calor de cura foi

determinado em um segmento isotérmico a 25°C sob um programa térmico controlado. As amostras, que pesavam entre 15 e 30mg, eram inseridas em um cadinho de alumínio e fotoativadas com o 3M™ESPE™ Elipar™ Light, e o calor resultante era medido durante a fotoativação e representava a produção total do sistema. Para isto, a ponta condutora de luz foi colocada acima do cadinho, de forma que tanto a amostra quanto a referência eram simultaneamente expostas à luz. A amostra fotoativada foi novamente exposta à luz, para determinar a linha de base do calor associada à exposição de luz. A média dos dois resultados medidos pelas exposições sucessivas à luz foi usada como linha de base. O calor de cura foi determinado pela diferença entre o calor total produzido durante a primeira irradiação e o calor determinado com linha de base, o qual foi determinado pela média dos valores obtidos na segunda e terceira exposições. Os resultados revelaram uma relação inversa entre o calor de cura, expansão térmica e alterações dimensionais e o conteúdo de carga presente nos materiais. A medida pela DSC revelou ainda a presença de uma cura secundária após a fotoativação, em função do aquecimento.

NOMOTO, UCHIDA e HIRASAWA (1994) avaliaram a influência da intensidade de luz na polimerização de três resinas compostas comerciais (Z100®, Silux Plux® e Clearfil Photo Posterior®) utilizando um aparelho fotoativador de lâmpada halógena New Light VL II®, o qual teve sua intensidade mensurada com um medidor de luz. As intensidades eram variadas alterando-se a distância entre a ponta da unidade e a superfície da amostra. Para avaliação da profundidade de cura, os corpos de prova foram confeccionados em uma matriz de aço inoxidável com uma cavidade cilíndrica de 4mm de diâmetro e 8mm de profundidade. A cavidade era preenchida com o compósito, e este era polimerizado por 10, 20, 40 ou 80s. A seguir, as amostras eram armazenadas a 23°C no escuro e após 180s eram removidas da matriz e a porção não polimerizada era retirada com uma espátula. A altura do cilindro polimerizado era medida com um micrômetro. Para avaliação do grau de conversão (DC), grau de polimerização (PC) e percentual de duplas ligações pendentes (PDB), as amostras foram confeccionadas como descrito acima e após armazenagem em ambiente escuro a 37°C por 23 h, elas foram cortadas em finas camadas de 0,15mm de espessura e submetidas à análise pela espectroscopia de infravermelho acoplada à microscopia. Os resultados mostraram que a intensidade de luz foi inversamente proporcional ao quadrado da distância da ponta do fotoativador à superfície da amostra. Para a profundidade de cura, DC, PC e PDB, quando o montante total de exposição, representado pelo produto da intensidade de luz pelo tempo de irradiação, mantiveram-se constantes, os valores obtidos também permaneciam constantes, independente da intensidade e do tempo utilizado, sugerindo que uma polimerização efetiva poderia ser

obtida pelo aumento do tempo de exposição e redução da distância entre a fonte de luz e o material.

MILLS (1995) propôs a utilização de diodos emissores de luz azuis para a fotoativação de resinas compostas. Uma amostra de resina composta de 5mm de diâmetro e 2mm de espessura foi irradiada por 80s e após este período ela pareceu estar polimerizada. O aparelho utilizado produzia uma luz com comprimento de onda de 450nm, por meio de uma ponta de 5mm de diâmetro, com uma potência de 1,2 mW. O resultado foi considerado promissor e o autor considerou que um aparelho com propriedades otimizadas poderia ser desenvolvido, em virtude das vantagens apresentadas pelos LEDs, tais como baixo custo, vida útil longa e baixa produção de calor.

Segundo MAFFEZZOLLI e TERZI (1995), a calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica que permite a determinação direta da taxa de reação assumindo que o calor produzido pela polimerização é proporcional ao número de unidades de monômeros reagidos. Esta técnica também é aplicada na predição de uma polimerização incompleta, onde a amostra já polimerizada é submetida a um regime de temperatura e observa-se a presença de um pico de reatividade residual, indicando que a amostra não foi completamente polimerizada. A reação pode ser reiniciada em condições que permitem um aumento na mobilidade molecular, pelo simples aquecimento da amostra, mostrando que monômeros residuais permanecem após a fotoativação.

NOMOTO (1997) avaliou a influência do comprimento de onda na polimerização de uma resina composta experimental cujo sistema fotoiniciador era à base de canforoquinona/dimetilaminoetilmetacrilato (CQ/DMAEMA). A intensidade de luz do aparelho New Light VL-II (GC.Corp.,Tokyo-Japan) foi medida sem o filtro. Filtros de interferência de banda estreita e filtros de densidade neutra foram utilizados para selecionar os comprimentos de onda. A resina composta foi inserida entre duas tiras de poliéster separadas por um espaçador de 40 μ m de espessura e fotoativada por 5, 10, 20, 30, 60 ou 90s. As amostras eram armazenadas a 37°C no escuro por 24h e depois submetidas à análise pela espectroscopia de infravermelho para avaliação do grau de conversão (DC) e conversão de polimerização (PC). O espectro de absorção da CQ e do sistema CQ/DMAEMA foi medido em metanol e em uma resina sem carga baseada em Bis-GMA/TEGDMA com um espectrômetro UV-Visível. As proporções de CQ/DMAEMA medidas foram 1/0,25; 1/0,5;1/1 e 1/2. A absorção máxima da CQ foi em 467nm, independente das proporções avaliadas. Com um tempo de polimerização de 5s, quanto mais o comprimento de onda aumentava a partir de 410nm, maior era o DC e PC. Aos 470nm, o DC máximo foi

observado, decrescendo a partir daí com o aumento do comprimento de onda. Com o aumento do tempo de polimerização, o comprimento de onda de máximo DC não se alterou. O autor concluiu que o comprimento de onda adequado para a polimerização deve estar na faixa de 450 a 490nm.

RUEGGERBERG et al. (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 fotoativação ou também um processo de pós-polimerização com calor. Utilizou-se uma fase resinosa composta por 50% de Bis-GMA e 50% de TEGDMA, em 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 da amostra foi apenas fotoativada com uma unidade de luz halógena com 400 mW/cm^2 (Optilux – Demetron). A outra metade das amostras foi fotoativada 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 (FTIR) mostrou que as amostras contendo maior quantidade de fotoiniciadores apresentam valores de grau de conversão, significativamente maiores, tanto para os processos de polimerização tradicional, quanto à adição do processo de calor. A resistência flexural biaxial não mostrou alteração 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 associados 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 significativa redução na lixiviação de seus componentes.

KRISHNAN e YAMUNA (1998) utilizaram uma resina composta experimental, variando a concentração do fotoiniciador canforoquinona, o tempo de exposição à fonte de luz ativadora, o tamanho de partículas de carga radiopacas, estudando seus efeitos na microdureza Vickers, resistência à compressão e à 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 melhoria significativa nos valores de resistência à compressão e a tração diametral. Entretanto, foram encontradas diferenças significativas para baixas quantidades de fotoiniciadores.

MILLS, JANDT E ASHWORTH (1999), avaliaram o desempenho de dois aparelhos fotoativadores, um LED, com uma potência de $82\text{mW}/\text{cm}^2$, composto por vinte e cinco diodos azuis contendo uma ponta acrílica de 6mm de diâmetro, e um aparelho convencional, a base de luz halógena, Coltolux 4®, com uma potência de $229\text{mW}/\text{cm}^2$ e ponta com 8mm de diâmetro. Utilizou-se três tipos de resina composta (Silux Plus®, cor U; P-50®, cor U e Z-100®, cor A3,5) polimerizadas por 40, 60, e 40s respectivamente, de acordo com instruções do fabricante. Seis amostras, de cada compósito, polimerizadas por cada aparelho foram confeccionadas em uma matriz de 4mm de diâmetro e 6mm de profundidade. A profundidade de cura foi avaliada com um penetrômetro, o qual consiste de uma agulha de 0,5mm firmemente conectada a um peso de 1.250g. Um mostrador digital calibrado com precisão de 0,01mm é conectado a este dispositivo. A medida é feita a partir da porção mais profunda da amostra, contrária à porção que ficou em contato com a ponta do fotoativador. A agulha vai penetrando na porção pastosa não polimerizada e pára quando alcança uma camada rígida. A profundidade de cura é lida diretamente no mostrador digital. Os resultados mostram que, para cada compósito, a profundidade de cura foi melhor com o LED do que com o Coltolux 4®. Este aumento na profundidade foi em torno de 0,2mm para cada compósito. A profundidade de cura registrada na resina composta Z-100® foi, em média, 1,5mm maior que para os outros dois materiais, para ambos os aparelhos. Os resultados sugerem que um LED, mesmo apresentando uma irradiação menor que um aparelho convencional, pode alcançar uma maior profundidade de polimerização. Porém, a irradiância do fotoativador convencional era a mínima aceitável, em torno de $300\text{mW}/\text{cm}^2$, uma intensidade de luz mais baixa que a normalmente utilizada. A composição das resinas compostas também é um fator que interfere na profundidade de cura. Quanto maior a proporção de carga, maior a dificuldade para a penetração da luz no interior da resina composta.

Em 2000, STANSBURY por meio de uma revisão de literatura sobre o processo de fotoativação dos materiais odontológicos, descreve o mecanismo da canforoquinona/amina. Foi mostrado que, a canforoquinona absorve luz com comprimento de onda de 468nm e se transfere para um estado excitado (Triplete). A canforoquinona excitada atrai uma molécula de amina terciária formando um complexo denominado Exciplex (Estado excitado complexo). 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 faz citações também de novas alternativas de fotoiniciadores com o objetivo de obter uma maior eficiência, como o 1-fenil,2-propanodiona

(PPD), o Lucirin TPO e o óxido bis-aquil fosfínico (BAPO), obtendo maiores valores de grau de conversão com menor exposição à luz.

Fotoiniciadores indutores de radicais livres tem sido caracterizado como citotóxicos, tanto quanto os monômeros residuais. Motivados por esta afirmação, MOIN-JAN et al. (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 fotoativáveis. Além disso, os autores também determinaram uma proporção satisfatória de agente fotoativador 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 variam de 0,3 a 0,9% p/p. Os corpos de prova foram polimerizados com luz halógena por 40s, 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.

CAUGHMAN e RUEGGERBERG (2002), afirmaram que o cirurgião-dentista deve conhecer os vários tipos de unidades fotoativadoras, a fim de definir um protocolo clínico que assegure uma adequada polimerização. As unidades fotoativadoras atualmente disponíveis variam em sua emissão espectral e densidade de potência e as resinas compostas também diferem grandemente quanto à facilidade de polimerização. Aparelhos que utilizam luz halógena atualmente oferecem a opção de uma polimerização utilizando alta potência, na tentativa de reduzir o tempo clínico ou apresentarem a função "soft-start", onde a intensidade de luz inicial é pequena, tornando-se gradualmente maior. Esta variação no protocolo de polimerização tem como objetivo minimizar o "stress" de contração de polimerização das resinas compostas. Aparelhos de arco de plasma produzem uma luz com largo espectro, e estas unidades devem conter um filtro potente para barrar os comprimentos de onda indesejáveis. Estes aparelhos promovem uma polimerização muito rápida, o que aumenta o "stress" de contração de polimerização. Os diodos emissores de luz – LEDs – emitem uma luz em uma faixa estreita de comprimento de onda, faixa esta que se

equivale ao espectro de absorção da canforoquinona, o fotoiniciador presente na maioria das resinas compostas. Os LEDs dispensam a utilização de filtros, são silenciosos, pois não necessitam de sistema de ventilação. Há duas desvantagens ao se utilizar os LEDs. Uma vez que o espectro de emissão é estreito, eles somente irão polimerizar materiais que utilizam a canforoquinona como fotoiniciador. Outra limitação é que eles são menos efetivos em polimerizar cores escuras de compósitos de micropartículas. Mesmo que o tempo de exposição seja aumentado, os compósitos não exibem o mesmo grau de conversão alcançado quando outras unidades fotoativadoras são utilizadas. Estes problemas serão solucionados quando LEDs mais potentes forem desenvolvidos e quando LEDs com diferentes espectros de emissão forem disponibilizados para uso na odontologia.

NOMURA et al. (2002) compararam, por meio de análise térmica, características de resinas compostas fotoativadas, utilizando tipos diferentes de fontes de luz; duas do tipo convencional halógena com uma unidade de luz emitida por diodo (LED). Resinas experimentais, tendo como base uma mistura de Bis-GMA e TEGDMA, na proporção de 60:40 em peso foram preparadas variando na mesma proporção de 0.5 em peso seus fotoiniciadores que eram: CQ/DMPT ou CQ/DMAEMA. Para fotoativação dessas duas resinas, utilizou-se um tempo de 40s. Calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi o teste utilizado para examinar as características das resinas após a fotoativação. A energia utilizada para a decomposição das resinas foi calculada pelos picos endotérmicos das curvas obtidas quando as espécies eram submetidas a três diferentes razões de aquecimento, 5,10 e 15°C/min durante a DSC. A energia gasta para a decomposição das espécies onde se utilizou o LED, como unidade fotoativadora, foi maior que 220 kJ/mol, já nas espécies fotoativadas com o uso de luz halógena, gastou-se menos que 192 kJ/mol. O ensaio de dureza Knoop das mesmas espécies foi medido, e foi maior com o LED do que com a unidade de luz halógena. Entretanto, resinas fotoativadas com LEDs possuem um maior grau de polimerização e mais estabilidade tri-dimensional estrutural em comparação às resinas fotoativadas com lâmpadas halógenas.

CAVALHEIRO et al. (2002) demonstraram com experimentos simples, como alguns fatores experimentais controláveis pelo operador, podem alterar os resultados DSC e a importância de fixar condições experimentais para reprodutibilidade dos experimentos térmicos diferenciais. Em seus experimentos, foi empregada a sacarina, um adoçante artificial muito comum em produtos dietéticos. As curvas TG/DTG foram obtidas em um módulo termogravimétrico TGA-951 (TA – Instruments), acoplados a um analisador térmico TA 2000 (TA – Instruments), utilizando-se razão de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera dinâmica de ar e de nitrogênio, com vazão de gás da ordem de 100 ml/min, sob

pressão atmosférica. As massas de amostras foram da ordem de 7mg com precisão de $\pm 1\mu\text{g}$. A temperatura máxima foi de 450°C , em suporte de amostra de platina. Com o objetivo de elucidar o mecanismo de decomposição, uma amostra de aproximadamente 0,5g de sacarina foi aquecida em um tubo de ensaio (20x2 cm), e imerso em glicerina, com um termômetro acoplado ao tubo. As curvas DSC foram obtidas em um módulo calorimétrico exploratório diferencial DSC 910 (TA Instruments) (tipo fluxo de calor), acoplado a um analisador térmico TA 2000 (TA Instruments). Nos ensaios, utilizou-se sacarina de Aldrich com pureza de no mínimo 99%, suporte de amostra de alumínio, atmosfera de ar e nitrogênio. O equipamento foi previamente calibrado para temperatura utilizando como padrões os pontos de fusão de índio ($156,4^{\circ}\text{C}$) e zinco ($419,5^{\circ}\text{C}$) metálicos, com pureza de 99,99%. A calibração para energia foi feita com base na entalpia de fusão do índio metálico, $\Delta H_{\text{fus}} = 28,5 \text{ J g}^{-1}$. Foram calculados os fatores de correção conforme procedimentos e especificação do fabricante. Para demonstração da influência dos diferentes parâmetros, em cada caso, fixou-se uma série de parâmetros variando-se os fatores analisados como: razão de aquecimento, massa de amostra, vazão do gás de controle da atmosfera do forno, adensamento da amostra e tipos dos gases da atmosfera do forno. Pelos resultados, concluiu-se que vários fatores são importantes para se obter resultados reproduzíveis em experimentos DSC. Assim, é fundamental relatar todos os parâmetros usados, como massa de amostra, natureza do suporte amostra, vazão e natureza do gás de arraste, razão de aquecimento, entre outros. Parâmetros referentes ao histórico da amostra também foram importantes. Alguns parâmetros podem ser manipulados pelo operador e outros, relacionados com as características físico-químicas da amostra e da construção do equipamento não podem ser controlados, mas devem igualmente ser reportados para reprodutibilidade nos resultados. Salientou-se que as técnicas diferenciais, tanto o DSC quanto o DTA, podem fornecer informações complementares ao TG, pois mesmo que não haja mudança na massa de amostra podem ocorrer eventos térmicos relacionados a eventos físicos, como fusão, sublimação, etc.

FRANCO e LOPES (2003) em uma revisão sobre os quatro tipos de aparelhos atualmente disponíveis para a fotoativação: luz halógena, arco plasma, laser de argônio e diodos emissores de luz – LEDs descrevem as características, vantagens, desvantagens e limitações de cada aparelho. A tecnologia LED difere bastante do convencional, uma vez que sempre foi consenso que aparelhos fotoativadores deveriam emitir uma alta intensidade de luz para que conseguissem proporcionar uma polimerização adequada de uma resina composta. Os aparelhos à base de LED apresentam uma baixa densidade de potência, mas a luz produzida por eles apresenta um espectro de emissão em banda estreita, com o pico máximo próximo aos 470nm. Desta forma, mesmo tendo uma baixa densidade de potência,

estes aparelhos emitem toda a luz dentro do espectro de absorção máxima da canforoquinona. É neste aspecto que se encontra a diferença do LED para os aparelhos convencionais, pois estes últimos produzem luz fora do espectro de absorção da CQ, energia esta que não é útil para a fotoativação. Segundo os autores, pesquisas visando avaliar a viabilidade do uso de LED para fotoativação de resinas compostas, vêm sendo realizadas e os resultados têm sido favoráveis e similares aos alcançados com a luz halógena, especialmente se a porção de resina não exceder 2mm.

CORRÊA (2003), em sua tese de Doutorado, avaliou o grau de conversão de uma resina fotoativável experimental, contendo Bis-GMA, Bis-EMA, UDMA e TEGDMA. Os fotoiniciadores incorporados à resina foram: 1) Lucirin TPO + canforoquinona/amina; 2) PPD + canforoquinona/amina; 3) BAPO + canforoquinona/amina; 4) Canforoquinona/amina; 5) Lucirin TPO; 6) PPD; 7) 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^{-1}) e alifática (1639 cm^{-1}), 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.

PALACIO e ZAVAGLIA (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_2 na proporção de 70% em peso. Foram realizados testes de grau de conversão, resistência flexural, módulo flexural, resistência à 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 na concentração de 1,5% em peso, como o melhor nos testes realizados. Concluíram também, que as reações de fotoativação são processos complexos onde a viscosidade do material e a concentração de radicais livres formada são parâmetros fundamentais.

N. EMANI e K. J. M. SÖDERHOLM (2005) avaliaram a hipótese de que a velocidade e o grau de conversão podem ser favoravelmente modificados pelo uso de diferentes protocolos de fotoativação e diferentes tipos de fotoiniciadores/co-iniciadores. Em seus estudos, a uma mistura de Bis-GMA e TEGDMA, em proporção 50:50 em peso foi adicionado 0,02 mM de fotoiniciador. Os fotoiniciadores utilizados nesta pesquisa foram a CQ ou PPD, e os co-iniciadores DABE, CEMA ou DMAEMA. A essas seis combinações, submetem-se três tipos de tratamentos fotoativadores. O primeiro tratamento de cura foi realizado por aparelho fotoativador à base de luz halógena, na técnica convencional. O segundo tratamento de cura foi realizado pelo mesmo aparelho, porém na técnica “soft start” com baixa intensidade, $< 100 \text{ mW/cm}^2$ nos primeiros 5 segundos até a mais elevada intensidade atingida por esse aparelho (Ellipar Thrilight-3M ESPE, Seefeldt, Germany), 850 mW/cm^2 . O terceiro método foi realizado por um aparelho LED (Free Light-3M ESPE), com intensidade de 450 mW/cm^2 . O grau de conversão foi analisado por meio da calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os resultados mostraram que uma maior velocidade de conversão foi obtida pela técnica convencional, seguida pela fotoativação com o LED e pela técnica “soft start”. Após 40s a fotoativação convencional e a técnica “soft start” produziram um grau de conversão maior que com o uso do LED. Entretanto, diferentes interações ocorreram entre as diferentes variáveis (método de cura e co-iniciador). Inicialmente a CQ foi mais eficiente do que o PPD, mas após 40s, a diferença foi insignificante. Conclui-se com esse experimento que com o uso da técnica “soft start” e uma apropriada combinação entre fotoiniciador/co-iniciador é possível realizar um processo de cura lenta e um elevado grau de polimerização utilizando um tempo de cura de 40s.

NEUMANN et al. (2006) mostraram que para avaliar a eficiência de fotoativação de resinas compostas é necessário conhecer a extensão de luz emitida pela unidade fotoativadora e a absorção de luz pelos fotoiniciadores. Por outro lado, a eficiência da absorção de luz para a produção de radicais iniciadores do processo de polimerização é

também de grande importância. Entretanto, a determinação prévia da eficiência da absorção de luz é usada em conjunção com os fotoiniciadores, na formação dos radicais iniciadores da polimerização, para ser possível a comparação do processo total em uma base equivalente. Este parâmetro foi usado para identificar a melhor performance para o processo fotoquímico com os fotoiniciadores específicos. Nesta proposta a eficiência do LED (Ultrablue) e uma luz halógena (Optilux 401) foram testadas comparando suas performances com o fotoiniciador canforoquinona (CQ); 1-fenil, 2-propanodiona (PPD); óxido Mono-aquil-fosfínico (Lucirin TPO); e óxido bis-aquil fosfínico (Irgacure 819). A extensão de fotoativação por absorção de luz foi determinada pela polimerização de radicais obtidos no uso dos fotoiniciadores para polimerizar metil metacrilato, e posteriormente combinados com a previamente determinada faixa de absorção de luz. Em seus resultados, concluiu-se que embora a baixa produção de radicais iniciadores presentes na canforoquinona, sua eficiência de polimerização é praticamente mais elevada quando se utiliza o aparelho Ultrablue. Por outro lado, Lucirin TPO é muito mais eficiente do que outros fotoiniciadores quando submetidos a luz halógena, exatamente pela elevada produção de radicais iniciadores e compatível sobreposição de seu espectro de absorção com a luz emitida por essa unidade fotoativadora.

ALVIM et al. (2007) identificaram e quantificaram a canforoquinona presente em diferentes marcas de resinas compostas em função da cor. Filtek Z250 A3 (FZA3), Filtek Z250 Incisal (FZ1), Pyramid Enamel A1 (PEA1), Pyramid Enamel Translucent (PET), Filtek Supreme A3E (FSA3) e Filtek Supreme GT (FSGT) foram as resinas e cores utilizadas neste experimento. Inicialmente pesou-se 500 mg de cada resina e dissolveu-se essa quantidade em 10 ml de metanol. As amostras foram centrifugadas com o objetivo de acelerar a sedimentação das partículas inorgânicas. Utilizando-se de uma pipeta, 0,8 ml de solução sobrenadante foi coletada e essas amostras injetadas no aparelho de cromatografia gasosa (GC-17A-SHIMADZU) acoplado ao espectrômetro de massa (QP-5050-SHIMADZU). Os resultados foram comparados com soluções de canforoquinona pura, usada como padrão. O tratamento estatístico foi realizado pelo teste de T-student, ($p=0,05$) significativo ao nível de 5%, comparando-se os resultados entre as cores em uma mesma marca. Em seus resultados, uma menor quantidade de canforoquinona foi encontrada no Filtek Z250 Incisal (FZ1) quando comparada com A3 (FZA3). Por outro lado, a resina Filtek Supreme caracterizou-se uma elevada quantidade de canforoquinona na cor incisal. Na resina Pyramid Enamel somente identificou-se a canforoquinona na cor A1, enquanto o fotoiniciador usado na cor Translucent não foi identificado. Baseado nesses dados os autores concluíram que é possível uma mesma marca de resina composta possuir diferenças de quantidade e tipo de fotoiniciador em sua composição.

3 - OBJETIVO

Geral: Avaliar a influência da intensidade e compatibilidade do perfil espectral da luz emitido por diferentes fontes fotoativadoras e o perfil de absorção dos fotoiniciadores presentes nas resinas compostas, durante o processo de polimerização, por meio da conversão.

Específico: Avaliar a influência de diferentes fontes fotoativadoras; uma halógena: Optilux™ 500 (Demetron/Kerr) e três gerações de LEDs: LEC-470 I (MMOptics), Raddi Plus (SDI) e Ultra-Lume™ LED 5 (ULTRADENT); quanto ao espectro de emissão de luz, a intensidade destes aparelhos, bem como a conversão e a influência dos diferentes fotoiniciadores existentes nas quatro resinas compostas: Durafill® VS (Heraeus-Kulzer), Tetric® Ceram (Ivoclar/Vivadent), Filtek™ Supreme XT (3M™ESPE™), Aelite™ LS Packable (Bisco); por meio de calorimetria exploratória diferencial (DSC).

4 - MATERIAL E MÉTODOS

O QUADRO 1 lista os quatro aparelhos utilizados neste estudo.

QUADRO 1

Dados dos aparelhos utilizados no experimento

APARELHO	TIPO	FABRICANTE
Optilux™ 500	Lâmpada halógena	Kerr
LEC-470 I	LED 1ª Geração	MMOptics
Radii Plus	LED 2ª Geração	SDI
Ultra-Lume™ LED 5	LED 3ª Geração	Ultradent

O fotoativador convencional Optilux™ 500 (Kerr Corporation – 1717 West Collins Orange, CA 92867 - USA), à base de lâmpada halógena de 75W/12V está ilustrado na FIG. 1A e será chamado de LH. Segundo o fabricante, o LH tem um bulbo de quartzo com um filamento de tungstênio que irradia luz através de um filtro com comprimento de onda na faixa de 400 a 500nm. Os LEDs avaliados: LEC-470 I (MMOptics Ltda – São Carlos, SP - Brasil), Radii Plus (SDI Limited – Bayswater, Victória 3153 – Austrália) e Ultra-Lume™ LED 5 (Ultradent Products, Inc. 505 West 10200 South – South Jordan, UT 84095 – USA) serão chamados de LED1, LED2 e LED3 e estão ilustrados na FIG. 1B, 1C e 1D, respectivamente. Ao contrário das lâmpadas halógenas cuja luz é gerada por filamentos incandescentes, os LEDs convertem a energia elétrica diretamente em Luz por eletroluminescência através de feixes de semicondutores. A composição do material utilizado como semicondutor é o que determina o comprimento de onda e a cor da luz emitida. No caso dos aparelhos para fotoativação, LED1 e LED2, os semicondutores consistem de nitreto de índio e gálio (InGaN) e são capazes de emitir um espectro de luz de 450 a 490nm e cor azul, correspondendo ao pico máximo de absorção pela canforoquinona (470nm), principal fotoiniciador da polimerização das resinas compostas. O aparelho LED3, além de possuir um LED central com características dos LEDs acima citados, ele possui mais quatro LEDs periféricos com semicondutores constituídos de nitreto de gálio + carbureto de silício (GaN+SiC), com espectro de luz de 380 a 440nm e cor violeta/azul violeta. (FIG. 2)



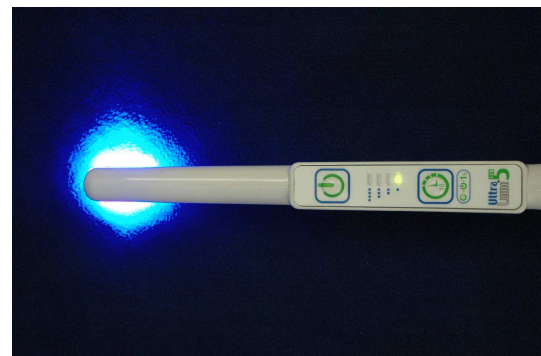
A



B



C



D

FIGURA 1 – (A) Optilux™ 500 (Demetron/Kerr); (B) LEC-470 I (MMOptics); (C) Radii Plus (SDI); (D) Ultra-Lume™ LED 5 (ULTRADENT).



FIGURA 2 - Ultra-Lume™ LED 5 (ULTRADENT). Vista do LED central com espectro de luz com 450 a 490nm e cor azul e dos quatro LEDs periféricos com espectro de luz com 380 a 440nm e cor violeta/azul violeta.

Com o objetivo de medir o espectro de comprimento de onda que cada aparelho emitia, para posteriormente avaliar se sua zona de atuação encontrava dentro do comprimento de onda útil aos fotoiniciadores constituintes das resinas utilizadas em nosso experimento, fez-se servir de um espectrômetro. A potência registrou-se por meio de um medidor de potência (FieldMASTER™-Coherent-USA).

O aparelho para medida dos espectros, ilustrado na FIG. 3, através de um detector, identifica a intensidade de luz em função de cada comprimento de onda emitido pela lâmpada e possui as seguintes descrições: programa= OOIBase 32 Version 2.0.2.2, Spectrometer Serial Number= USB2E7609, Spectrometer Ocean Optics, Integration Time (msec)= 100, ADC Type= USB2000, Number of Pixels in File= 2048. Esse aparelho foi fabricado pelo Instituto de Física de São Carlos – USP – São Paulo.



FIGURA 3 – Espectrômetro.

Baseado nas medidas realizadas, os gráficos abaixo ilustram os espectros de emissão dos aparelhos fotoatadores.

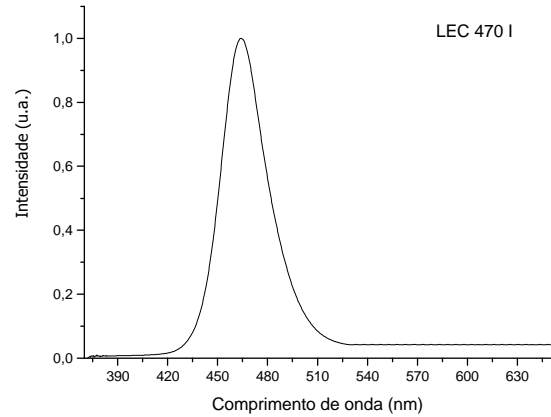
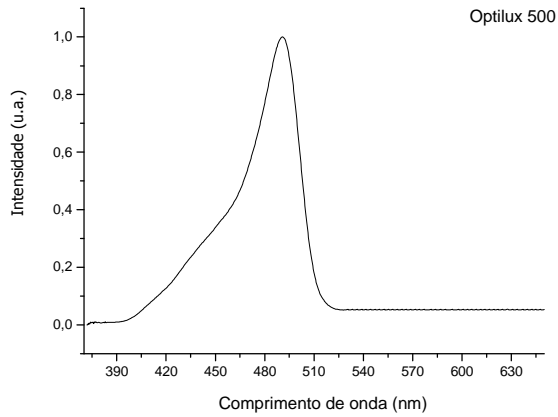


GRÁFICO 1 - Optilux™ 500 (Demetron/Kerr)

GRÁFICO 2 - LEC-470 I (MMOptics)

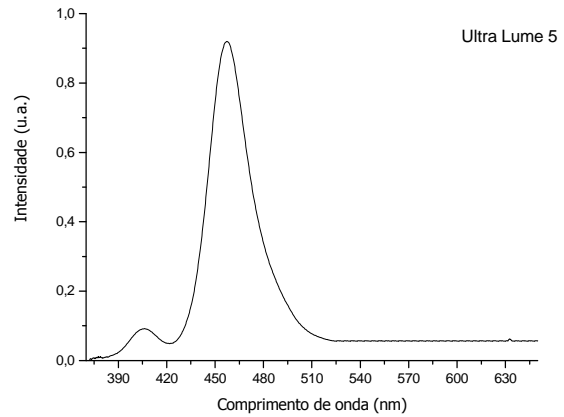
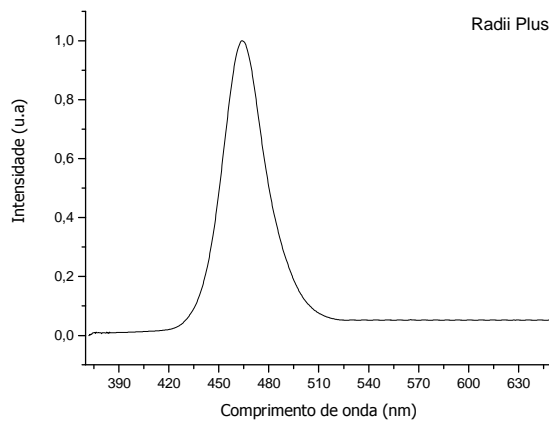


GRÁFICO 3 - Ralii Plus (SDI)

GRÁFICO 4 - Ultra-Lume™ Led 5
(ULTRADENT)

- GRÁFICO 1 – Curva representativa de identificação da intensidade de luz em função do comprimento de onda emitida pelo aparelho Optilux™ 500 (Demetron/Kerr).
- GRÁFICO 2 – Curva representativa de identificação da intensidade de luz em função do comprimento de onda emitida pelo aparelho LEC-470 I (MMOptics).
- GRÁFICO 3 – Curva representativa de identificação da intensidade de luz em função do comprimento de onda emitida pelo aparelho Ralii Plus (SDI).
- GRÁFICO 4 – Curva representativa de identificação da intensidade de luz em função do comprimento de onda emitida pelo aparelho Ultra-Lume™ LED 5 (ULTRADENT).

O medidor de potência pode ser visto na FIG. 4. Os aparelhos fotoativadores foram fixados com a ponta encostada na parte mais central do sensor do medidor e foram mantidos nessa posição no momento da leitura. Os aparelhos eram adaptados ao sensor que era fixado através de garras auxiliares para que não houvesse mudança de posição.



FIGURA 4 – Medidor de potência (FieldMASTER™ Coherent-USA); com aparelho Ultra-Lume™ LED 5 (ULTRADENT) encostado ao sensor, que era mantido fixo durante a medida.

Após a medição das potências, obteve-se as medidas das pontas condutoras de luz dos aparelhos por meio de um paquímetro digital eletrônico Mitutoyo/0-100mm (Mitutoyo Sul Americana Ltda – Suzano, SP –Brasil) como pode ser visto na FIG. 5A, 5B, 5C e 5D.

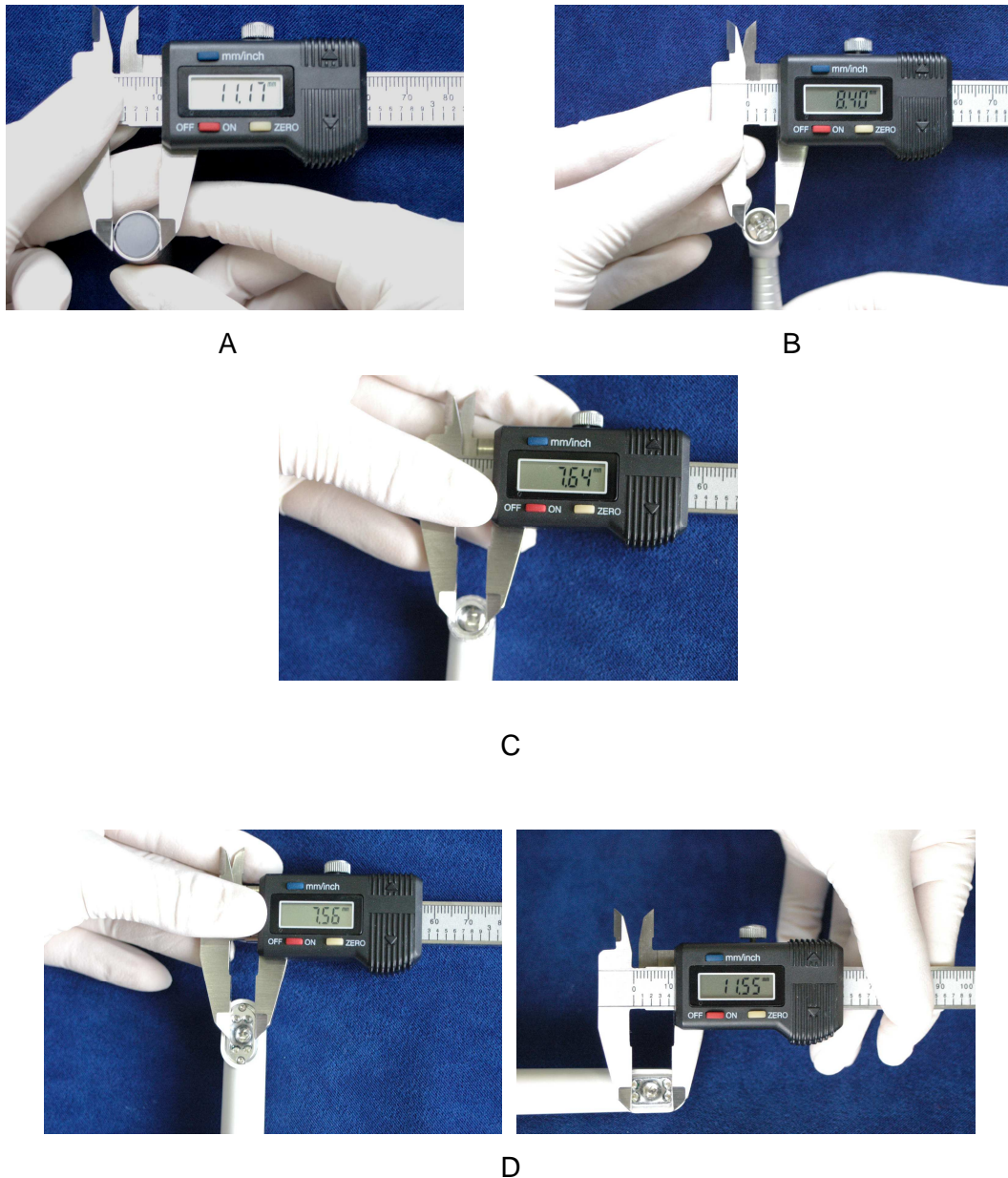


FIGURA 5 – Medição das pontas condutoras de luz dos aparelhos (A) Optilux™ 500 (Demetron/Kerr); (B) LEC-470 I (MMOptics); (C) Radii Plus (SDI); (D) Ultra-Lume™ LED 5 (ULTRADENT).

As áreas das pontas condutoras de luz foram calculadas nos aparelhos LH, LED1 e LED2, de formato circulares, utilizando-se da fórmula matemática $\text{Área} = \pi \cdot d^2/4$. Já no aparelho LED3, com ponta condutora de formato retangular, utilizou-se da fórmula matemática $\text{Área} = L \cdot \ell$.

Para se determinar a intensidade de luz dos aparelhos, também denominada irradiância ou densidade de potência, calculou-se o resultado da divisão de sua potência pela área da extremidade de saída de luz da ponta condutora.

A TABELA 1 lista os valores das potências, áreas e intensidades dos aparelhos utilizados neste experimento.

TABELA 1 - Valores das potências, áreas das pontas condutoras de luz e intensidade dos aparelhos utilizados no experimento

APARELHO	POTÊNCIA	ÁREA	INTENSIDADE
Optilux™ 500	284 mW	0,46 cm ²	613,4 mW/cm ²
LEC-470 I	36 mW	0,43 cm ²	83,7 mW/cm ²
Radii Plus	345 mW	0,34 cm ²	1014,7 mW/cm ²
Ultra-Lume™ LED 5	623 mW	0,75 cm ²	825,2 mW/cm ²

O QUADRO 2 lista as características das resinas compostas avaliadas neste estudo quanto à cor, tipo de partículas, lote e fabricante.

QUADRO 2

Dados das resinas compostas utilizadas no experimento

RES. COMPOSTA	COR	TIPO	LOTE	FABRICANTE
Durafill® VS	Superlight	Micropartículas c/ CQ	010127	Heraeus-Kulzer
Tetric® Ceram	Bleach I	Híbrida c/ CQ e Lucirin	F59518	Ivoclar/Vivadent
Filtek™ Supreme XT	CT	Nanopartículas c/ CQ	6AJ	3M™ESPE™
Aelite™ LS Packable	Neutral	Híbrida c/ CQ	060000497	Bisco

Segundo os respectivos fabricantes, a resina composta Durafill® VS (Heraeus-Kulzer GmbH & Co. KG Grüner Weg 11 D-63450 Hanau – Alemanha) é à base de micropartículas pré-polimerizadas, produzida com base em uretano dimetacrilato (UDMA), contendo dióxido de silício altamente disperso, com um conteúdo de carga de 55% em massa e utilizando como fotoiniciador, a canforoquinona. A resina composta Tetric® Ceram (Ivoclar/Vivadent AG FL-9494 Schaan/Liechtenstein) é híbrida de partículas finas, possuindo uma matriz de monômero composta por Bis-GMA, dimetacrilato de uretano e trietilenoglicol dimetacrilato. A carga inorgânica é constituída por vidro de bário, trifluoreto de itérbio, vidro de fluorsilicato de alumínio e bário, dióxido de silício altamente disperso e óxidos mistos esferoidais. Além disto, contém catalisadores, estabilizadores e pigmentos. O conteúdo total

de carga inorgânica é de 79% em massa e utiliza como fotoiniciadores a canforoquinona e o Lucirin TPO. A resina Filtek™ Supreme XT (3M™ESPE™ Irvine, CA 92714 – USA) é nanoparticulada, composta por bisfenol A polietilenoglicol diéter dimetacrilato, diuretano dimetacrilato, bisfenol A di-glicidil éter dimetacrilato, trietilenoglicol dimetacrilato, pigmento, agregado de matriz de sílica e sílica não aglomerada/não agregada. Seu conteúdo de carga é de 72,5% em massa e como fotoiniciador possui a canforoquinona. Por último, a resina composta Aelite™ LS Packable (Bisco, Inc. 1100 W. Irving Park Rd. Schaumburg, IL 60193 – USA) é híbrida, condensável, composta por bisfenol A dimetacrilato etoxilado, bisfenol A di-glicidil metacrilato, partículas de vidro e sílica amorfa. Seu conteúdo de carga é de 86,5% em massa.



FIGURA 6 – Resinas compostas utilizadas no experimento. Durafill® VS (Heraeus-Kulzer), Tetric® Ceram (Ivoclar/Vivadent), Filtek™ Supreme XT (3M™ESPE™), Aelite™ LS Packable (Bisco).

4.1 - CONFECÇÃO DO CORPO DE PROVA

Com o objetivo de determinar a proporção em massa da parte inorgânica da resina composta e a sua estabilidade térmica, para posterior análises na DSC, foram confeccionados três corpos de prova de cada resina composta em formato cilíndrico, com 3mm de diâmetro e 1mm de profundidade.

Uma matriz de aço inoxidável, desenvolvida por ASSIS (2002), utilizada para confeccionar as amostras, foi feita por torneamento convencional (base, tampa, pino de localização e tarugos) e eletroerosão a fio (matriz intermediária). Esta tecnologia utilizada para construção da matriz intermediária permite a obtenção de uma superfície relativamente lisa, o que facilita a retirada do corpo de prova. Além disso, a precisão do corte e a lisura de superfície permitem um íntimo contato entre as paredes da matriz, prevenindo a passagem de luz ambiente.

A base da matriz (FIG. 7A), com 18 mm de altura e 43 mm de diâmetro, possui uma depressão central com 19 mm de diâmetro e 3 mm de profundidade, servindo como nicho para o encaixe justaposto das duas metades da matriz intermediária (FIG. 7B) que se adaptam, sob pressão, permitindo a inserção da resina composta sem extravasamento. A base apresenta dois orifícios na parte inferior que são utilizados para remoção da matriz intermediária, que se desloca ao se inserir o pino guia e pressioná-lo de baixo para cima (FIG. 7C). O pino guia (FIG. 7D) serve também como referência para o correto encaixe da matriz intermediária.

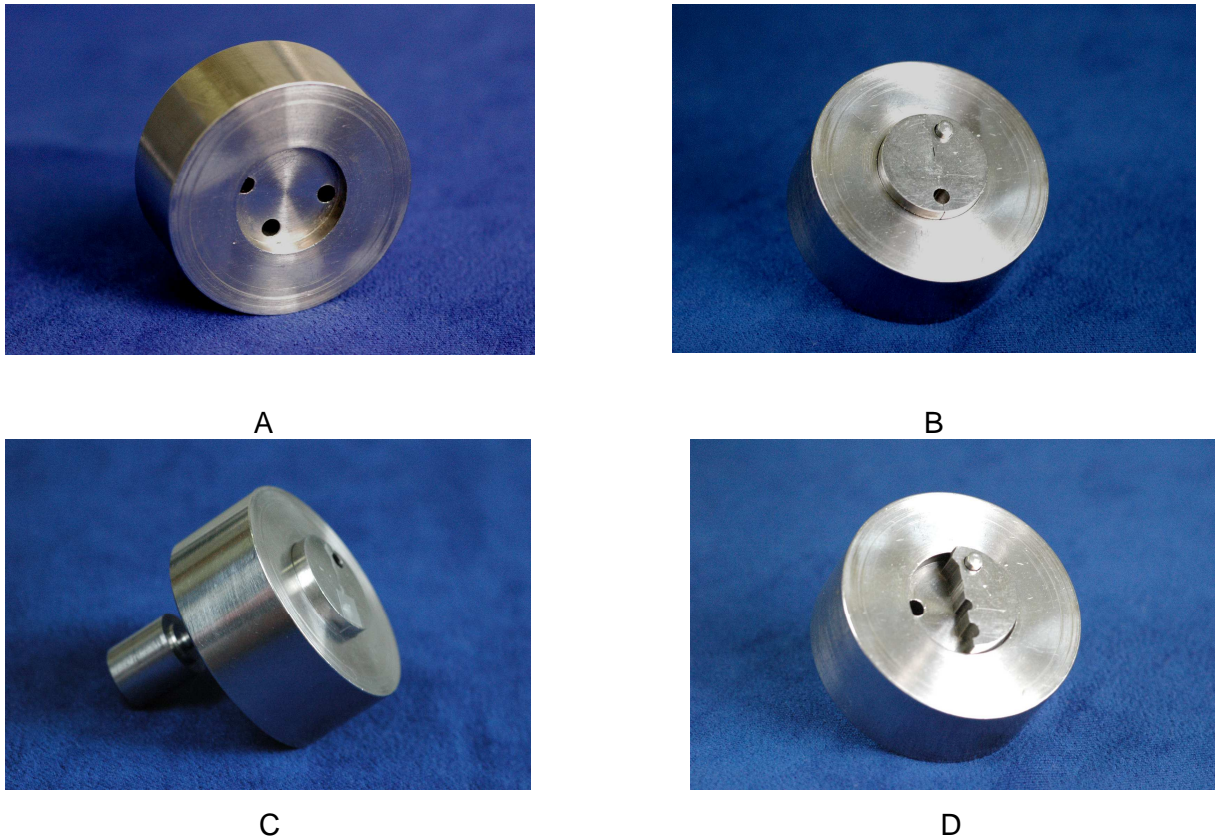
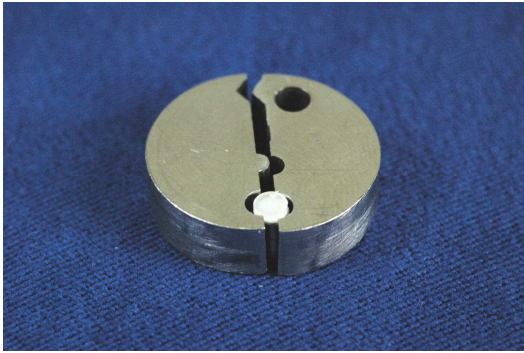
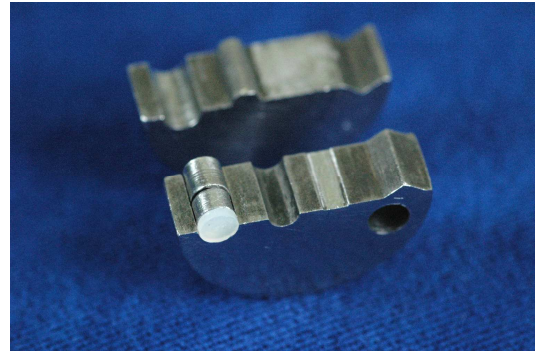


FIGURA – 7 (A) Base da matriz; (B) Adaptação das duas metades da matriz intermediária; (C) Inserção do pino guia na parte inferior da base para remoção da matriz intermediária e (D) utilização do pino guia como referência para o correto encaixe da matriz intermediária.

A matriz intermediária, com 19mm de diâmetro e 6mm de altura, é bipartida com dois orifícios periféricos. Um dos orifícios, onde os corpos de prova foram confeccionados, localiza-se entre as duas metades da matriz e possui 3mm de diâmetro e 6mm de profundidade (FIG. 8A). Como cada corpo de prova foi confeccionado com apenas 1mm de profundidade, foram adaptados dois tarugos de aço com 2 e 3mm de altura no orifício, reduzindo assim sua profundidade para 1mm (FIG. 8B). O outro orifício serve como referência para encaixe do pino guia.



A



B

FIGURA – 8 (A) Matriz intermediária e corpo de prova após remoção da base; (B) Matriz intermediária aberta onde temos a vista do corpo de prova com 1mm de profundidade e os dois tarugos com 2 e 3mm de profundidade.

As tampas da matriz possuem 43mm de diâmetro e apresentam um nicho central na parte inferior com as mesmas proporções da base, para se encaixar sobre a matriz intermediária. Encontram-se no ANEXO A e (FIG. 9A), adaptação do modelo idealizado por ASSIS, 2002, as quatro diferentes tampas confeccionadas. Nelas, podemos observar as duas aberturas superiores, uma para a adaptação do pino guia e a outra para adaptação das pontas das diferentes unidades de luz (FIG. 9B), mantendo a extremidade do condutor de luz (janela de emissão de luz) o mais próximo possível das resinas compostas que foram utilizadas neste experimento.



A



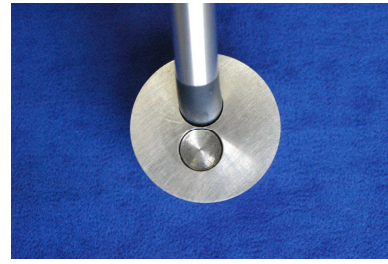
B

FIGURA 9 – (A) Tampas da matriz com diferentes aberturas de encaixe das pontas das diferentes unidades de luz e matriz intermediária devidamente fixada na matriz base; (B) Pontas das diferentes unidades de luz.

As FIGURAS 10A/B, 10C/D, 10E/F e 10G/H ilustram separadamente as tampas, pontas ativadoras e encaixe das duas peças.



A



B

FIGURA 10 – (A) Tampa, ponta ativadora do aparelho Optilux™ 500 e (B) encaixe das duas peças.



C



D

FIGURA 10 – (C) Tampa, ponta ativadora do aparelho LEC-470 I e (D) encaixe das duas peças.



E

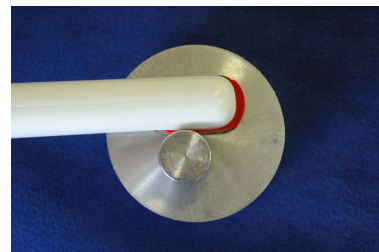


F

FIGURA 10 – (E) Tampa, ponta ativadora do aparelho Radii Plus e (F) encaixe das duas peças.



G



H

FIGURA 10 – (G) Tampa, ponta ativadora do aparelho Ultra-Lume™ LED 5 e (H) encaixe das duas peças.

O encaixe da tampa da matriz e a adaptação do pino-guia proporcionam um alinhamento correto entre as partes da matriz, permitindo que o orifício onde sejam confeccionados os corpos de prova fique centralizado com relação à ponta condutora do fotoativador (FIG. 11A e B).



FIGURA 11 – (A) Pino guia atravessando a tampa, a matriz intermediária e a base, garantindo o correto alinhamento da parte central do orifício onde serão confeccionados os corpos de prova, (B) Ajuste da ponta da unidade de luz na tampa da matriz, objetivando o alinhamento da parte central da ponta óptica com o orifício da matriz, já centralizado.

Um instrumental de “Tompson” foi utilizado para inserção da porção de resina na matriz intermediária, assegurando que cada corpo de prova fique com 1mm de altura (FIG. 12A). Uma tira de poliéster também foi colocada sobre o incremento de resina, proporcionando um nivelamento com a matriz intermediária, impedindo o contato da extremidade do condutor de luz com a camada superficial da resina e padronizando a lisura de superfície dos corpos de prova. (FIG. 12B).

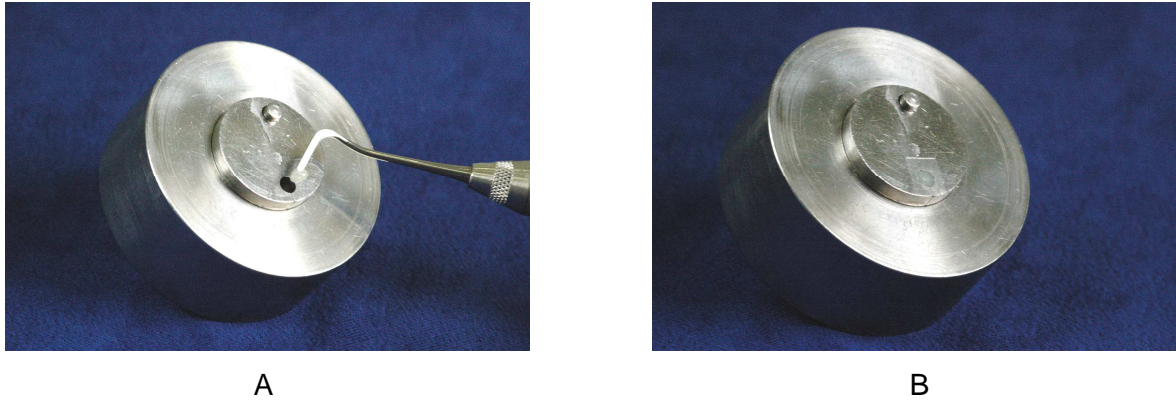


FIGURA 12 – (A) Inserção da porção de resina composta no orifício da matriz intermediária, onde se confecciona o corpo de prova, utilizando-se de um instrumental de “Tompson”. (B) Vista da tira de poliéster sobre o incremento de resina, colocada com o objetivo de proporcionar um nivelamento com a matriz intermediária, impedir o contato da extremidade do condutor de luz com a camada superficial da resina e padronizar a lisura de superfície dos corpos de prova.

Após adaptação da tampa e ajuste da ponta do fotoativador na abertura para encaixe da mesma, acionou-se o botão de ativação da luz. Todas as medidas foram feitas em triplicatas e um valor médio de três foi obtido.

4.2 - TERMOGRAVIMETRIA (TG)

Os corpos de prova foram fotoativados pelo aparelho fotopolimerizador Optilux™ 500 (LH), nos tempos recomendados pelos fabricantes e imediatamente submetidos à medida pela Termogravimetria (TG).

A Termogravimetria (TG), assim como a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) são métodos de análise térmica empregados com grande frequência na caracterização de polímeros. Na TG, o parâmetro medido é a massa, isto é, detecta-se, utilizando uma termobalança, o ganho ou perda de massa que ocorre na amostra em função de uma variação de temperatura ou tempo à temperatura constante. O transdutor ou sensor utilizado na Termogravimetria (TG) é uma balança registradora. As técnicas termoanalíticas fornecem resultados na forma de curvas as quais contêm as informações a respeito da variação do parâmetro medido.

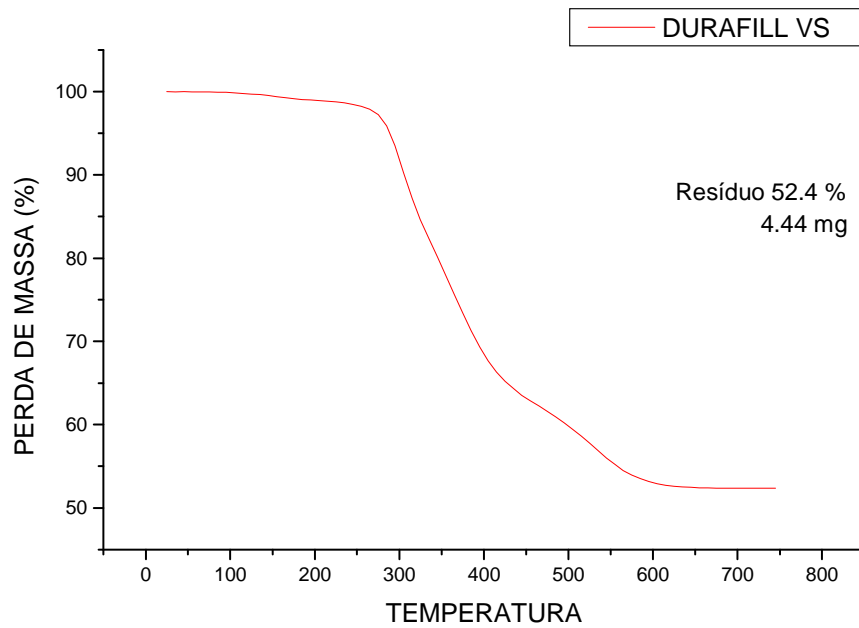
As curvas TG/DTG foram obtidas a razão de aquecimento de 10°C/min em atmosfera dinâmica de ar. Foram utilizados cadinhos de alumina (Al_2O_3) de 70 μl de capacidade.

O equipamento utilizado é composto por uma microbalança (METTLER M3), um forno (METTLER TG 50) e uma interface (METTLER STAR-e) da METTLER Instrumente AG, Greifensee – Switzerland. FIG. 13.

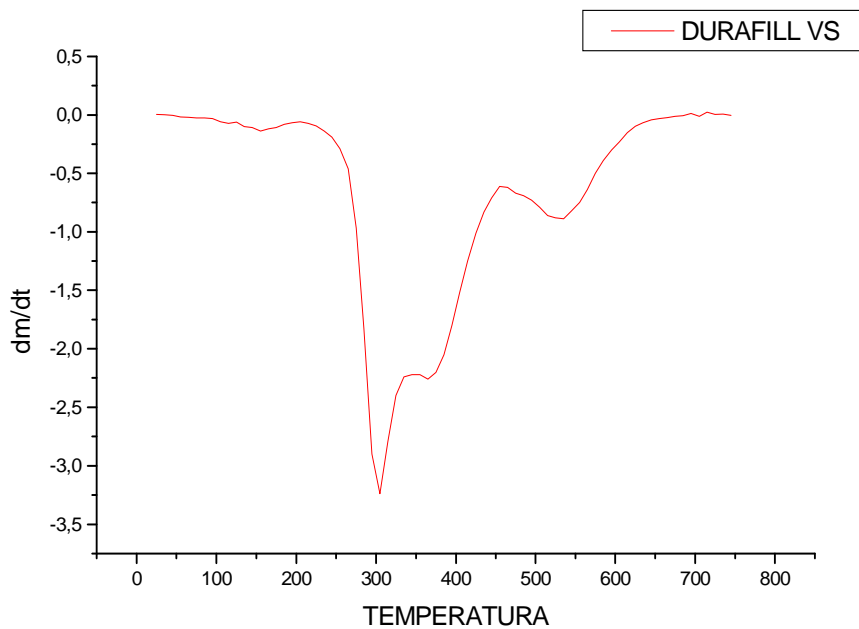


FIGURA 13 – Equipamento utilizado na Termogravimetria (TG).

Os gráficos abaixo demonstram os resultados das medidas de termogravimetria (TG) obtidos das amostras das diferentes resinas compostas utilizadas nesse estudo.

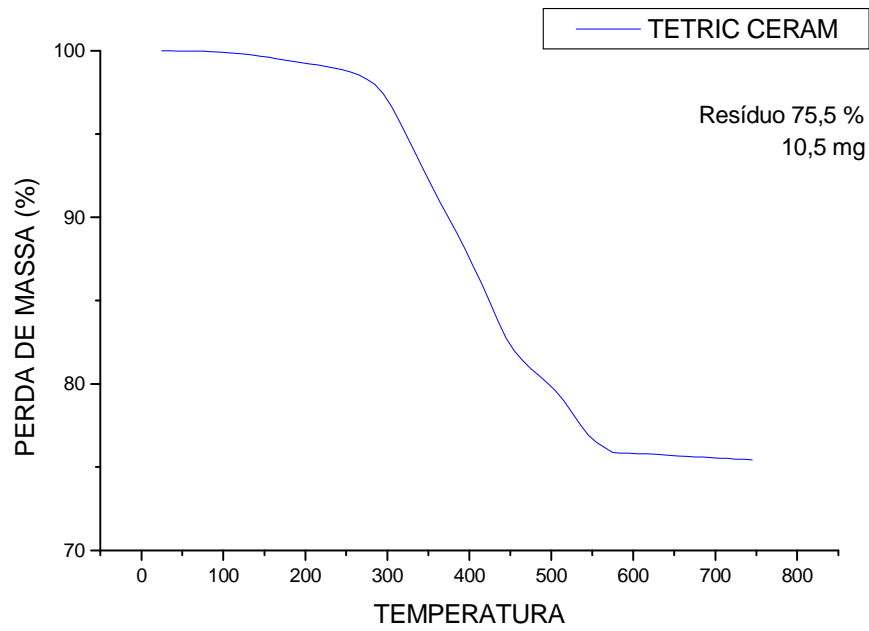


A

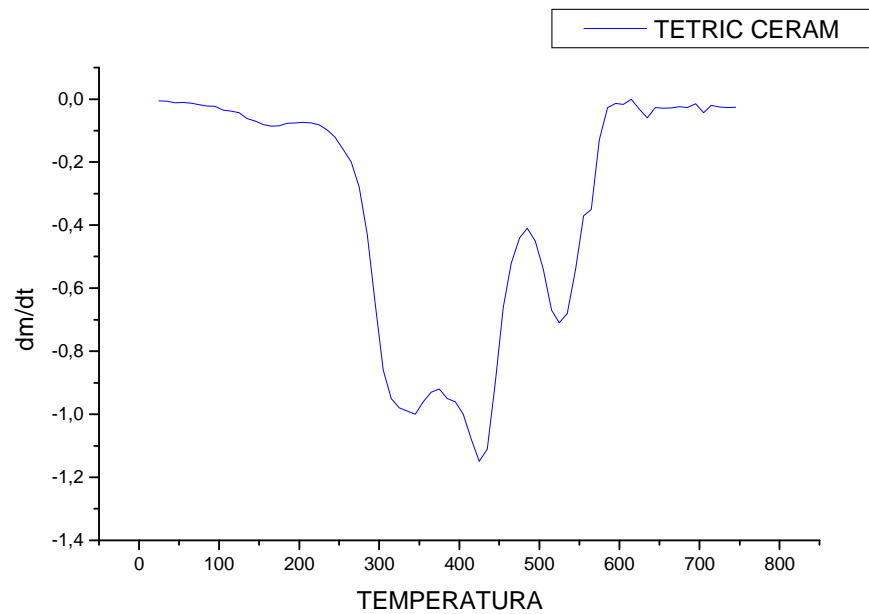


B

GRÁFICO 5 – (A) Curva TG e (B) Curva DTG da resina Durafill® VS, obtida em atmosfera dinâmica de ar com fluxo de 200 ml/min, razão de aquecimento = 10°C/min, cadinho de alumina.

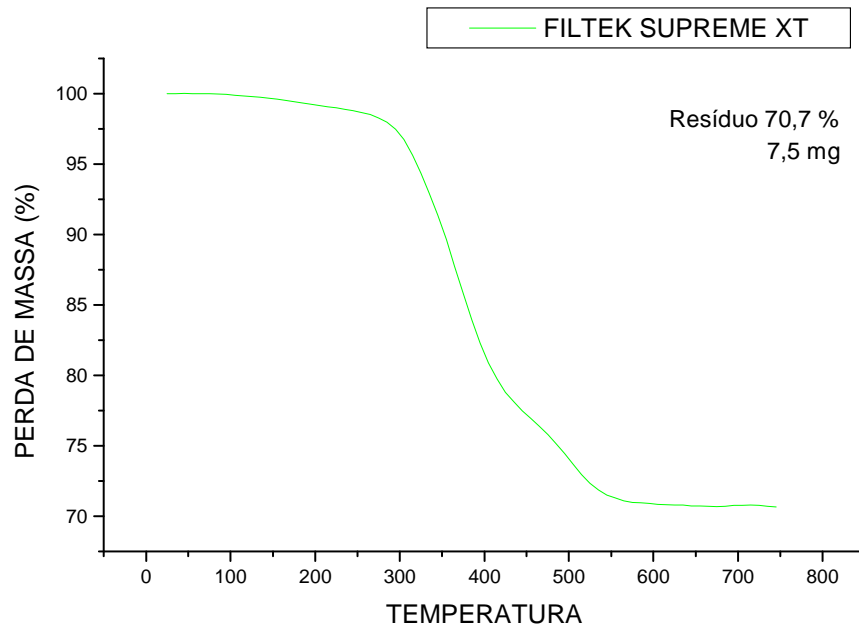


A

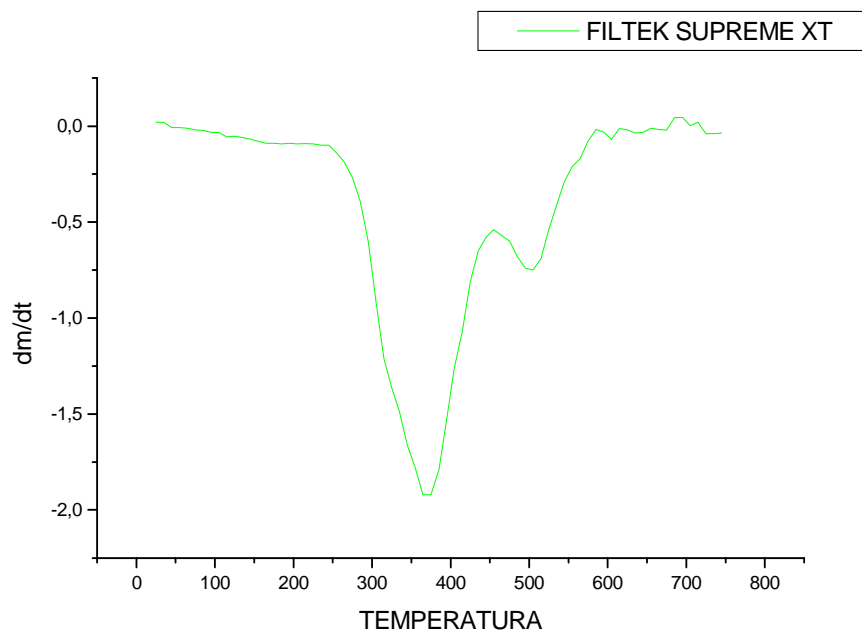


B

GRÁFICO 6 – (A) Curva TG e (B) Curva DTG da resina Tetric® Ceram, obtida em atmosfera dinâmica de ar com fluxo de 200 ml/min, razão de aquecimento = 10°C/min, cadinho de alumina.

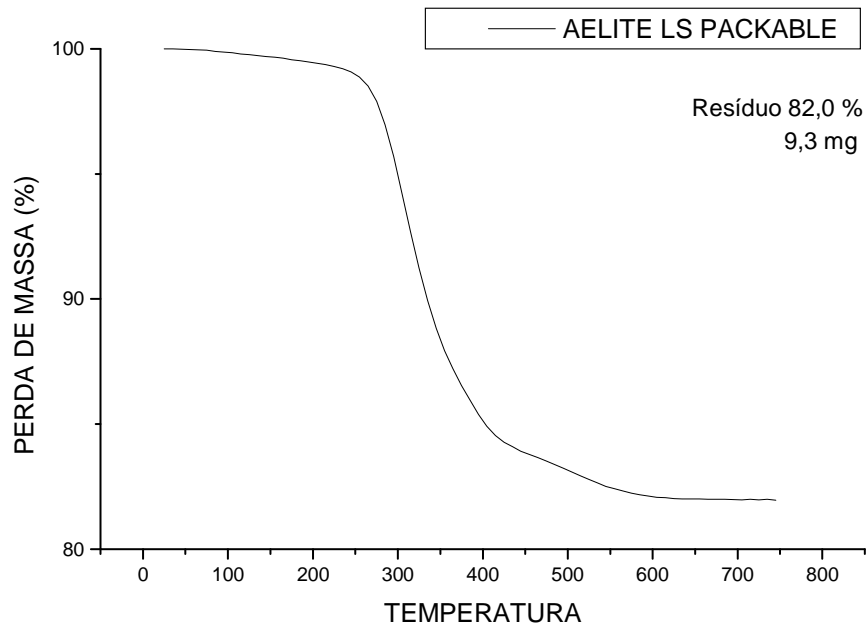


A

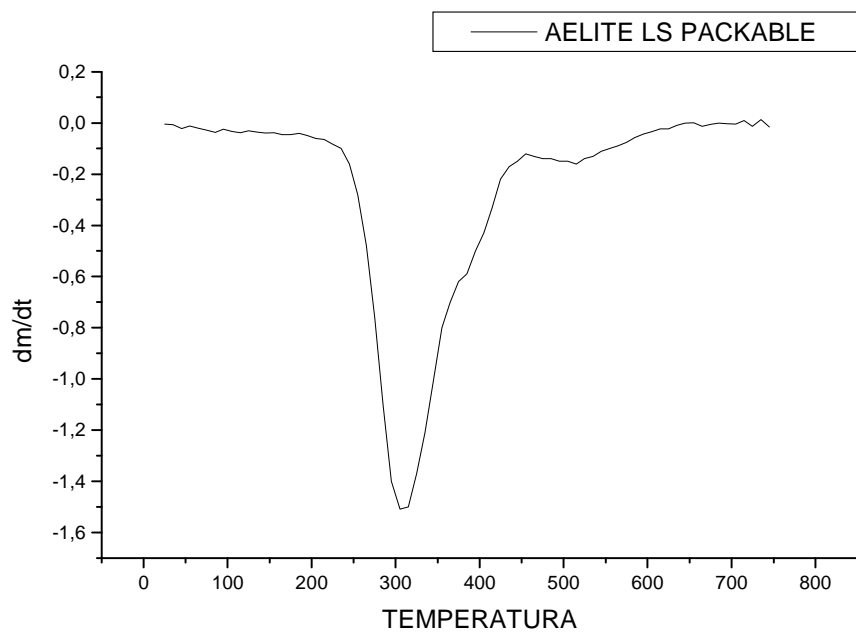


B

GRÁFICO 7 – (A) Curva TG e (B) Curva DTG da resina Filtek™ Supreme XT, obtida em atmosfera dinâmica de ar com fluxo de 200 ml/min, razão de aquecimento = 10°C/min, cadinho de alumina.



A



B

GRÁFICO 8 – (A) Curva TG e (B) Curva DTG da resina Aelite™ LS Packable, obtida em atmosfera dinâmica de ar com fluxo de 200 ml/min, razão de aquecimento = 10°C/min, cadinho de alumina.

4.3 - CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Para a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), foram confeccionados 48 corpos de prova com as mesmas medidas dos utilizados na TG, 3mm de diâmetro e 1mm de profundidade. Para cada aparelho fotoativador, foram confeccionados 12 corpos de prova, três amostras de cada resina composta, sendo fotoativadas por 20s, tempo recomendado pelos fabricantes das diferentes resinas compostas.

Após serem removidas da matriz, cada amostra foi inicialmente pesada em uma balança analítica eletrônica SHIMADZU LIBROR AEG-SM, modelo AEG-45SM (capacidade 45g), SHIMADZU CORPORATION. Kyoto-Japan (FIG. 14A) e inserida em um cadinho de alumínio de 20 μ l de capacidade. O cadinho possui um fundo e uma tampa (FIG. 14B), que selam a amostra dentro do cadinho (FIG. 14C). A amostra selada pelo cadinho é colocada na plataforma, dentro de um compartimento fechado em uma atmosfera de gás Nitrogênio, que tem seu fluxo monitorado durante as avaliações.



A



B



C

FIGURA 14 – (A) Balança analítica eletrônica SHIMADZU LIBROR AEG-SM; (B) Cadinho de alumínio (fundo contendo amostra) e tampa; (C) Amostra selada dentro do cadinho.

Os corpos de prova, após pesagem, foram imediatamente submetidos à análise da DSC. Na DSC, o aquecimento da amostra de resina fotoativada irá promover a

polimerização térmica dos monômeros que não reagiram após a fotoativação. Uma vez que esta reação é exotérmica, a quantidade de calor liberada pelo aquecimento da amostra é proporcional à quantidade de monômeros que não reagiram e é descrita como o calor de polimerização da amostra. Quanto maior o calor liberado, menos eficiente foi a fotoativação.

O equipamento utilizado foi a DSC-50 da SHIMADZU CORPORATION. Kyoto-Japan (FIG. 15A), o qual dispõe, dentro do forno (FIG. 15B), de duas plataformas, uma para a amostra e uma para a referência (FIG. 15C).



FIGURA 15 – (A) DSC-50 da SHIMADZU CORPORATION (Kyoto-Japan).



B



C

FIGURA 15 – (B) O equipamento dispõe de um forno, dentro do qual há duas plataformas (C), uma para a referência e outra para a amostra.

Associados a cada uma dessas plataformas têm-se elementos aquecedores individuais, assim como dispositivos para mensurar a temperatura (termopares). A referência usada é um cadinho vazio. O forno é aquecido dentro de um regime linear de temperatura e o fluxo de calor é monitorado. Nesta avaliação, foi utilizada uma razão de aquecimento de 10°C/min, a partir da temperatura ambiente até 250°C. Quando a amostra sofre alguma transformação física e/ou química, ela irá absorver ou liberar calor. À medida que a temperatura da amostra desvia minimamente da temperatura da referência, o dispositivo detecta esta variação e reduz o fluxo de calor em uma plataforma e adiciona este fluxo de calor à outra plataforma, mantendo em zero a diferença de temperatura entre a amostra e a referência, estabelecendo um “balanço nulo”. A quantidade de energia elétrica por unidade de tempo que é necessária para o aquecimento das plataformas a fim de se manter este balanço nulo é considerada proporcional ao calor absorvido ou liberado pela amostra por unidade de tempo. Esta quantidade de energia se torna igual ao calor do evento que se deseja estudar após a correção realizada utilizando-se a constante de calibração do equipamento.

A calibração interna da DSC é normalmente baseada no ponto de fusão de metais puros. O metal utilizado para calibrar o equipamento foi o índio puro, cujo ponto de fusão é de 156,4°C segundo ANTONUCCI e TOTH (1983). Coloca-se a amostra deste metal sob um regime de aquecimento até que ele atinja seu ponto de fusão. O calor de fusão experimental do índio puro, dado pela área do pico do gráfico, é utilizado para calcular a constante de calibração levando em consideração o calor de fusão tabelado para o índio. Multiplicando-se esta constante pela quantidade de energia elétrica utilizada no aquecimento das plataformas, obtém-se o calor de polimerização liberado pela amostra de resina composta durante o regime de aquecimento em função do tempo.

Os resultados foram submetidos primeiramente à análise estatística pelos testes de Lilliefors e Bartlett para verificar a distribuição de probabilidade dos dados e a homocedasticidade de variâncias, respectivamente. Posteriormente, para análise da variável calor foram realizadas análises de variância paramétrica e comparação das médias utilizando-se o teste Tukey, em nível de 0,05 % de probabilidade, conforme Sampaio, 2002.

Foram realizadas estatísticas descritivas por meio de médias e desvios padrão para mostrar tendência de comportamento da resposta avaliada. A análise estatística foi realizada utilizando-se o programa SAEG 9.1. (Sistema de análises estatísticas).

O gráfico abaixo exemplifica as curvas obtidas por meio da técnica DSC, utilizando o resultado da reatividade residual da resina Durafill® VS (DUR) após fotoativada pelo aparelho LEC-470 I e submetida a um regime de temperatura para análise.

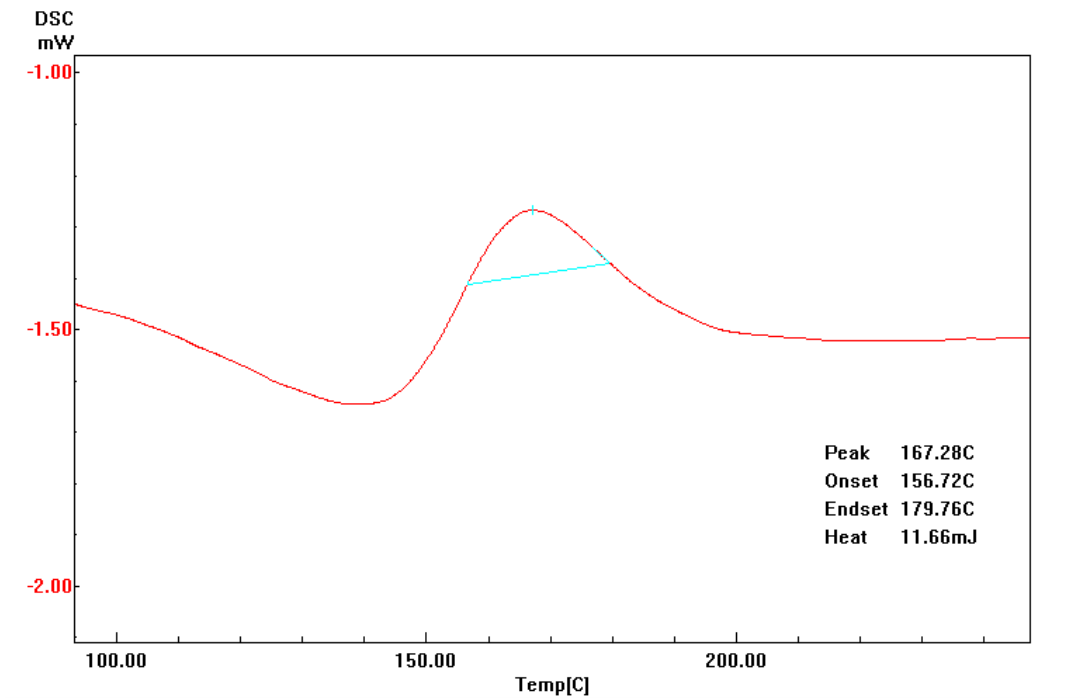


GRÁFICO 9 – Gráfico de curva do fluxo de calor envolvido na termopolimerização de uma amostra da resina Durafill® VS quando submetida ao tratamento com o aparelho fotoativador LEC-470 I.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

O ensaio foi conduzido no delineamento inteiramente casualizado com três repetições (três corpos de prova) por grupo experimental. Foram testados quatro tratamentos distribuídos aleatoriamente, Optilux™ 500, LEC-470 I, Radium Plus e Ultra-Lume™ LED 5. Os tratamentos foram realizados em quatro tipos de resinas compostas: Durafill® VS (DUR), Tetric® Ceram (TET), Filtek™ Supreme XT (FIL) e Aelite™ LS Packable (AEL) e submetidos a avaliação. A resposta avaliada foi a quantidade de calor envolvido para a termopolimerização, em milijoules (mJ).

Verifica-se nas TABELAS 2 e 3 a distribuição de probabilidade dos dados e homogeneidade de variâncias dentro de grupos experimentais, respectivamente.

TABELA 2 - Teste de distribuição de probabilidade normal dos dados em ensaio realizado na FO-UFMG no ano 2006

Resina	Valor calculado ¹	P* = 0,05	P* = 0,01
DUR	0,2548		
TET	0,1905		
FIL	0,2492	0,242	0,275
AEL	0,2410		
¹ Teste de Lilliefors		* Probabilidade	

TABELA 3 - Teste de homogeneidade de variâncias dentro de grupos experimentais em ensaio realizado na FO-UFMG no ano 2006

Resina	Valor calculado ¹	P* = 0,05	P* = 0,01
DUR	8,9300		
TET	2,7700		
FIL	3,2096	7,82	11,34
AEL	2,0838		
Teste de Bartlett		* Probabilidade	

Nota-se pelos resultados obtidos que os dados apresentaram distribuição normal e variâncias homogêneas (TABELAS 2 e 3). Desta forma, realizou-se a análise de variância paramétrica, conforme apresentada na tabela 4.

TABELA 4 - Análise de variância do ensaio realizado na FO-UFMG no ano 2006

FV	GL	Resina			
		DUR	TET	FIL	AEL
Grupo	3	82,25 ^{***}	0,009 ^{***}	0,443 ^{***}	0,074 ^{**}
Erro	8	0,0051	0,0002	0,0006	0,0015
CV(%)		1,88	9,06	8,47	19,18

^{***} e ^{**} Significativo em nível de 0,0001% e 0,002% de probabilidade pelo teste de Fisher, respectivamente

Observa-se que os grupos experimentais foram significativos para todos os ensaios realizados e que a taxa de erro foi muito baixa ($p=0,002$). Verifica-se também que a precisão experimental foi adequada, sendo que a maior variação relativa foi encontrada na resina AEL (TABELA 4), conforme Sampaio, 2002.

Na TABELA 5 observam-se as comparações entre os grupos experimentais.

TABELA 5 - Comparação de médias e desvios padrão de grupos experimentais em ensaio realizado na FO-UFMG no ano 2006

Grupo	DUR	TET	FIL	AEL
Optilux™ 500	2,40 ± 0,13 B	0,12 ± 0,01 AB	0,27 ± 0,03 B	0,32 ± 0,06 B
LEC-470 I	11,56 ± 0,06 C	0,21 ± 0,02 C	0,47 ± 0,036 C	0,36 ± 0,03 B
Radii Plus	0,64 ± 0,02 A	0,14 ± 0,006 B	0,20 ± 0,01 A	0,09 ± 0,02 A
Ultra-Lume™ LED 5	0,63 ± 0,02 A	0,09 ± 0,01 A	0,24 ± 0,01 AB	0,05 ± 0,03 A

Médias em milijoules (mJ) seguidas de letras distintas, na coluna, diferem entre si pelo teste de Tukey ($p<0,05\%$)

Nota-se na TABELA 5 que para a resina DUR, os tratamentos Ultra-Lume™ LED 5 e Radii Plus foram iguais na conversão e inferiores quanto ao calor gasto no DSC, sendo o LEC-470 I o que menor conversão promoveu na fotoativação.

Na resina TET o Ultra-Lume™ LED 5 se mostrou superior, porém se igualando ao Optilux™ 500. O Radii Plus, para esta resina, apresentou valor intermediário, sendo que o LEC-470 I foi o pior tratamento.

Quanto à resina FIL, resultados semelhantes aos da resina DUR foram observados, entretanto o Ultra-Lume™ LED 5 apresentou efeito intermediário, igualando-se tanto ao Radii Plus quanto ao Optilux™ 500.

Para a resina AEL os grupos Ultra-Lume™ LED 5 e Rádii Plus foram superiores aos grupos Optilux™ 500 e LEC-470 I.

Enfim, o Ultra-Lume™ LED 5 foi superior para todas as resinas. O Rádii Plus só não foi igual ao Ultra-Lume™ LED 5 na resina TET. Já o Optilux™ 500 apresentou-se superior somente nesta última resina citada, enquanto, o LEC-470 I manteve-se sempre inferior na conversão de todas as resinas.

Na TABELA 6 observa-se a quantidade de calor necessária para que haja termopolimerização para cada resina utilizada no estudo.

TABELA 6 - Médias e desvios padrão de calor do padrão ouro (resina sem tratamento) no ensaio realizado na FO-UFMG no ano 2006

Resina	Média	Desvio padrão
DUR	112,70	3,02
TET	5,35	0,25
FIL	25,09	0,94
AEL	21,77	1,15

Na TABELA 7 foi apresentado o percentual de calor necessário para promover a termopolimerização dos monômeros que não reagiram após a fotoativação. Conforme observado na Tabela 5 o grupo Ultra-Lume™ LED 5, de modo geral, apresentou menores percentuais de calor em relação à referência. Entretanto, o LEC-470 I foi o grupo que promoveu a menor conversão em todas as resinas.

TABELA 7 - Percentual de calor em relação ao padrão ouro em ensaio realizado na FO-UFMG no ano 2006

Grupo	Resina			
	DUR	TET	FIL	AEL
Optilux™ 500	2,13	2,29	1,08	1,47
LEC-470 I	10,26	3,92	1,87	1,65
Rádii Plus	0,57	2,62	0,78	0,41
Ultra-Lume™ LED 5	0,56	1,68	0,96	0,23

O grau de conversão é uma medida constantemente empregada nas pesquisas, pois permite caracterizar quantitativamente a transformação dos monômeros em polímero.

Metodologias diferentes podem ser empregadas para a análise do grau de conversão das resinas. A calorimetria exploratória diferencial (DSC) permite medir a conversão dos grupos metacrilatos por meio exotérmico da reação de polimerização segundo HAYAKAWA et al. (1999); NOMURA et al. (2002).

O grau de conversão é um fator que possui profunda interferência na qualidade final da restauração, independente da marca ou tipo de compósito com o qual se trabalha. Quando se estuda o percentual de conversão de compósitos e se observam diferenças grandes dos valores, uma pergunta surge. Qual é o percentual aceitável de conversão ideal para os compósitos? Qual é o percentual mínimo aceito?

Quanto ao percentual de conversão ideal, SILIKAS, ELIADES E WATTS (2000) afirmam que não existe consenso na literatura quanto ao valor mínimo e sugerem que a camada oclusal não deve ter valor inferior a 55%. Essa afirmativa foi feita depois dos autores citarem o trabalho de FERRACANE et al. (1997) sobre avaliação clínica de desgastes oclusal. Observou-se em compósitos experimentais, perda de substância da ordem de 144 μm , no retorno de dois anos, nas restaurações onde houve 55% de conversão pela diminuição do tempo de fotoativação. No mesmo compósito experimental em que se atingiu 66,4% de conversão essa perda caiu para 36 μm após dois anos.

O que a ciência já provou é que se deve procurar atingir o maior grau de conversão possível para cada compósito, assim este terá o melhor desempenho possível.

Optou-se por não transformar os resultados obtidos em grau de conversão (percentual de duplas ligações consumidas) porque, para isto seria necessário o conhecimento detalhado da composição química das resinas compostas utilizadas, o que não era proposta deste estudo. Decidiu-se, portanto, efetuar um estudo comparativo do padrão de resposta de cada aparelho avaliado em função do calor liberado após medida pela DSC.

Os resultados serão apresentados por marca comercial. A TABELA 8 apresenta as médias dos valores do fluxo de calor envolvido para termopolimerização das amostras, após análise pela DSC. Os valores estão expressos em milijoules (mJ).

TABELA 8 – Valores das médias dos fluxos de calor em mJ envolvido na termopolimerização.

APARELHO RES. COMPOSTA	Optilux™ 500	LEC-470 I	Radii Plus	Ultra-Lume™ LED 5
Durafill® VS	2,40	11,56	0,64	0,63
Tetric® Ceram	0,12	0,22	0,14	0,09
Filtek™ Supreme XT	0,27	0,47	0,20	0,24
Aelite™ LS Packable	0,31	0,36	0,09	0,05

Os gráficos abaixo ilustram os resultados das leituras, pela calorimetria exploratória diferencial (DSC), dos valores das médias dos fluxos de calor envolvidos na termopolimerização das resinas compostas, fotoativadas pelos quatro aparelhos avaliados (Optilux™500, LEC-470 I, Radii Plus e Ultra-Lume™ LED 5).

Os GRÁFICOS 10, 11, 12, 13, ilustram os resultados apresentados na TABELA 8.

GRÁFICO 10

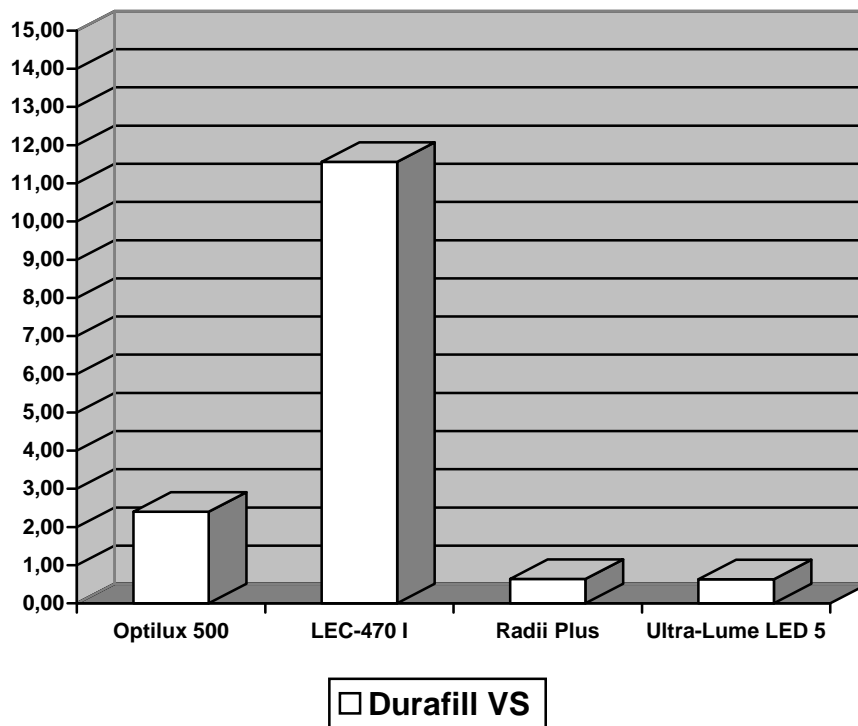


GRÁFICO 10 – Médias dos fluxos de calor em mJ envolvidos na termopolimerização da resina Durafill® VS quando submetida aos tratamentos com os diferentes aparelhos fotoativadores.

GRÁFICO 11

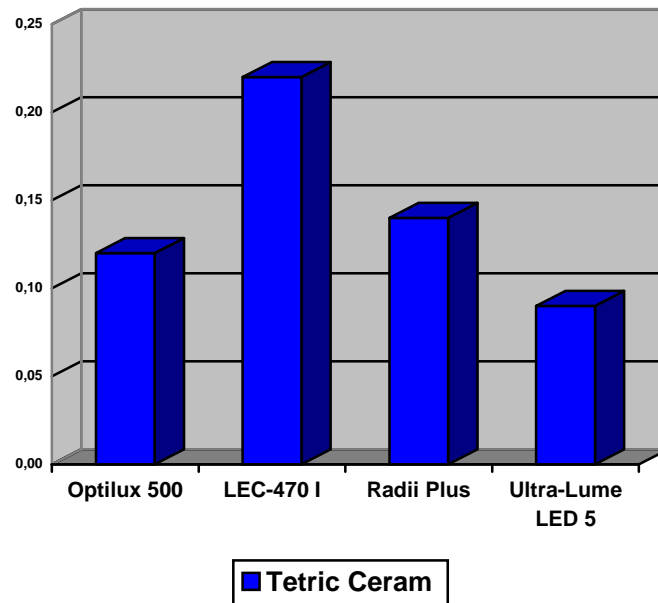


GRÁFICO 11 – Médias dos fluxos de calor em mJ envolvidos na termopolimerização da resina Tetric® Ceram quando submetida aos tratamentos com os diferentes aparelhos fotoativadores.

GRÁFICO 12

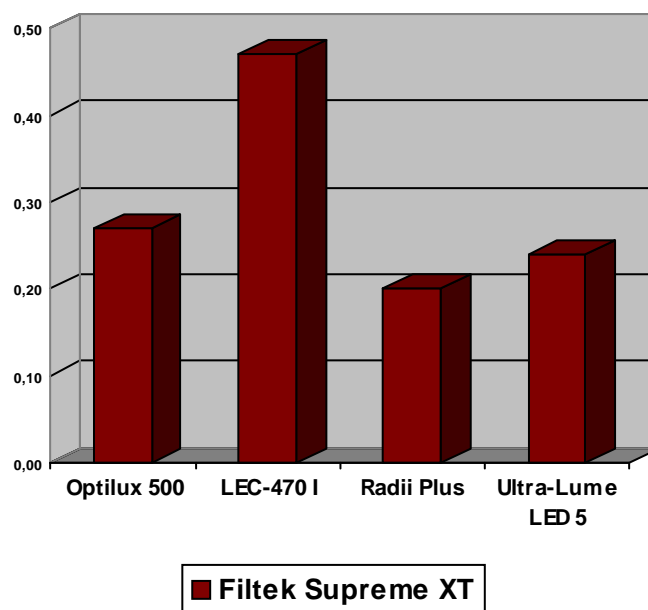


GRÁFICO 12 – Médias dos fluxos de calor em mJ envolvidos na termopolimerização da resina Filtek Supreme XT quando submetida aos tratamentos com os diferentes aparelhos fotoativadores.

GRÁFICO 13

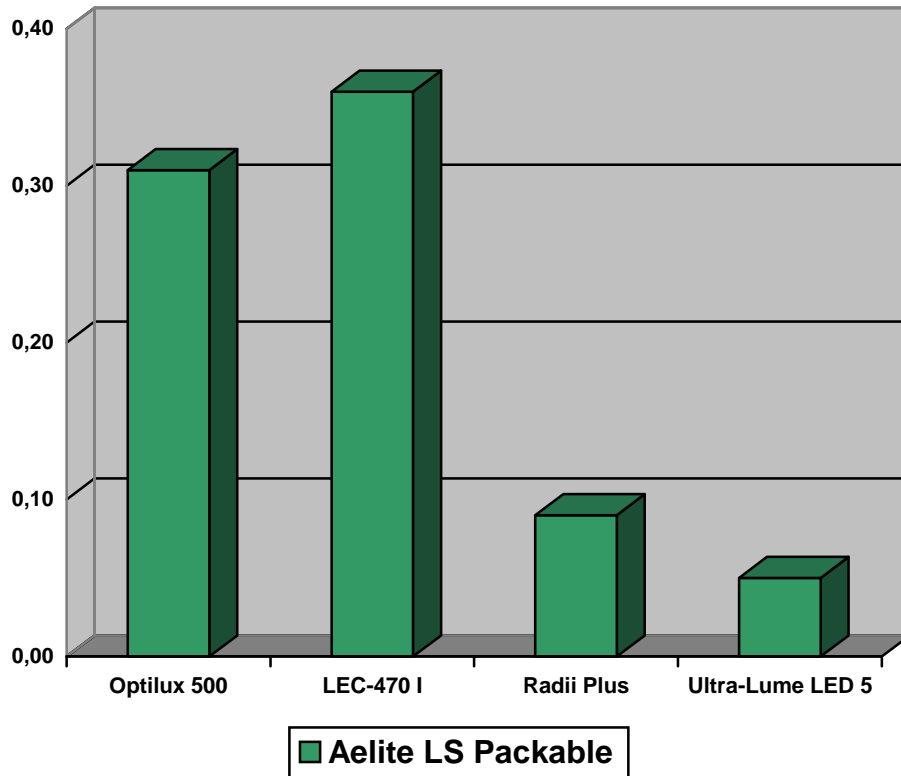


GRÁFICO 13 – Médias dos fluxos de calor em mJ envolvidos na termopolimerização da Resina Aelite™ LS Packable quando submetida aos tratamentos com os diferentes aparelhos fotoativadores.

A técnica selecionada para avaliação da eficácia de polimerização foi a DSC devido à resposta que se obtém a partir desta análise. A quantidade de monômeros não reagidos, após a fotoativação, sofre termopolimerização durante o regime de aquecimento. Por se tratar de uma reação exotérmica com liberação de calor, consegue-se mensurar a eficiência da polimerização em função desta quantidade de calor liberado. Quanto mais calor for liberado pela amostra, menos efetiva foi a fotoativação.

A DSC é uma técnica que segundo MAFFEZZOLLI e TERZI (1995) pode ser aplicada na predição de uma polimerização incompleta, onde a amostra após ser fotoativada é submetida a um regime de temperatura e observa-se, por análise de gráficos de curvas, a reatividade residual, indicando se a amostra foi ou não polimerizada adequadamente.

ANTONUCCI E TOTH (1983) propuseram o uso da DSC para avaliação da extensão de polimerização das resinas compostas odontológicas, pois consideravam a espectroscopia de infravermelho um método delicado devido a dificuldades no preparo das amostras e na leitura dos resultados. O conteúdo inorgânico destas resinas compostas interfere nos picos de absorção de energia das ligações alifáticas, afetando os resultados. IMAZATO et al (2001) compararam os resultados obtidos para grau de conversão de resinas compostas medidos pela análise térmica e pela espectroscopia de infravermelho e concluíram que ambos os métodos são adequados, embora a análise térmica tenha se mostrado mais reproduzível e menos afetada pela complexa composição dos materiais avaliados.

VAIDYNATHAN et al (1992) afirmaram que uma diversidade de informações pode ser obtida através da análise térmica. A DSC é eficaz em determinar as variações de entalpia de uma reação, podendo revelar tanto o calor envolvido durante a polimerização, quanto a quantidade de monômeros que não reagiram após a fotoativação, pelo monitoramento do calor liberado durante um regime de aquecimento e conforme CAVALHEIRO et al (2002), pode fornecer informações complementares ao TG, pois mesmo que não haja mudança na massa de amostra podem ocorrer eventos térmicos relacionados a eventos físicos, como fusão, sublimação, etc. A interpretação dos resultados é feita pela análise direta do gráfico obtido durante as medidas. Os resultados encontrados estão de acordo com os estudos preliminares acima citados e a DSC se mostrou uma alternativa bastante interessante para a avaliação do desempenho de aparelhos fotoativadores.

A eficiência da polimerização de unidades fotoativadoras é totalmente dependente das características da luz por eles disponibilizados. A determinação do espectro de emissão de luz dos aparelhos avaliados neste estudo, demonstrou que o fotoativador convencional à base de lâmpada halógena (Optilux™ 500) opera em uma faixa de onda de 400 a 500nm, os LEDs (LEC-470 I e Ralii Plus) operam em uma faixa de onda de 450 a 490nm e o LED (Ultra-Lume™ LED 5) por possuir além do LED central, comum aos outros dois aparelhos acima citados, constitui-se também de quatro LEDs periféricos compostos de semicondutores com capacidade de emitir luz violeta/azul violeta, que operam em uma faixa de onda de 380 a 440nm. Em relação à faixa espectral disponibilizada, todos os aparelhos estão dentro da faixa de absorção da CQ, que segundo NOMOTO (1997) é de 450 a 490nm. Porém, uma análise do gráfico de espectro de emissão nos permite dizer que os LEDs têm uma emissão muito homogênea e concentrada numa faixa estreita de comprimento de onda, bem próximo ao pico de absorção da CQ, que é de 470nm (FRANCO e LOPES, 2003; NOMOTO, 1997), o que pode ser visto no GRAF.13. Apenas aqueles comprimentos de onda que são prontamente absorvidos pelo fotoiniciador contribuem para a fotoativação.

Desta forma, praticamente toda a luz emitida pelos LEDs está dentro do espectro de absorção máxima da CQ, ao contrário dos aparelhos convencionais à base de luz halógena, que produzem luz fora da região espectral de interesse. Além desta luz não ser útil para a fotoativação, torna-se necessário a utilização de filtros para barrar estes comprimentos de onda indesejáveis e a utilização de um sistema de ventilação, devido à produção de calor. Estes componentes se degradam com o tempo, levando a uma redução na efetividade de cura destes aparelhos (MILLS, JANDT e ASHWORTH, 1999; MILLS et al., 2002; STAHL et al., 2000).

Devido ao espectro de emissão dos LEDS (LEC-470 I e Raddi Plus) serem estreito e concentrado em torno de 470nm, estes aparelhos só irão fotoativar aqueles materiais que utilizam a canforoquinona como fotoiniciador, o que confirma ser o LED (Ultra-lume™ LED 5) mais eficiente, por possuir um espectro de emissão maior, devido aos diferentes LEDs nele presentes, comprovando ser esta uma limitação dos dois primeiros aparelhos, CAUGHMAN e RUEGGERBERG (2002). Já o aparelho LED LEC-470 I, além de operar em um faixa espectral estreita, possui também a menor intensidade ou irradiância, o que avaliado por NOMOTO, UCHIDA e HIRASAWA (1994), em seus estudos, onde a intensidade era variada pela alteração da distância entre a ponta da unidade de luz e a superfície da amostra, comprova a posição inferior deste aparelho na conversão de todas as resinas utilizadas nesta pesquisa.

Conforme estudos realizados (DECKER et al.; Corrêa, 2003) o fotoiniciador Lucirin TPO apresenta absorção máxima na região de ativação por luz ultra violeta (UVA), próxima à 380nm, porém, na região visível, a absorção diminui drasticamente, chegando a valores nulos, acima de 450nm. Os resultados obtidos, após fotoativação com os quatro diferentes aparelhos utilizados neste estudo, comprovam que na resina composta Tetric® Ceram, que segundo o fabricante, utiliza em sua composição, uma associação dos fotoiniciadores canforoquinona (CQ) e Lucirin TPO, o aparelho Ultra-Lume™ LED 5, em consequência de sua maior faixa espectral de emissão de luz (380-440nm/450-490nm), obteve uma maior efetividade na fotoativação. Este aparelho vem elucidar o avanço tecnológico dos aparelhos LEDS, pois segundo pesquisa realizado por NEUMANN et al., 2006, os aparelhos à base de luz halógena ainda eram mais eficientes do que outros, quando o Lucirin TPO estava presente na composição das resinas compostas.

O gráfico a seguir mostra as curvas dos comprimentos de onda dos aparelhos utilizados neste experimento.

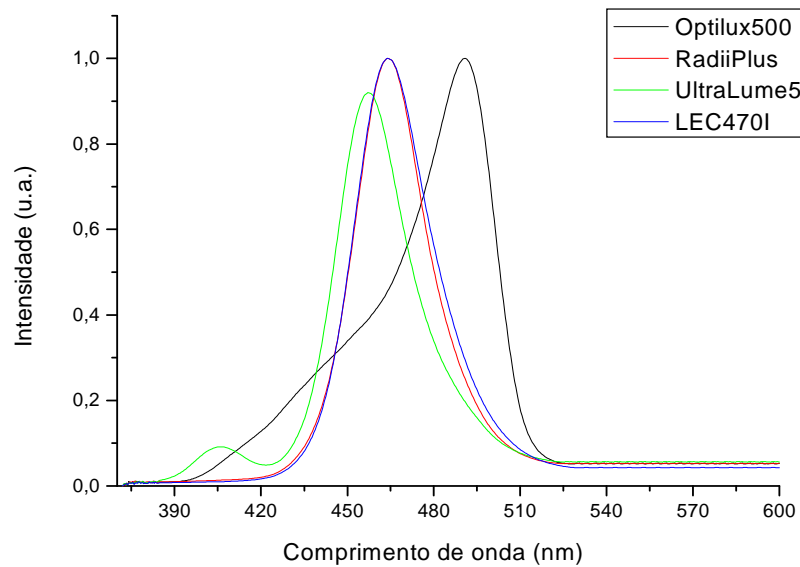
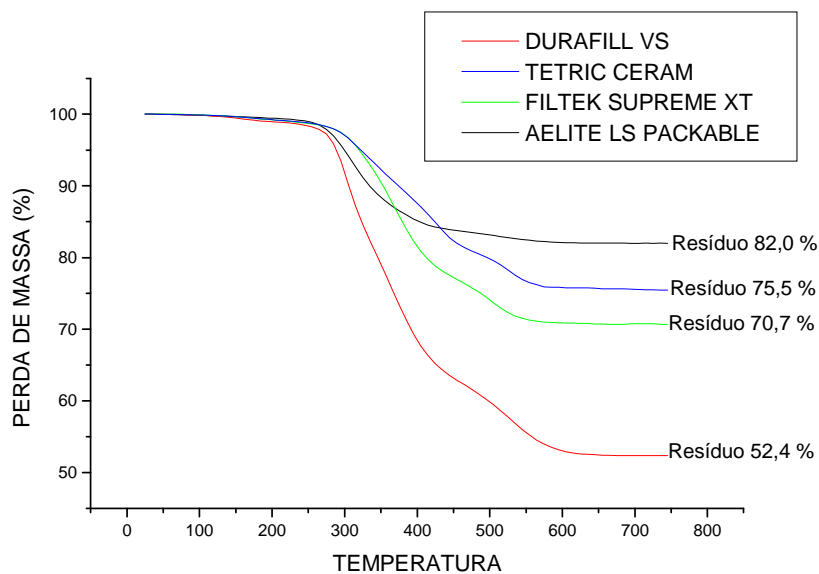


GRÁFICO 14 – Curvas representativas de identificação dos comprimentos de ondas emitidas pelos aparelhos: Optilux™ 500 (Demetron/Kerr), LEC-470 I (MMOptics), Radii Plus (SDI), Ultra-lume™ LED 5.

Os resultados obtidos na qualidade de polimerização da resina composta Aelite™ LS Packable, comprovam o estudo realizado por MILLS, JANDT E ASHWORTH (1999), que aparelhos LEDs, (LEC-470 I), mesmo apresentando uma irradiação menor que aparelhos convencionais à base de luz halógena, (Optilux™ 500), podem alcançar uma maior profundidade de polimerização em resinas com elevada proporção de carga, pela condição de penetração da luz.



Deve-se ter em mente que, para determinar a eficiência de unidades fotoativadoras, não se deve avaliar apenas as características do aparelho. É correto afirmar que o desempenho clínico dos compósitos dentais é altamente influenciado pela qualidade do aparelho fotoativador. Porém, o tipo de material utilizado tem grande influência na efetividade da polimerização, quanto à composição da matriz resinosa (NAGEM FILHO, 2000), conteúdo de carga (MILLS, JANDT e ASHWORTH, 1999) e tipo de sistema fotoiniciador (STAHL et al, 2000). Busca-se um protocolo de polimerização, onde tanto as características do aparelho, quanto dos materiais fotoativados, sejam bem definidas pelos fabricantes, para que uma adequada polimerização seja alcançada.

6 – CONCLUSÕES

Com base nos resultados desta pesquisa e na revisão de literatura, foi possível concluir que:

1 – A DSC se mostrou uma técnica eficiente e de clara interpretação dos resultados e pode ser adequadamente utilizada para determinar qualitativamente a conversão das resinas compostas;

2 – Nas resinas que utilizam o canforoquinona (CQ) como fotoiniciador, além da interação do perfil espectral emitido pela fonte de luz com o perfil de absorção do fotoiniciador, as intensidades dos aparelhos têm influência direta na qualidade da conversão;

3 – O aparelho Ultra-Lume™ LED 5, obteve melhores resultados na conversão de todas as resinas compostas utilizadas neste experimento;

4 – O perfil espectral de absorção do fotoiniciador Lucirin TPO, presente na resina composta Tetric® Ceram, influenciou os resultados da conversão obtidos nos diferentes aparelhos.

5 – Estudos adicionais são necessários, no sentido de qualificar e quantificar outros componentes comumente encontrados nas resinas compostas, pois, assim como os fotoiniciadores, eles podem influenciar na qualidade da polimerização.

7 - REFERÊNCIAS *

ALVIM, H. H. et al. Analysis of camphorquinone in composite resins as a function of shade. **Dental Materials**, Brasil, (2007), doi:10.1016/j.dental.2006.11.002.

ANTONUCCI, J. M.; TOTH, E. E. Extent of Polymerization of Dental Resins by Differential Scanning Calorimetry. **Journal of Dental Research**, Washington, v. 62, n. 2, p. 121-125, 1983.

ASMUSSEN, E.; PEUTZFELDT, A. Light emitting diode curing: Influence on selected properties of resin composites. **Quintessence International**, Copenhagen, v. 34, n. 1, p. 71-75, 2002.

ASSIS, B. R. P. Avaliação da Influência de duas potências de fotoativação, no grau de conversão de “Resinas compactáveis”, pela espectroscopia de infravermelho. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Odontologia, Belo Horizonte, UFMG, 2002.

BOWEN, R. L. Properties of a silica-reinforced polymer for dental restorations. **Journal of the American Dental Association**, Chicago, v. 66, p. 57-64, Jan. 1963.

CAUGHMAN, W. F.; RUEGGERBERG, F. A. Shedding New Light on Composite Polymerization. **Operative Dentistry**, Geórgia, v. 27, n. 4, p. 636-638, 2002.

CAVALHEIRO et al. Influence of some experimental parameters on the results of Differential Scanning Calorimetry – DSC. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 849-855, 2002.

CRAIG, R. G. Chemistry, composition and properties resins. **Dental Clinics of North America**, Philadelphia, v. 25, n. 2, p. 219-239, Apr. 1981.

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. 151 p. Tese (Doutorado) Faculdade de Odontologia, Universidade de São Paulo, São Paulo.

DECKER, C. et al. Performance analysis of acylphosphine oxides in photoinitiated polymerization. **Polymer**, v. 42, p. 7551-7560, 2001.

FERRACANE, J. L. et al. Wear and marginal breakdown of composites with various degree of cure. **Journal of Dent. Research**, Washington, v. 76, n. 8, p. 1508-1516, 1997.

FRANCO, E. B.; LOPES, L. G. Conceitos atuais na polimerização de sistemas restauradores resinosos. **Biodonto**, Brasil, v. 1, n. 2, p. 51, 2003.

GEURTSSEN, W. Substances released from dental resin composites and glass ionomer cements. **European Journal of Oral Science**, Copenhagen, v. 106, n. 2, p. 687-695, Apr. 1998.

*Baseado em:

FRANÇA, J. L.; VASCONCELOS, A. C. **Manual para normatização de publicações técnico-científicas**. 7 ed. Belo Horizonte: UFMG, 2004. 243 p.

HAYAKAWA, T.; TAKAHASHI, K.; KIKUTAKE, K.; YOKOTA, I.; NEMOTO, K. Analysis of polymerization behavior of dental dimethacrylate monomers by differential scanning calorimetry. **Journal of Oral Science**, Tokyo, v. 41, n. 1, p. 9-13, 1999.

IMAZATO, S. et al. Degree of conversion of composites measured by DTA and FTIR. **Dental Materials**, New York, v.17, n. 2, p. 178-183, 2001.

KNEZEVIC et al. Degree of conversion and temperature rise during polymerization of composite resin samples with blue diodes. **Journal of Oral Rehabilitation**, Zagreb, v. 28, n. 6, p. 586-591, 2001.

KRISHNAN, V. K.; YAMUNA, V. Effect of initiator concentration, exposure time and particle size of the filler up on the mechanical properties of a light-curing radiopaque dental composite. **Journal of Oral Rehabilitation**, Oxford, v. 25, n. 10, p. 745-751, Oct. 1998.

LUNDIN, S. A.; KOCH, G. Cure profiles of visible-light-cured clas II composite restorations in vivo and in vitro. **Dental Materials**, v. 8, n. 1, p. 7-9, Jan, 1992.

MAFFEZZOLI, A.; TERZI, R. Thermal analysis of visible-light-activated dental composites. **Thermochimica Acta**, Italy, v. 269-270, p. 319-335, 1995.

MARTINS, F. et al. Microhardness of resins as a function of color and halogen light. **Pesquisa Odontológica Brasileira**, São Paulo, v. 16, n. 3, p. 246-250, jul/set. 2002.

MICHELSEN, V. B. et al. Identification of organic valuates from four polymer-based dental filling materials. **European Journal of Oral Science**, Copenhagen, v. 11, n. 3, p. 236-271, Jun, 2003.

MILLS, R. W. Blue-light-emitting-diodes – another method of light curing? **British Dental Journal**, Wiltshire, v. 178, n. 5, p. 169, 1995.

MILLS, R. W.; JANDT, K. D.; ASHWORTH, S. H. Dental composite depth of cure with halogen and light emitting diode technology. **British Dental Journal**, Bristol, v. 186, n. 8, p. 388-391, 1999.

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.

MOIN-JAN, C. et al. The relationship between leachability of polymerization initiator and degree of conversion of visible-light cure resin. **Journal of Biomedical Materials Research**, New York, v. 58, n. 1, p. 42-46, 2001.

N. EMANI; K. J. M. SÖDERHOLM. Influence of light-curing procedures and photo-initiator/co-initiator composition on the degree of conversion of light-curing resins. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, Flórida, Gainesville, v. 16, p. 47-52, 2005.

NAGEM FILHO, H. **Materiais Dentários: Resinas Compostas**. 2ª ed., Bauru: Produções Artes gráficas, 2002, 90 p.

NEUMAN. M. G. at al. The initiating radical yields and the efficiency of polymerization for various dental photoinitiators excited by different light curing units. **Dental Materials**, Brasil, v. 22, p. 576-584, 2006.

NOMOTO, R.; UCHIDA, K.; HIRASAWA, T. Effect of light Intensity on Polymerization of Light-cured Composite Resins. **Dental Materials Journal from Japan**, Japan, v.13, n.2, p. 198-205, 1994.

NOMOTO, R. Effect of light Wavelength on Polymerization of Light-cured Composite Resins. **Dental Materials Journal from Japan**, Japan, v.16, n.1, p. 60-73, 1997.

NOMURA, Y.; TESHIMA, W.; TANAKA, N.; YOSHIDA, Y.; NAHARA, Y.; OKAZAKI, M. Thermal analysis of dental resins cured with blue light-emitting diodes (LEDs). **Journal of Biomedical Materials Research**, New York, v.63, n.2, p. 209-213, Apr, 2002.

PALACIO, R. E. L.; ZAVAGLIA, C. A. C. The monomeric formulation optimization of dental composite: mechanical and kinetic studies. **Artificial Organs**, Cleveland, v. 27, n. 5, p. 419-423, 2003.

PARK, Y. J.; CHAE, K. H.; RAWLS, H. R. Development of a new photoinitiator system for dental-cure composite resins. **Dental Materials**, Copenhagen, v.15, n. 2, p.120-27, Mar, 1999.

PEUTZFELDT, A.; ASMUSSEN, E. Hardness of restorative resins: effect of camphorquinone, amine and inhibitor. **Acta Odontológica Scandinávica**, Oslo, v. 47, n. 4, p. 229-231, Aug, 1989.

RUEGGERBERG, 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. **Dental Materials**, Copenhagen, v. 13, n. 6, p. 360-364, Nov. 1997.

SAMPAIO, I. B. M. Estatística Aplicada à Experimentação Animal. 2ª ed, FEP-MVZ, Belo Horizonte, 2002.

SILIKAS, N.; ELIADES, G.; WATTS, D. C. Light intensity effects on resin-composite degree of conversion and shrinkage strain. **Dental Materials**, New York, v.16, p. 292-296, 2000.

STAHL et al. Light-emitting diode (LED) polymerization of dental composites: flexural properties and polymerization potential. **Biomaterials**, Bristol, v. 21, n. 3, p. 1379-1385, 2000.

STANBURY, F. W. Curing dental resins and composites by photopolymerization. **Journal Esthetic Dentistry**, v. 12, n. 6, p. 300-308, 2000,

SUN, G. J.; CHAE, K. H. Properties of 2,3-butanedione and 1-phenyl-1,2-propanedione as new photosensitive for visible light cured dental resin composites. **Polymer**, v. 41, n. 16, p. 6205-6212, 2000.

TAIRA, M. et al. Analysis of photo-initiators in visible-light-cured dental composites resins. **Journal of Dental Research**, Chicago, v. 67, n. 1, p. 24-28, Jan. 1988.

VAIDYANATHAN, J. et al. Thermoanalytical characterization of visible light cure dental composites. **Journal of Oral Rehabilitation**, New Jersey, v. 19, n. 1, p. 49-64, 1992.

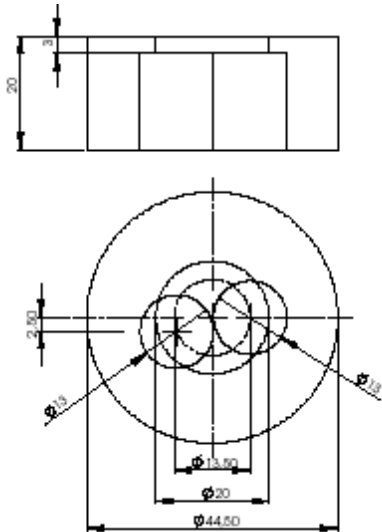
YOON, T. H. et al. Degree of polymerization of resin composites by different light sources. **Journal of Oral Rehabilitation**, Seoul, v. 29, n. 12, p. 11635-11673, 2002.

YOSHIDA, K.; GREENER, E. H. Effect of photoinitiator in degree of conversion of unfilled light-cured resin. **Journal of Dentistry**, Guildford, v. 22, n. 5, p. 296-299, Oct. 1994.

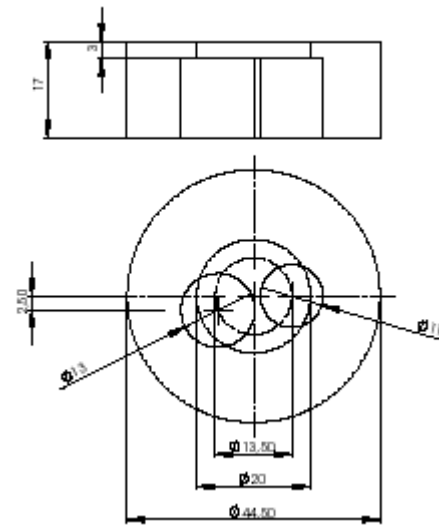
XU, J. et al. High-pressure infrared and FT-Raman investigation of a dental composite. **Biomaterials**, v. 18, n. 24, p. 1653-1657, 1997.

ANEXO A

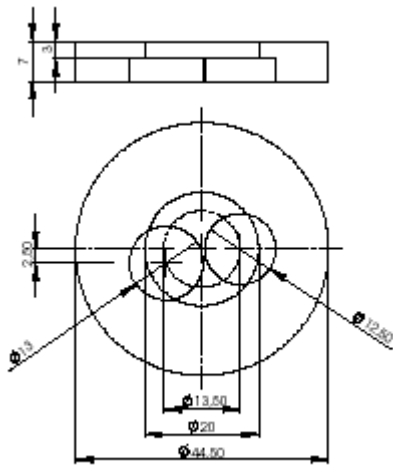
Desenho esquemático das diferentes tampas construídas



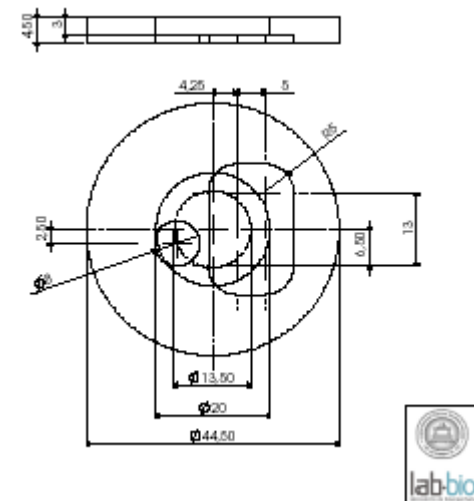
Optilux™ 500 (Demetron/Kerr)



LEC-470 I (MMOptics)



Radii Plus (SDI)

Ultra-Lume™ Led 5
(ULTRADENT)