UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE BAURU

ADILSON YOSHIO FURUSE

Influência do sistema fotoiniciador nas propriedades físicoquímicas de resinas experimentais

BAURU
2009

ADILSON YOSHIO FURUSE

**Influência do sistema fotoiniciador nas propriedades físicoquímicas de
resinas experimentais**

Tese apresentada à Faculdade de
Odontologia de Bauru da
Universidade de São Paulo para
obtenção do título de doutor em
Odontologia.

Área de concentração: Dentística
Orientador: Prof. Dr. José Mondelli
Co-orientador: Prof. Dr. David C.
Watts

Bauru
2009

Furuse, Adilson Yoshio
F984i Influência do sistema fotoiniciador nas propriedades
físicoquímicas de resinas experimentais / Adilson
Yoshio Furuse. -- Bauru, 2009.
130 p. : il. 31 cm.

Tese. (Doutorado) – Faculdade de Odontologia de
Bauru. Universidade de São Paulo.

Orientador: Prof. Dr. José Mondelli

**Autorizo, exclusivamente para fins acadêmicos e
científicos, a reprodução total ou parcial desta
dissertação/tese, por processos fotocopiadores e/ou
meios eletrônicos.**

Assinatura:

Data: ____/____/____

ADILSON YOSHIO FURUSE

- 1997 – 2000 Curso de Odontologia, na Faculdade de Odontologia de Bauru – Universidade de São Paulo.
- 2001 Programa de Aperfeiçoamento em Oclusão e Disfunção Temporomandibular – Instituto de Ensino Odontológico (IEO) – Bauru – São Paulo.
- 2003 – 2005 Curso de Pós-Graduação em Dentística, em nível de Mestrado, na Faculdade de Odontologia de Bauru – Universidade de São Paulo.
- 2005-2008 Curso de Pós-Graduação em Dentística, em nível de Doutorado, na Faculdade de Odontologia de Bauru – Universidade de São Paulo, com estágio no Grupo de Pesquisas em Ciência de Biomateriais – Faculdade de Odontologia da Universidade de Manchester, Manchester – Reino Unido.

À minha família com carinho.

Agradecimientos

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e irmãos pelo apoio nos bons e maus momentos. Mesmo distantes, sempre torceram para que tudo desse certo. Ao meu pai Edson e minha mãe Aparecida: este trabalho representa o final de mais um ciclo e início de outro. Sem os seus ensinamentos, carinho e rigor, investindo muito na minha formação pessoal e acadêmica, sem nunca esperar nada em troca, talvez eu não estivesse preparado para concluir mais esta etapa.

À Ana Raquel, não somente pela colaboração com o trabalho, mas também pelo apoio e incentivo constantes e incondicionais. Além de visão científica, objetividade e capacidade de síntese invejáveis, possui qualidades únicas que a tornam uma pessoa muito especial. Durante todo o curso de pós-graduação, crescemos e aprendemos muito juntos.

Ao meu orientador – um mestre verdadeiro às suas convicções, meu muito obrigado. Nos últimos nove anos de convívio, tive o privilégio e a honra de aprender o verdadeiro significado de ser docente, pesquisador e clínico. Espero algum dia poder retribuir a confiança em mim depositada. As lições que aprendi com ele guardarei durante toda a minha vida. Ao Prof. José Mondelli e sua esposa, Marisa Lia Mondelli, que fizeram de sua casa também a minha serei, sempre grato. Ambos têm sido muito importantes durante todos esses anos de convívio. À família Mondelli, em especial o Ricardo, o Alessandro, o

Rafael e o Adriano, muito obrigado pela amizade. Sou grato ao Adriano por incentivar o estudo da dentística, ainda em meu primeiro ano de graduação, demonstrando a importância da interdisciplinaridade, da utilização de referências confiáveis e da confecção de material fotográfico de qualidade.

Ao Prof. David C. Watts, da Universidade de Manchester, não só por ter me recebido em seu laboratório, mas também por ter me ensinado tanto em tão pouco tempo. À toda a equipe do Grupo de Pesquisas em Ciência de Biomateriais, meus sinceros agradecimentos pela amizade e apoio na execução deste trabalho. À Flávia Pires Rodrigues, agradeço pelo companheirismo e amizade durante o período em Manchester.

À Prof^a. Anne Peutzfeldt, por incentivar minha ida ao exterior.

Muito mais que colegas de pós-graduação, na FOB fiz muitos amigos. Sou muito grato a todos: Ana Carolina Franciscone, Ana Dolores Melo, Anderson Freitas, Angélica Reis Hannas, Anurada Prakki, Augusto Bodanezzi, Etiene Munhoz, Eugênio Kegler, Fernando José Herkrath, Flávia Pazinato, Juan Carlos Pontons, Juan Fernando Ordenez, Juan Rommel Medina, Juliana Felippi David Góes, Karin Cristina Modena, Leonardo Fernandes da Cunha, Luiz Marquezini Junior, Marcelo Agnoletti Pereira, Maria Cecília Ribeiro de Mattos, Miguel Asenjo Martinez, Nádia da Rocha Svizero, Odirlei Arruda Malaspina, Renato Savi de Carvalho, Renato Cilli, Renzo Rodriguez, Sérgio

Kiyoshi Ishikiriama, Tatiana Sales Malaspina, Terezinha Barata, Tiago Turri de Castro Ribeiro, Ticiane Cestari Fagundes, Thiago Majolo Valeretto.

Agradeço aos amigos Marlúcio de Oliveira, Tarcísio Porto Maia e Ricardo Martins, com quem tenho aprendido muito nos últimos meses.

À Faculdade Odontologia de Bauru, da Universidade de São Paulo, pela minha formação em Odontologia, onde aprendi a avaliar, questionar e sempre buscar novos conhecimentos. Agradeço a todos os professores e funcionários, em especial os do Departamento de Dentística, Endodontia e Materiais Dentários. Aos professores da disciplina de Dentística, Profs. Drs. Carlos E. Francischone, Eduardo B. Franco, José Carlos Pereira, Linda Wang, Maria Fidela L. Navarro, Maria Teresa Atta; Rafael F. L. Mondelli, Sérgio Kiyoshi Ishikiriama, pela dedicação ao ensino. Meus sinceros agradecimentos aos funcionários Ângela Maria Amantini, Benedito Bueno de Moura, Clélia Rita de Cássia Capossi dos Santos, Elisabeth Cariani, Karen Aparecida de Azevedo, Maria Aparecida P. Souza, Nelson Queiroz, Wilson Fiorillo Junior e Zuleica Valderez Roberto.

Aos demais funcionários da Faculdade de Odontologia de Bauru, com os quais convivi durante toda a minha formação acadêmica, agradeço pelo apoio e amizade. Ao Ademir, Alcidez, Alexandre, Ana Letícia, César, Christine, Clodoaldo, Cybelle, Dalva, Daniele, Edilaine, Edimauro, Edmilson, Eduardo,

Eloisa, Graciane, Ivânia, Jane, João, José Carlos, Kazuo, Luiz, Magali, Marcelo, Marcos, Maristela, Mauro, Neide, Neimar, Neuza, Odemir, Ovídio, Sandra, Tânia, Teca, Thelma, Zilei, meu muito obrigado.

Aos professores Alberto Consolaro, César Antunes de Freitas, Clovis Monteiro Bramante, Euloir Passanezi, Flávio Augusto Cardoso de Faria, Gerson Francisco de Assis, Ivaldo Gomes de Moraes, José Carlos Pereira, José Humberto Damante, José Roberto Pereira Lauris, Norberti Bernardineli, Paulo Afonso Silveira Francisconi, Paulo Amarante de Araújo, Rafael Francisco Lia Mondelli, Ricardo Marins de Carvalho, Roberto Brandão Garcia e Rumiu Taga, que pelo rigor científico e bons ensinamentos que, ainda durante a minha graduação, forneceram as bases para o curso de pós-graduação. Esses professores, entre tantos outros, foram verdadeiros educadores e seguirei seus ensinamentos por toda a minha vida acadêmica. Sou especialmente grato ao professor César por ser exigente e criterioso. Ao professor Euloir, por demonstrar a importância da educação continuada e ensinar que “na prática, a teoria manda”. Ao professor Deoclécio Nahás (*in memoriam*), que, ainda em meu segundo ano de graduação, chamou à atenção a necessidade de se ter prazer com a odontologia. Após a minha formatura, em 2001, em um momento no qual necessitava de incentivo, o professor Antônio Gabriel Atta (*in memoriam*), lembrou: “nunca me pergunte o que estou ganhando; pergunte o que estou aprendendo”. A partir daquele momento, sempre tentei me esforçar para aprender, principalmente com outros profissionais mais experientes.

À Coordenação para Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo auxílio financeiro no país e no exterior (processo BEX 5173/06-0).

À empresa Vigodent (Vigodent S/A Indústria e Comércio – Rio de Janeiro – RJ) que gentilmente manipulou as resinas utilizadas no trabalho.

A todos os funcionários do Serviço de Biblioteca e Documentação da Faculdade de Odontologia de Bauru, sempre dispostos a ajudar, agradeço pelas orientações precisas.

"...Encouraging unplanned initiatives"

Steve Jobs

Resumo

Influência do sistema fotoiniciador nas propriedades físicoquímicas de resinas experimentais

O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência de diferentes aminas terciárias no grau de conversão, na contração de polimerização, na taxa de contração, na microdureza Knoop, na estabilidade de cor e na transmitância de luz de resinas experimentais, contendo, em peso, BisGMA e TEGDMA (3:1), 0,25% de canforquinona (CQ) e 1% de amina (DMAEMA, CEMA, DMPT, DEPT ou DABE). A influência de diferentes protocolos de fotoativação também foi investigada. O grau de conversão foi avaliado através de FTIR-ATR e a contração pelo método do disco aderido. A partir da diferenciação numérica dos dados de contração em relação ao tempo, obteve-se a taxa de contração de polimerização. A estabilidade de cor e a transmitância foram avaliadas em diferentes períodos de envelhecimento artificial. Os resultados foram avaliados pelos testes de ANOVA, Tukey e T3 de Dunnett ($\alpha = 0,05$). As propriedades estudadas variaram em função da amina. O grau de conversão e a contração de polimerização variaram na sequência: CQ < DEPT < DMPT $\leq$ CEMA $\approx$ DABE < DMAEMA. O grau de conversão e a contração também foram influenciados pelo protocolo de fotoativação, sendo observadas correlações positivas entre o grau de conversão e a contração e entre o grau de conversão e a taxa de contração. A cor variou na sequência: DMAEMA < DEPT < DMPT < CEMA < DABE. A transmitância variou na sequência: DEPT $\approx$ DABE < DABE $\approx$ DMPT $\approx$ CEMA < DMPT $\approx$ CEMA $\approx$ DMAEMA, sendo mais evidente para o comprimento de onda de 400nm. Não foram observadas correlações entre o grau de conversão e as propriedades ópticas. A resina contendo DMAEMA apresentou maior grau de conversão, contração, taxa de contração e dureza, além de melhor estabilidade nas propriedades ópticas.

Palavras chaves: Resinas Compostas. Metacrilatos. Bis-Fenol A-Glicidil

Metacrilato. Aminas. FTIR

Abstract

Influence of the photoinitiator system on physical-chemical properties of experimental resins

The aim of this work was to evaluate the influence of different tertiary amines on degree of conversion (DC), shrinkage-strain, shrinkage-strain-rate, Knoop microhardness, and colour and transmittance stabilities of experimental resins containing BisGMA / TEGDMA (3:1 wt), 0,25wt% camphorquinone, 1wt% amine (DMAEMA, CEMA, DMPT, or DABE). Different light-curing protocols were also evaluated. DC was evaluated with FTIR-ATR and shrinkage-strain with the bonded-disc method. Shrinkage-strain-rate data were obtained from numerical differentiation of shrinkage-strain data with respect to time. Colour stability and transmittance were evaluated during different periods of artificial aging, according to ISO 7491:2000. Results were evaluated with ANOVA, Tukey and Dunnett's T3 tests ($\alpha = 0.05$). The studied properties varied according to amines. DC and shrinkage-strain were maximum at the sequence: CQ < DEPT < DMPT $\leq$ CEMA $\approx$ DABE < DMAEMA. Both DC and shrinkage were also influenced by the curing protocol, with positive correlations between DC and shrinkage-strain and DC and shrinkage-strain-rate. Colour varied in the sequence: DMAEMA < DEPT < DMPT < CEMA < DABE. Transmittance varied in the sequence: DEPT $\approx$ DABE < DABE $\approx$ DMPT $\approx$ CEMA < DMPT $\approx$ CEMA $\approx$ DMAEMA, being more evident at the wavelength of 400nm. No correlations between DC and optical properties were observed. The resin containing DMAEMA showed higher DC, shrinkage-strain, shrinkage-strain-rate and microhardness, in addition with better optical properties.

Keywords: Composite Resins. Methacrylates. Bisphenol A-Glycidyl Methacrylate. Amines. FTIR.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
2 REVISÃO DE LITERATURA	25
3 PROPOSIÇÃO	45
4 MATERIAL E MÉTODOS	49
4.1 Manipulação dos materiais resinosos	51
4.2 Grau de conversão	53
4.3 Contração de polimerização	58
4.4 Microdureza Knoop	62
4.5 Estabilidade de cor e transmitância de luz	63
4.6 Planejamento estatístico	67
5 RESULTADOS	69
5.1 Grau de conversão	71
5.2 Contração de polimerização	74
5.3 Microdureza Knoop	81
5.4 Estabilidade de cor e transmitância de luz	83
5.5 Correlações	89
6 DISCUSSÃO	95
7 CONCLUSÕES	111
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115

Introdução

1 INTRODUÇÃO

Desde o seu desenvolvimento e introdução na Odontologia como material restaurador, as resinas compostas têm sofrido avanços significativos. A busca constante pelo aperfeiçoamento desses materiais poliméricos visa não somente reproduzir os tecidos dentários, mas também obter composições com melhores propriedades físicas, químicas e biológicas.

Várias propriedades físicas, químicas, mecânicas e biológicas têm sido estudadas com a finalidade aperfeiçoar e tornar previsível o desempenho desse sistema restaurador. Assim, um dos principais aspectos que visa a melhoria das características dos materiais resinosos está diretamente relacionado ao maior grau de conversão (FERRACANE 1985). Um grau de conversão adequado é importante para garantir não somente resistência e estética, mas também biocompatibilidade ao material (ATSUMI *et al.* 2001; FERRACANE e GREENER 1984; LAPP e SCHUSTER 2002; PEUTZFELDT e ASMUSSEN 2000). Nunca é possível, entretanto, obter 100% de conversão dos monômeros resinosos que compõem as cadeias poliméricas. Quando um adequado grau de conversão não é obtido, maiores concentrações de monômeros não convertidos são liberadas para o meio bucal (FERRACANE 1994). Embora todos os componentes das resinas compostas possam potencialmente dissolver-se em solução aquosa (FERRACANE 1994; GEURTSSEN 1998; MOHARAMZADEH *et al.* 2007), a liberação de monômeros não convertidos é de grande preocupação devido ao potencial citotóxico que apresentam (ATSUMI *et al.* 2001; LAPP e SCHUSTER 2002).

Um maior ou menor grau de conversão está relacionado a diversos fatores. Entre eles podem-se citar: a fonte de luz empregada para fotoativação

(SAKAGUCHI e BERGE 1998), a densidade de potência emitida, o tempo de irradiação e a composição do material (ASMUSSEN 1983;ASMUSSEN e PEUTZFELDT 2002;BRAGA e FERRACANE 2002;UHL *et al.* 2003;YOSHIDA e GREENER 1993). Dessa forma, fatores relacionados à composição, como o tipo e concentração de monômeros, fotoiniciadores e agentes redutores, tipo e quantidade de partículas de carga inorgânica, além dos pigmentos, são importantes influenciadores na qualidade final do processo de polimerização (ASMUSSEN 1983;ASMUSSEN e PEUTZFELDT 2002;BAROUDI *et al.* 2007;RUEGGEBERG *et al.* 1997;SCHNEIDER *et al.* 2008).

Uma relação direta entre o estresse de contração e o grau de conversão das resinas compostas tem sido observada (BRAGA e FERRACANE 2002;SAKAGUCHI e BERGE 1998;SILIKAS *et al.* 2000;VENHOVEN *et al.* 1993). Ao mesmo tempo em que o aumento no grau de conversão promove melhoria nas propriedades mecânicas do material (RUEGGEBERG *et al.* 1997;YOSHIDA e GREENER 1994), tem como desvantagem produzir maior estresse na interface dente-restauração, devido à maior contração sofrida pelo material. Esse estresse, quando acentuado, pode resultar em danos à interface adesiva e deflexão dentária (DAVIDSON *et al.* 1984;MEREDITH e SETCHELL 1997;PEUTZFELDT e ASMUSSEN 2004;SULIMAN *et al.* 1994).

Devido às diferenças entre as aminas terciárias, aromáticas ou alifáticas, adotadas nos sistemas de fotoiniciação das resinas compostas, espera-se que diferenças na produção de radicais livres sejam observadas. Assim, quando diferentes aminas terciárias são avaliadas, esperam-se também variações no grau de conversão, na contração de polimerização, na dureza e nas propriedades ópticas das resinas compostas, entre outras.

Dessa forma, após a inserção e polimerização de uma resina composta em uma cavidade, esta deverá apresentar não somente propriedades mecânicas satisfatórias, mas também boa estabilidade de cor ao longo da vida clínica da restauração. Muitos trabalhos têm avaliado as propriedades ópticas das resinas compostas disponíveis no comércio após envelhecimento artificial (BUCHALLA *et al.* 2002; FURUSE *et al.* 2008; JANDA *et al.* 2004; JANDA *et al.* 2007; LEE 2007; VICHI *et al.* 2004). Entretanto, devido às diferenças entre os diversos monômeros, sistemas fotoiniciadores e partículas de carga utilizados nas diversas resinas compostas, torna-se difícil identificar as causas de alterações de cor observadas após métodos de envelhecimento artificial. Dessa forma, é importante avaliar as propriedades físicas e químicas de resinas experimentais quando diferentes aminas terciárias são utilizadas, sem contudo variar os demais componentes do material.

Revisão de Literatura

2 REVISÃO DE LITERATURA

O amálgama dentário tem servido à odontologia como um material restaurador durável e confiável há mais de 150 anos (DARVELL 2002). Já em 1896, Black realizou extensas investigações metalúrgicas desenvolvendo uma composição que tornou-se a base desse material por mais de meio século (BLACK 1896). Apesar das boas propriedades físicas e mecânicas, esse material apresenta como principal desvantagem o fato de não ser estético. Outras preocupações, consideradas infundadas, relacionam-se ao possível potencial tóxico do mercúrio presente em sua composição (BELLINGER *et al.* 2006; DARVELL 2002). Por este motivo, várias pesquisas têm sido realizadas para desenvolver materiais que se assemelhem à estrutura dentária.

O primeiro material estético a ser utilizado no mercado foi o cimento de silicato, em 1904. Esse material, porém, apresentava inúmeras desvantagens, entre elas a elevada desintegração e porosidade em meio bucal, a baixa estabilidade de cor e a ação tóxica sobre a polpa (PARULA 1975). Na tentativa de solucionar os inúmeros problemas relacionados aos cimentos de silicato, surgiram, em 1946, as resinas acrílicas restauradoras quimicamente ativadas, desenvolvidas inicialmente na Europa e introduzidas depois nos Estados Unidos (MONDELLI 1984). Estas primeiras resinas eram simplesmente o poli metil metacrilato de polimerização a frio, inserido diretamente na cavidade, porém com coloração mais semelhante à estrutura dentária. A polimerização a frio, ou seja, em temperatura ambiente, foi possível graças à descoberta do sistema iniciador/acelerador constituído de peróxido de benzoíla/amina terciária (PEUTZFELDT 1997). O acelerador geralmente

empregado nessas resinas é a amina terciária aromática DMPT. As técnicas de inserção das resinas acrílicas utilizadas na época se davam com o uso de pincel, preconizada por Nealon (NEALON 1952), ou através de escoamento do material, sugerida por Boyd (BOYD 1957). Ao longo dos anos, entretanto, verificou-se que as resinas acrílicas apresentavam propriedades até mesmo inferiores às do silicato (MONDELLI 1984). Além da alta contração de polimerização e da baixa resistência ao desgaste, as resinas acrílicas restauradoras ainda apresentavam como desvantagem a baixa estabilidade de cor, danos pulpares e alta incidência de recidiva de cáries (ANUSAVICE 2003; COY 1953). Estas limitações impulsionaram pesquisas que visaram o desenvolvimento e aprimoramento contínuo de novas alternativas restauradoras. Atualmente, duas grandes classes de materiais restauradores estéticos de uso direto encontram-se no mercado: as resinas compostas e os ionômeros de vidro.

As primeiras resinas compostas surgiram no mercado na década de 60 e eram indicadas para a restauração de dentes anteriores (BOWEN 1962; BOWEN 1965). Bowen, em 1962, a partir da combinação das resinas acrílicas com as resinas epóxicas, desenvolveu um novo monômero resinoso, o bisfenol glicidil dimetacrilato (BisGMA), o qual passou a ser amplamente utilizado na formulação de resinas compostas, inclusive nas atuais. O BisGMA foi inicialmente sintetizado a partir da reação entre o Bisfenol A e o glicidil metacrilato (Figura 2.1) Este monômero se assemelha à resina epóxica, exceto pelo fato de os grupamentos epóxicos terem sido substituídos por grupamentos metacrilatos. A polimerização desse monômero ocorre através das duplas ligações C=C, presentes nos dois grupamentos metacrilatos (PEUTZFELDT 1997).

1975;RUYTER e OYSAED 1987). Esses monômeros apresentam cadeias longas e flexíveis e melhoram não somente a viscosidade, mas também a reatividade e a conversão final da fase resinosa (ATAI *et al.* 2005;RUYTER e SVENDSEN 1978). Comparado ao EGDMA e ao TEGDMA, o monômero aromático BisGMA é muito mais rígido (ASMUSSEN e PEUTZFELDT 1998). Por outro lado, diluentes apresentam pesos moleculares relativamente baixos e a sua polimerização resulta em alta contração de polimerização e propriedades mecânicas inferiores (ATAI *et al.* 2005).

A maior ou menor concentração de BisGMA e TEGDMA presente nas resinas compostas tem influência decisiva nas suas propriedades (ASMUSSEN e PEUTZFELDT 1998). Com o aumento da concentração de BisGMA, há uma tendência de diminuição no grau de conversão do material (ASMUSSEN 1982b;RUYTER e SVENDSEN 1978;RUYTER e OYSAED 1987), sem, contudo, diminuir suas propriedades mecânicas (ASMUSSEN 1982a;FERRACANE e GREENER 1986).

A reação de polimerização das resinas compostas pode ser iniciada de duas formas: 1) reação química entre uma pasta base e uma pasta catalisadora e, 2) ativação com luz (DARVELL 2002). Para que a reação de polimerização ocorra, é necessário a incorporação de um sistema ativador/iniciador no material. Em resinas compostas quimicamente ativadas, o peróxido de benzoíla é normalmente incorporado na pasta base e uma amina terciária (também chamada de agente redutor, agente coiniciador ou acelerador) é incorporada na pasta catalisadora. A partir da reação entre o peróxido de benzoíla com a amina terciária durante a manipulação das duas pastas, geram-se um radicais livres que darão início à reação de polimerização (ANUSAVICE 2003;DARVELL 2002).

Com a finalidade de facilitar a utilização clínica e diminuir a inclusão de bolhas durante a manipulação, a maioria das resinas deixou de ser apresentada sob a forma pasta base / pasta catalisadora com polimerização química, passando a ser polimerizadas através da ação da luz. Estas resinas compostas, a partir de então fotoativadas, apresentam em sua formulação um componente fotossensível, juntamente com uma amina terciária, para que a reação de polimerização ocorra. O componente fotossensível mais comumente incorporado é uma diquetona, a canforquinona (CQ) (TESHIMA *et al.* 2003;WATTS 2005). Quando exposta a uma fonte de luz com comprimento de onda entre 400 e 500 nm (luz azul), a canforquinona passa para um estado excitatório triplo (TSAI e CHARNEY 1969) e interage com a amina, formando um exciplex. Um exciplex pode ser definido como um complexo excitado eletronicamente, formado pela interação de uma molécula excitada com a contraparte de uma outra estrutura que se encontra em estado basal (MCNAUGHT e WILKINSON 1997). Nesse exciplex, a CQ aceita um elétron da amina e forma um par de íons radicais, removendo um átomo de hidrogênio da amina terciária, produzindo um radical primário (WATTS 2005). Esse radical primário ataca as duplas ligações C=C presentes nos monômeros e dá início à reação de polimerização (DARVELL 2002;PEUTZFELDT 1997;TESHIMA *et al.* 2003).

Diferentes aminas terciárias têm sido estudadas a fim de se otimizar as propriedades físicas e químicas das resinas compostas, tanto quimicamente quanto fotoativadas. As razões justificadas para se testar diferentes aceleradores do processo de polimerização são diversas. A partir da década de 1970, pesquisadores buscaram incorporar aminas terciárias de alto peso molecular que apresentassem menor permeabilidade nos tecidos e, portanto, menor toxicidade (BOWEN e ARGENTAR 1972). Entretanto, algumas limitações quanto à cor e à solubilidade de

alguns dos compostos testados (BOWEN e ARGENTAR 1972) impulsionaram a continuação dos estudos. Assim, a investigação do tempo de polimerização e do grau de descoloração e amarelamento obtido em resinas com diferentes aminas terciárias em concentrações distintas foi conduzida com resultados otimistas (DNEBOSKY *et al.* 1975). Novas aminas terciárias foram sintetizadas e incorporadas nas resinas compostas, resultando em melhor tempo de endurecimento e maior resistência à tração e à compressão (BRAUER *et al.* 1979; DULIK 1979), além de boa estabilidade de cor destes materiais (DULIK 1979), mesmo quando utilizadas em baixas concentrações (BRAUER *et al.* 1979). Formulações comerciais de resinas compostas restauradoras da época empregavam basicamente três tipos de aminas, em concentrações que variavam de 0,3% a 4% em peso (ASMUSSEN 1980). A partir da elaboração de resinas compostas fotoativadas, o papel das aminas terciárias como aceleradores da reação de polimerização se manteve dentre um dos pontos de interesse em pesquisa (TAIRA *et al.* 1988). Resinas fotoativadas comercializadas na década de 80 apresentavam em sua composição principalmente o DMAEMA e o DMPTI em concentrações variadas, embora dificuldades metodológicas impedissem uma análise mais detalhada destes materiais restauradores (TAIRA *et al.* 1988).

As propriedades físicas e químicas que irão influenciar o desempenho clínico das resinas compostas estão diretamente relacionadas ao grau de conversão sofrido pelo material durante o processo de polimerização (CALHEIROS *et al.* 2008a; FERRACANE 1985). A relação entre o grau de conversão e as propriedades mecânicas, entretanto, nem sempre é linear e direta (ASMUSSEN e PEUTZFELDT 1998). Calheiros *et al.* (2008), observaram uma relação exponencial entre o grau de conversão e as propriedades mecânicas, quando diferentes exposições irradiantes

foram avaliadas (CALHEIROS *et al.* 2008a). Adicionalmente, a liberação de substâncias presentes nas resinas compostas, como monômeros (MUNKSGAARD *et al.* 2000), fotoiniciadores e coiniçadores (MOIN JAN *et al.* 2001), também está relacionada à polimerização do material.

Tradicionalmente, o grau de conversão de resinas à base de BisGMA/TEGDMA tem sido avaliado através de espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) (PIANELLI *et al.* 1999; STANSBURY e DICKENS 2001). O espectro de absorção de um átomo ou molécula representa a absorção de luz em função do comprimento de onda e depende do nível de energia da estrutura. Quando uma molécula absorve luz, os átomos são excitados para um nível de energia mais elevado, sendo que o tipo de excitação depende do comprimento de onda da luz empregada. A radiação infravermelha (2,5 a 50 μm , 4000 a 200 cm^{-1}) promove a vibração dos elétrons em níveis de energia mais elevados. Os comprimentos de ondas de bandas de absorção no infravermelho são característicos de tipos específicos de ligações químicas. Por este motivo, o espectro de absorção é útil para se detectar componentes orgânicos específicos em química analítica (ATKINS e PAULA 2006). Assim, esta espectroscopia utiliza a absorção de radiação eletromagnética na região do infravermelho para avaliar os picos de absorção de duplas ligações C=C aromáticas (1608 cm^{-1}), os quais permanecem inalterados durante o processo de polimerização e são utilizados como referência interna, comparando-os com os picos de absorção de duplas ligações C=C alifáticas (1638 cm^{-1}), os quais diminuem com a fotoativação (FERRACANE e GREENER 1984; RUEGGEBERG *et al.* 1990; RUYTER e GYOROSI 1976). Este método tem sido bastante utilizado principalmente devido à simplicidade de confecção de espécimes e à rapidez de

obtenção de resultados. Normalmente, avalia-se o espectro de absorção na transmitância de luz passando através de finas películas de material não polimerizado e polimerizado (ASMUSSEN e PEUTZFELDT 2003a; HALVORSON *et al.* 2002; SILIKAS *et al.* 2000). Adicionalmente, a utilização de uma unidade de reflexão total atenuada (ATR), acoplada ao FTIR, tem sido proposta com a finalidade de realizar análises de superfícies, através da análise do espectro de absorção da reflectância de luz (FENG e SUH 2006).

O grau de conversão, por sua vez, é grandemente influenciado pela composição e tipo de sistema fotoiniciador (LOVELL *et al.* 1999a; LOVELL *et al.* 1999b; OGUNYINKA *et al.* 2007; SCHNEIDER *et al.* 2008; TESHIMA *et al.* 2003; YOSHIDA e GREENER 1993; YOSHIDA e GREENER 1994). Yoshida & Greener (1993) demonstraram isso ao avaliarem a influência de diferentes concentrações de duas aminas terciárias (DMPT e DMAEMA) no grau de conversão, dureza Knoop e resistências flexional e compressiva de uma resina sem carga, contendo TEGDMA e UDMA na concentração de 1:1 em peso. A concentração de canforquinona foi mantida constante em 0,5 mol%, enquanto a concentração de aminas variou em 0; 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 2,5 mol%. Os autores observaram que, para ambas as aminas, as propriedades físicas foram diretamente influenciadas pelo grau de conversão e atingiram maiores valores quando a concentração de aminas foi de 2 mol%. O grau de conversão foi máximo na concentração de 1,5 mol%. De forma geral, a resina formulada com DMAEMA apresentou maiores valores de grau de conversão e melhores propriedades mecânicas do que os polímeros formulados com DMPT (YOSHIDA e GREENER 1993).

A toxicidade dos componentes do sistema fotoiniciador, entretanto, permanece como um problema apresentado pelo sistema catalisador / amina. Nas

resinas compostas fotoativadas, a canforquinona está geralmente associada ao DMPT e DMAEMA, enquanto nas resinas compostas quimicamente ativadas, o peróxido de benzoíla está frequentemente associado ao DMPT (NOMURA *et al.* 2006). Comparativamente, o DMPT apresenta efeitos mais genotóxicos do que o DMAEMA (NOMURA *et al.* 2006). Em altas concentrações, estas aminas terciárias podem induzir apoptose e morte celular (MASUKI *et al.* 2007).

A densidade de potência, a temperatura e a composição do material (concentração de BisGMA) na polimerização do sistema BisGMA/TEGDMA são importantes determinantes da cinética de reação (LOVELL *et al.* 1999a). A cinética da reação de polimerização pode ser avaliada por método de calorimetria diferencial (DSC). Dessa forma, além do grau de conversão, é possível monitorar a taxa de polimerização em diferentes condições experimentais. Lovell *et al.* (1999), demonstraram que o sistema BisGMA/TEGDMA apresenta polimerização muito semelhante à de outros sistemas de dimetacrilatos, sendo um processo difusão-dependente e apresentando os fenômenos de autoaceleração e autodesaceleração. Quando a composição da mistura foi variada, esses mesmo autores perceberam que a viscosidade do sistema influenciou a taxa de reação e a terminação do processo de polimerização. Misturas contendo de 50% a 75% de BisGMA em peso apresentaram a maior taxa de polimerização. Os autores sugerem que o TEGDMA é um excelente diluente porque aumenta a mobilidade do meio de reação. No entanto, a alta reatividade deve-se à presença de BisGMA e, portanto, a quantidade de BisGMA na mistura controla o mecanismo e a cinética de polimerização. Observaram também que a taxa máxima de polimerização foi influenciada pela densidade de potência emitida pela fonte de luz (LOVELL *et al.* 1999a).

Deve-se salientar que a reação de polimerização é autolimitante e a

conversão de monômeros resinosos em polímeros não é completa (HALVORSON *et al.* 2002). A autoaceleração e a autodesaceleração, observadas durante a progressão da reação de polimerização, representam o aumento e a diminuição da taxa de polimerização, respectivamente. À medida que a reação se processa, o aumento da viscosidade impede a mobilidade dos monômeros remanescentes e aumenta a rigidez das cadeias poliméricas em crescimento, o que impede ou diminui acentuadamente a continuação da reação (WATTS 2005). Esse fenômeno ocorre mesmo com o aumento da densidade total de energia (CALHEIROS *et al.* 2004).

Associada à conversão dos monômeros resinosos em polímeros, tem-se como consequência o fenômeno da contração de polimerização (ATAI *et al.* 2005). A contração ocorre devido à aproximação das moléculas e está relacionada ao aparecimento de fendas marginais, sensibilidade pós-operatória e cáries secundárias (CARVALHO *et al.* 1996; PEUTZFELDT e ASMUSSEN 2004). Durante a fotoativação, esta aproximação ocorre devido à conversão de distâncias intermoleculares de van der Waals para distâncias menores, presentes nas ligações covalentes (PEUTZFELDT 1997).

Tem-se observado uma correlação linear positiva entre o grau de conversão e a contração de polimerização (ASMUSSEN e PEUTZFELDT 2005; BRAGA e FERRACANE 2002; SILIKAS *et al.* 2000). Adicionalmente, microfendas causadas pela contração de polimerização têm sido observadas nas paredes de esmalte desde as primeiras resinas (JORGENSEN *et al.* 1975). Dessa forma, as consequências clínicas da contração de polimerização têm sido consideradas uma das principais causas de substituição de restaurações (DELIGEORGI *et al.* 2001) e, ainda hoje, são consideradas uma limitação das resinas compostas (LI *et al.* 2008; PEUTZFELDT e ASMUSSEN 2004). Devido a

essa correlação, Silikas *et al.* (2000) sugerem como possível forma de diminuir os efeitos da contração de polimerização uma redução aceitável do grau de conversão destes materiais.

Com a finalidade de evitar polimerização indesejada, as resinas compostas devem ser armazenadas em recipientes escuros, protegidos da ação da luz. Na ausência de fontes de luz capazes de estimular as moléculas fotossensíveis, espera-se que nenhuma reação ocorra e que o tempo de armazenamento seja longo. Entretanto, a taxa de reação ainda pode ser influenciada pela radiação ionizante de fundo. Por este motivo, inibidores são frequentemente adicionados às resinas compostas (DARVELL 2002). A concentração de inibidor, por sua vez, pode influenciar o grau de conversão e a contração de polimerização (BRAGA e FERRACANE 2002). BRAGA & FERRACANE, 2002, avaliaram diferentes concentrações de inibidor BHT (0,05; 0,2; 0,5 e 1%) em resinas compostas experimentais contendo BisGMA e TEGDMA em proporção em peso de 1:1, 0,5% em peso de canforquinona e 0,5% em peso de DMAEMA (BRAGA e FERRACANE 2002). O efeito do grau de conversão, obtido através de espectroscopia FTIR, na contração de polimerização, determinada em um dilatômetro a mercúrio, foi avaliado ao se submeter uma das resinas experimentais, contendo 0,2% de BHT, a diferentes períodos de exposição à luz (15, 30, 60 e 120 s) a 184 mW/cm². O estresse de contração foi registrado durante 10 minutos em um tensiômetro. Maior grau de conversão, maior contração de polimerização e maior estresse de contração foram observados para períodos prolongados de exposição à luz. Observou-se uma influência significativa do grau de conversão no estresse de contração ($r^2 = 0,993$). Por outro lado, as forças de contração foram reduzidas ao se diminuir a razão de polimerização pelo acréscimo de inibidor. Segundo os autores, o inibidor poderia se

ligar a duas ou mais cadeias poliméricas, reduzindo a velocidade inicial da reação até o consumo completo do inibidor. Assim, haveria aumento da fase pré-gel, proporcionando o alívio das tensões iniciais de contração, sem contudo comprometer o grau de conversão final. Além disso, o grau de conversão e a contração volumétrica apresentaram uma relação não-linear com a densidade de energia.

Muitos trabalhos têm sido realizados com a finalidade de diminuir a contração sofrida pelas resinas compostas durante o processo de polimerização. Entre eles, destacam-se o estudo das inúmeras técnicas de fotopolimerização (ASMUSSEN e PEUTZFELDT 2002;BRAGA e FERRACANE 2004;CALHEIROS *et al.* 2006;CALHEIROS *et al.* 2008b;RUEGGERBERG 1999;SILIKAS *et al.* 2000) e o estudo do sistema fotoiniciador (ASMUSSEN e PEUTZFELDT 2002;COOK 1992;SCHNEIDER *et al.* 2008;WATTS 2005;YOSHIDA e GREENER 1993;YOSHIDA e GREENER 1994). A redução da concentração dos componentes fotoiniciadores com a finalidade de diminuir a taxa de reação de polimerização, o que diminuiria a contração, sem, contudo, prejudicar o grau de conversão final da resina composta, também tem sido proposta (VENHOVEN *et al.* 1996). Asmussen & Peutzfeldt (2002) constataram que a variação na concentração de CQ e aceleradores apresentou uma influência pequena na taxa de contração de polimerização de resinas compostas experimentais. Em comparação à CQ, alguns fotoiniciadores reduziram a taxa de polimerização sem, no entanto, afetar a contração final. Em comparação ao DABE, o acelerador CEMA foi efetivo e o DEPT mostrou-se menos eficiente. Segundo estes autores, a redução na taxa de polimerização pode ser conseguida a partir da reformulação na composição das resinas compostas (ASMUSSEN e PEUTZFELDT 2002). Outros estudos têm proposto concentrações especiais de canforquinona (CQ)

e amina, buscando incorporar a menor concentração possível destes agentes sem, no entanto, prejudicar a qualidade final da polimerização (MOIN JAN *et al.* 2001; RUEGGEBERG *et al.* 1997; VENHOVEN *et al.* 1996; YOSHIDA e GREENER 1993; YOSHIDA e GREENER 1994). O agente fotossensível neste sistema de ativação se mantém (CQ), os agentes redutores, ou aminas terciárias, entretanto, podem variar. Dentre as diferentes aminas terciárias utilizadas no sistema de ativação da resina composta em associação à CQ, encontram-se DMAEMA (2-N,N-dimetilamino etil metacrilato), CEMA (N,N-cianoetil metilânilina), DMPT (N,N-dimetilpara-toluidina), DEPT (N,N-dietanol-para-toluidina) e DABE (ácido N,N-dimetiletil éster p-aminobenzoico) (ASMUSSEN e PEUTZFELDT 1998; ASMUSSEN e PEUTZFELDT 2002; BOWEN e ARGENTAR 1971; DARVELL 2002; LIM *et al.* 2008; NEUMANN *et al.* 2005; SCHNEIDER *et al.* 2008; WATTS 2005; YOSHIDA e GREENER 1993; YOSHIDA e GREENER 1994). Entretanto, nenhuma comparação direta entre esses iniciadores foi realizada.

Vários métodos têm sido utilizados para se determinar a contração de polimerização de resinas compostas, como o uso de dilatômetros (BANDYOPADHYAY 1982; DE GEE *et al.* 1981), extensômetros (SAKAGUCHI *et al.* 1991), princípio de Arquimedes (WATTS *et al.* 2000), picnometria (COOK *et al.* 1999) etc. Entre os métodos mais utilizados encontra-se o do disco aderido, o qual mede a contração linear de um espécime em forma de disco, aderido em uma das faces de uma placa de vidro rígida (ALVAREZ-GAYOSSO *et al.* 2004; ASMUSSEN e PEUTZFELDT 2002; ASMUSSEN e PEUTZFELDT 2005; BALKENHOL *et al.* 2008; KAKABOURA *et al.* 2003; PEUTZFELDT e ASMUSSEN 2004; SILIKAS *et al.* 2000; WATTS e CASH 1991; WATTS *et al.* 2003; WEINMANN *et al.* 2005). Observou-se que a contração linear determinada por este método se aproxima da contração

volumétrica sofrida pelo material ($r^2 = 0,9927$)(WEINMANN *et al.* 2005). Esta correlação tem sido explicada devido à adesão do espécime em somente uma superfície, na placa rígida de suporte. Assim, os vetores de contração ficam concentrados em uma única direção (WATTS e MAROUF 2000).

Uma outra propriedade importante e que pode ser um fator determinante no desempenho clínico de restaurações de resina composta, principalmente de dentes anteriores é a estabilidade de cor. Dessa forma, um dos critérios de avaliação clínica direta e sistemática mais utilizados em odontologia (BRACKETT *et al.* 2002; POON *et al.* 2005; TURKUN e AKTENER 2001), inicialmente proposto por Ryge (1980), estabelece a cor e a descoloração marginal como dois dos fatores determinantes da longevidade *in vivo* de restaurações (RYGE 1980). Este método de avaliação clínica passou a ser adotado pelo sistema de saúde pública dos Estados Unidos e, por isso, ficou também conhecido como sistema de avaliação USPHS (*United States Public Health Service*).

A cor de uma restauração de resina composta pode ser afetada por diferenças químicas entre os componentes da fase resinosa, como monômeros e sistema fotoiniciador (ASMUSSEN 1983; FERRACANE *et al.* 1985; SCHNEIDER *et al.* 2008). Bowen *et al.* (1971) observaram que a estabilidade de cor de materiais à base de resina foi influenciada pelas características químicas do material (BOWEN e ARGENTAR 1971). Os autores avaliaram a estabilidade de cor de resinas contendo diferentes aminas terciárias aromáticas. Os espécimes foram expostos à luz comum fluorescente por 24 e 30 h, sendo, então, lavados em solução de etanol a 95% e secos. Em seguida, foram envelhecidos através de exposição à luz ultravioleta por 24h, conforme método descrito pelo mesmo autor em 1963 e 1967 (BOWEN e ARGENTAR 1967; BOWEN 1963). A avaliação de cor foi realizada através de

método duplo-cego visual. Os autores observaram que a N,N-Dimetil-anilina e a DPA ficaram mais escuras e se tornaram mais amareladas após envelhecimento artificial através de exposição luminosa. As resinas compostas que demonstraram menor alteração de cor incluíram as que continham DMBA, DSX, DMSX; todas contendo grupamento p-t-butil (BOWEN e ARGENTAR 1971).

A análise da estabilidade de cor de resinas compostas tem sido comumente realizada empregando-se a norma ISO 7491:2000 (STANDARDIZATION 2000). Segundo essa especificação, espécimes de resina composta são expostos a uma lâmpada à base de gás xenônio com iluminância de 150 klx por um período de 24 h. A cor é avaliada antes e após a exposição luminosa através de escala visual ou de colorímetros. Quando colorímetros são utilizados, pode-se calcular a variação de cor (ΔE) de forma objetiva através do sistema de cor CIE-Lab (*Commision Internationale de l'Eclairage*, L^* , a^* , b^*) e comparar os resultados com a visualização clínica. Este sistema define a cor de forma tridimensional, sendo que o parâmetro L^* corresponde ao grau de luminosidade, a^* corresponde a vermelho ou verde ($+a^*$ = vermelho e $-a^*$ = verde) e b^* , amarelo ou azul ($+b^*$ = amarelo e $-b^*$ = azul) (JOINER 2004; ROSENSTIEL *et al.* 1989; RUYTER *et al.* 1987). Considera-se que uma variação de cor inferior a uma unidade não é perceptível clinicamente (SEGHI *et al.* 1989), é aceitável quando varia entre uma unidade e 3,3 e é inaceitável quando a variação superior a 3,3 (RUYTER *et al.* 1987).

A cor de uma resina composta também pode ser influenciada pelas características de transmitância de luz em diferentes comprimentos de ondas (ARIKAWA *et al.* 1998). A transmitância exprime a fração da energia luminosa que consegue atravessar uma determinada espessura de um material, sem ser

absorvida pelo mesmo. É medida em porcentagem, relativamente à quantidade de energia e comprimento de onda da radiação luminosa incidente. Absorbância, por outro lado, exprime a fração da energia luminosa que é absorvida por uma determinada espessura de um material; é medida em porcentagem, relativamente à quantidade de energia e comprimento de onda da radiação luminosa incidente. Transmitância e Absorbância tendem a ser grandezas complementares, ou seja, sua soma para a mesma energia e comprimento de onda incidente é aproximadamente igual a 1, ou 100% (ATKINS e PAULA 2006).

Essa relação entre cor e transmitância de luz foi demonstrada por Arikawa *et al.* (1998), ao estudarem as características de transmitância de luz de várias cores de resinas compostas e o efeito da transmitância na cor dessas resinas. Os autores avaliaram espécimes de quatro diferentes espessuras (0,5; 1,0; 2,0 e 3,0 mm), de duas resinas compostas, sendo onze cores de cada uma. A transmitância foi avaliada em comprimentos de ondas variando entre 400 e 700 nm. Os valores de cor e as diferenças de cor entre as espessuras estudadas foram determinadas através de um colorímetro digital, utilizando o sistema CIE-Lab. Os dados foram avaliados através de análise de variância a um critério e de teste de comparações múltiplas de Tukey. Foram encontradas diferenças significantes nas transmitâncias entre os dois materiais e entre as cores de cada material. Em um dos materiais testados, as transmitâncias para as cores mais escuras foram significativamente menores nos comprimentos de ondas mais baixos do que para as demais cores, porém, foram quase iguais ou significativamente maiores nos comprimentos de ondas mais elevados. Observou-se uma correlação significativa entre a taxa de mudança da transmitância e a diferença de cor. Os dois materiais demonstraram diferenças significantes no Δa^* e no Δb^* .

A transmitância, entretanto, não está somente relacionada à cor da resina. Masotti *et al.* (2007) observaram que a transmitância de algumas resinas com cores para dentina pode ser maior ou igual à transmitância de resinas translúcidas, dependendo, segundo os autores, dos monômeros e das partículas de carga empregados (MASOTTI *et al.* 2007). Assim, a composição do material é um importante determinante nas propriedades ópticas de resinas compostas (WATTS e CASH 1994).

Em última análise, a formação das cadeias poliméricas e a cinética de polimerização estão intimamente relacionadas ao comportamento das resinas compostas fotoativadas (LOVELL *et al.* 1999a;LOVELL *et al.* 1999b;WATTS 2005). Assim, as propriedades de materiais à base de resina, que resultam na geração e transmissão de estresses, são uma função complexa do transporte de fótons, absorção destes pelos fotoiniciadores, possível ligação cruzada de radicais livres em um estado não estável, redução do volume livre e desenvolvimento de uma rede elástica cuja estrutura, visco-elasticidade e envelhecimento não são homogêneos (WATTS 2005). Watts (2005) ressalta a importância de os pesquisadores estarem cientes da complexidade do mecanismo de polimerização, a fim de controlar as variáveis envolvidas e desenvolver modelos experimentais mais sofisticados para validar suas hipótese.

A partir do levantamento realizado na literatura, percebe-se que, ainda hoje, a composição ideal de fotoiniciadores é foco de interesse no desenvolvimento de materiais restauradores (LING *et al.* 2009). Assim, este trabalho foi elaborado no intuito de contribuir com as informações já existentes sobre a influência de diferentes aminas terciárias, nas propriedades físicoquímicas de resinas experimentais.

Proposição

3 PROPOSIÇÃO

Com base nas transcrições da literatura especializada, nos comentários, opiniões e hipóteses aventadas na introdução, decidiu-se investigar a influência de diferentes agentes redutores utilizados no sistema CQ/amina no grau de conversão, na contração de polimerização, na taxa de contração, na microdureza Knoop e na estabilidade de cor e transmitância de luz de resinas experimentais. Também avaliou-se a influência de diferentes protocolos de fotoativação no grau de conversão, na contração de polimerização e na microdureza Knoop.

Assim, as seguintes hipóteses nulas foram testadas:

- Não haveria diferenças no grau de conversão de resinas experimentais contendo diferentes aminas terciárias;
- Não haveria diferenças entre a amina alifática e as demais aminas aromáticas;
- Não haveria diferenças na contração de polimerização;
- Não haveria diferenças na microdureza Knoop;
- Os diferentes protocolos de fotoativação não influenciariam o grau de conversão, a contração de polimerização e a microdureza Knoop;
- Não haveria diferenças na estabilidade de cor e na transmitância após envelhecimento com luz do dia artificial.

Material e Métodos

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Manipulação dos materiais resinosos

As resinas experimentais foram obtidas com uma mistura de Bis-GMA (Polyscience Inc., Warrington, PA, Estados Unidos) e TEGDMA (Aldrich, Steinheim, Alemanha) numa proporção em peso de 3:1, respectivamente (Figura 4.1). O sistema fotoiniciador consistiu de 0,25% de canforquinona e 1,0% de amina terciária, ambas em peso. Para cada resina experimental preparada, utilizou-se uma amina terciária diferente (Tabela 4.1 e Figura 4.2). Na formulação correspondente à resina controle, nenhuma amina foi incorporada. Todas as resinas foram manipuladas no Brasil pela empresa Vigodent (Vigodent S/A Indústria e Comércio – Rio de Janeiro – RJ).

Figura 4.1 – Estrutura química dos monômeros utilizados.

Figura 4.2 – Sistema fotoiniciador utilizado: (A) a canforquinona foi utilizada em todas as formulações, porém, variou-se o agente redutor. (B) DMAEMA (2-N,N-dimetilamino etil metacrilato); (C) CEMA (N,N-cianoetil metilanilina); (D) DMPT (N,N-dimetil-para-toluidina); (E) DEPT (N,N-dietanol-para-toluidina); (F) DABE (ácido N,N-dimetiletil éster p-aminobenzoico).

Tabela 4.1 – Aminas terciárias estudadas.

Aminas terciárias testadas	Classificação
DMAEMA (2-N,N-dimetilamino etil metacrilato)	Amina terciária alifática
CEMA (N,N-cianoetil metilanilina)	Aminas terciárias aromáticas
DMPT (N,N-dimetil-para-toluidina)	
DEPT (N,N-dietanol-para-toluidina)	
DABE (ácido N,N-dimetiletil éster p-aminobenzoico)	

4.2 Grau de conversão

Nas análises do grau de conversão, três protocolos de fotoativação foram avaliados: a) 20 s; b) 40 s; e c) 40 s com polimerização adicional de 7 minutos. Os espécimes foram confeccionados com o auxílio de uma matriz de politetrafluoreto (10 mm de diâmetro e 1 mm de espessura) (Figura 4.3). Esta matriz era posicionada sobre uma lâmina de microscópio de 1 mm de espessura, sendo em seguida preenchida com a resina experimental. Após a inserção da resina, uma tira de poliéster era colocada sobre o orifício da matriz e uma outra lâmina de microscópio de mesma espessura era posicionada sobre a tira de poliéster. Em seguida, a resina era polimerizada com um aparelho de luz halógena (Optilux 501, SDS Kerr, Danbury, USA) com irradiância de 760 mW/cm^2 , aferida pelo radiômetro incorporado no aparelho (Figura 4.4). A polimerização adicional foi realizada em uma câmara de polimerização (Visio Beta Vario, 3M-Espe, USA), normalmente empregada em resinas compostas para uso indireto (Figura 4.4).

(A)

(B)

Figura 4.3: (A) Matriz de politetrafluoreto utilizada para a confecção dos espécimes (B) para análise do grau de conversão.

(A)

(B)

(C)

(D)

Figura 4.4: (A) Aparelho fotopolimerizador e pormenor do radiômetro incorporado (B). (C e D) – câmara utilizada para polimerização adicional por 7 min.

Os espécimes de resina foram preparados da mesma maneira, independentemente da formulação a ser testada. As leituras foram conduzidas em espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy – FTIR*) (Avatar 360 FT-IR ESP, Nicolet Analytical Instruments, UK), com resolução de 4 cm^{-1} e 32 leituras na faixa de $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. Uma unidade de reflexão total atenuada (ATR) foi acoplada ao espectrofotômetro (MIRacle ATR, Pike Technologies, Madison, USA) (Figura 4.5).

A quantidade de duplas ligações foi determinada empregando-se os picos de absorção das duplas ligações dos metacrilatos antes e após a fotopolimerização (Figura 4.6). A leitura inicial foi realizada colocando-se pequenas porções de material não polimerizado cobrindo toda a superfície do cristal da unidade ATR. Imediatamente após a colocação sobre o cristal do ATR, a resina era coberta com uma tampa escura. Após a leitura inicial do material não polimerizado, as leituras dos espécimes, confeccionados como descrito anteriormente, foram realizadas em diferentes intervalos: imediatamente após a polimerização (0 h); 1 h, 24 h e 168 h (sete dias). Os registros foram realizados em triplicata para cada condição. As leituras de 1 h, 24 h e 168 h foram realizadas após o armazenamento dos espécimes em temperatura ambiente ($23 \pm 1^\circ\text{C}$), em recipientes fechados, protegidos da luz.

Figura 4.5: (A) Espectrofotômetro de infravermelho; (B) Pormenor de unidade de reflexão total atenuada (ATR) acoplada com espectrofotômetro. (C) Durante a análise, o espécime era fixado sobre o cristal do ATR através de um parafuso com pressão controlada.

Os picos de absorção das ligações aromáticas foram registrados em 1608 cm^{-1} (Abs. 1608) e os picos das duplas ligações alifáticas ($\text{C}=\text{C}$) foram registrados em 1636 cm^{-1} (Abs. 1636). O pico das ligações alifáticas diminui com a fotoativação, enquanto o pico das ligações aromáticas permanece inalterado, servindo como referência.

Figura 4.6 – Leitura dos picos de absorção (Abs. 1636 e Abs. 1608) para a resina não polimerizada (linha superior pontilhada) e polimerizada (linha inferior contínua). Abs. 1636 cm^{-1} = ligações alifáticas C=C; Abs. 1608 cm^{-1} = ligações aromáticas.

Calculou-se, então, a razão entre Abs. 1636 e Abs. 1608, tanto para o material polimerizado como para o não polimerizado (FERRACANE e GREENER 1984; RUEGGEBERG *et al.* 1990). A porcentagem de duplas ligações remanescentes (%DLR) foi determinada de acordo com a equação 1:

$$\% \text{ DLR} = \left[\frac{(\text{Abs } 1636 / \text{Abs } 1608 \text{ para a resina polimerizada})}{(\text{Abs } 1636 / \text{Abs } 1608 \text{ para a resina não polimerizada})} \right] \times 100 \quad (1)$$

A porcentagem de grau de conversão das duplas ligações (%GC) a partir do FTIR-ATR foi, então, calculada adotando-se a seguinte fórmula (equação 2):

$$\% \text{ GC} = 100 - \% \text{ DLR} \quad (2)$$

4.3 Contração de polimerização

A análise da contração de polimerização foi realizada pelo método do disco aderido em um dispositivo desenvolvido e construído na Universidade de Manchester – Reino Unido (WATTS e CASH 1991). Detalhes do dispositivo e a técnica de confecção dos espécimes podem ser vistos nas Figuras 4.7 a 4.9. Este dispositivo possui uma lâmina de vidro, na qual um anel metálico de 20 mm de diâmetro e 1 mm de espessura é colado através de adesivo à base de cianoacrilato. Para acomodar materiais líquidos e evitar escoamento, um anel de cera de aproximadamente 9 mm de diâmetro e 1 mm de espessura é confeccionado e colocado no centro do anel metálico. Assim, a resina líquida não polimerizada é colocada sobre a lâmina de vidro, no interior do anel de cera. Uma lamínula de vidro para uso em microscopia óptica é então colocada sobre o anel metálico. Abaixo deste conjunto é acoplado um aparelho fotopolimerizador (Optilux 501, SDS Kerr, Danbury, USA) e sobre a lamínula de vidro é posicionado um transdutor de medição linear (LVDT). A resina é, em seguida, polimerizada. O transdutor permite mensurar o deslocamento vertical da lamínula de vidro que ocorre durante a contração da amostra, por um período de 60 minutos. Esse deslocamento é convertido em valores de contração linear e volumétrica, de acordo com o método descrito previamente por Watts e Cash, 1991 (WATTS e CASH 1991).

Figura 4.7: (A) Placa de vidro com anel metálico fixado; (B e C) um anel de cera de 9 mm de diâmetro e 1,0 mm de espessura é confeccionado para acomodar a resina flúida; (D) com o auxílio de uma balança analítica, aproximadamente 0,09 g de resina são inseridos no anel de cera. (E) Após a inserção da resina, uma lamínula de vidro é colocada sobre o anel metálico.

As análises de contração de polimerização foram realizadas em duas temperaturas ($23 \pm 1^\circ\text{C}$ e $37 \pm 1^\circ\text{C}$). Adicionalmente, dois tempos de fotoativação foram estudados: 20 s e 40 s. Os testes foram realizados em triplicata para cada condição. As respectivas taxas de contração de polimerização foram obtidas através de diferenciação numérica dos dados de contração linear com relação ao tempo.

Considerando uma correlação linear entre o grau de conversão e a contração de polimerização (BRAGA e FERRACANE 2002; SILIKAS *et al.* 2000), o grau de conversão equivalente, estimado durante a taxa de contração máxima foi calculado da seguinte forma (equação 3) (ATAI *et al.* 2005):

$$\%GC_{tm} = \frac{C_{tm} \%GC_T}{C_T} \quad (3)$$

, onde $\%GC_{tm}$ é o grau de conversão equivalente, estimado durante a taxa de contração de polimerização máxima. C_{tm} é a contração de polimerização durante a taxa de contração máxima. $\%GC_T$ é o grau de conversão ao final da fotoativação (20 s a 23°C ou 40 s a 23°C), obtido pela análise em FTIR-ATR. C_T é a contração de polimerização observada ao final da fotoativação (20 s a 23°C ou 40 s a 23°C).

O grau de conversão equivalente durante a taxa contração máxima foi calculado apenas para as resinas polimerizadas em temperatura ambiente, pois os dados de grau de conversão foram obtidos pelo FTIR-ATR apenas para resinas ativadas nessa temperatura.

Figura 4.8: (A) Representação esquemática do dispositivo utilizado para a análise da contração de polimerização. (B) Quando a fonte de luz é ativada, a deflexão da lamínula de vidro é detectada pelo transdutor.

Figura 4.9: (A) Transdutor utilizado na análise da contração de polimerização. (B) Espécime fixado, já com o transdutor em posição. Na base do dispositivo há uma resistência que permite o controle da temperatura durante o experimento (C). (D e E) O transdutor é ligado a um computador, capaz de medir em tempo real a contração sofrida pelo espécime. Notar (D) que durante o teste, o espécime fica protegido da luz por um filtro laranja.

4.4 Microdureza Knoop

A microdureza Knoop foi determinada a partir dos mesmos espécimes utilizados para avaliar o grau de conversão, após a avaliação de sete dias. Cinco endentações (10gf, 20 s de penetração) por espécime foram realizadas utilizando um microdurômetro (Microhardness Instrument FM-700, Future-Tech Corp., Tokyo, Japan) (Figura 4.10).

Figura 4.10: (A) Microdurômetro utilizado para a análise da microdureza Knoop. (B) Desenho esquemático do espécime de resina, demonstrando a localização aproximada das cinco endentações. A partir de uma endentação central, outras quatro endentações foram realizadas movimentando-se o espécime ± 1 mm para cima ou para baixo e ± 1 mm para a direita ou para a esquerda.

4.5 Estabilidade de cor e transmitância de luz

Seis espécimes em forma de disco foram confeccionados para cada resina experimental, utilizando a mesma matriz descrita no método de grau de conversão. Não foram confeccionados espécimes com material que não continha amina. Todos os espécimes para a avaliação das propriedades ópticas foram polimerizados com um aparelho de luz halógena por 40 s (Optilux 501, SDS Kerr, Danbury, USA), com irradiância de 760 mW/cm^2 , como determinado pelo radiômetro incorporado no aparelho.

A estabilidade de cor foi avaliada antes e após vários períodos de envelhecimento artificial acelerado (0 h, 24 h, 48 h, 72 h e 96 h) em um aparelho específico (SunTest CPS, Heraeus Instruments, Hanau, Germany), capaz de simular uma exposição acentuada à luz do dia (Figura 4.11), de acordo com a ISO 7491:2000 (STANDARDIZATION 2000). Os espécimes foram expostos a ciclos de exposição luminosa, empregando uma lâmpada à base de gás xenônio, com iluminância de 150 Klx. Cada ciclo de 20 min consistiu de 17 min em água corrente e 3 min a seco. O fluxo constante de água, proveniente de um reservatório externo, serviu para manter os espécimes à temperatura ambiente ($23 \pm 1^\circ\text{C}$), evitando superaquecimento, conforme descrito previamente (FURUSE *et al.* 2008). Para impedir que os espécimes flutuassem com o fluxo de água no interior da câmara de envelhecimento, estes foram posicionados entre duas lâminas de vidro, uma delas contendo espaçadores (3 mm de diâmetro e 2 mm de espessura) fixados com cola à base de silicone. A lâmina de vidro superior apresentava 1 mm de espessura e a inferior 3 mm de espessura. Os espaçadores serviram para permitir o fluxo contínuo de água entre os espécimes (Figura 4.11).

Figura 4.11: (A) Espécimes posicionados entre as lâminas de vidro. (B) Dispositivo utilizado para o envelhecimento artificial, de acordo com a ISO 7491:2000. (C) Detalhe do interior da câmara de envelhecimento. Notar que todos os espécimes foram envelhecidos simultaneamente.

As medidas de cor foram realizadas de acordo com o sistema de coordenadas CIE-Lab (*Commision Internationale de l'Eclairage*, L^* , a^* , b^*) através de um colorímetro (Minolta Chroma Meter CR-221, Osaka, Japan) calibrado com um padrão branco, utilizando iluminação padrão D65 (Figura 4.12). O parâmetro CIE L^* corresponde ao grau de luminosidade, enquanto a^* e b^* correspondem a vermelho ou verde ($+a^*$ = vermelho e $-a^*$ = verde) e amarelo ou azul ($+b^*$ = amarelo e $-b^*$ = azul), respectivamente. O colorímetro utilizado possui uma superfície de leitura de 3 mm de diâmetro, ângulo de iluminação de 45° e ângulo de leitura de 0° .

Figura 4.12: (A) Colorímetro e padrão de calibração. (B) Espécime em posição para a leitura da cor. As leituras de cor eram sempre realizadas utilizando o padrão de calibração branco como plano de fundo.

A variação de cor (ΔE) para cada tempo experimental foi calculada utilizando a equação 4 (RUYTER *et al.* 1987):

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (4)$$

, onde: ΔL^* , Δa^* e Δb^* são as diferenças entre as respectivas coordenadas após cada tempo experimental e antes do envelhecimento artificial (tempo inicial).

A transmitância de luz em 400 nm, 500 nm, 600 nm e 700 nm foi avaliada antes (0 h) e após 96 h de envelhecimento artificial através de um espectrômetro (USB 4000 Spectrometer, Ocean Optics, Dunedin, USA), utilizando uma luz padrão (LS-1-CAL-INT Tungsten Halogen Calibrated Light Source, Ocean Optics, Dunedin, USA) (Figura 4.13).

(A)

(B)

(C)

Figura 4.13: (A) Luz visível padrão (à esquerda) e espectrômetro (à direita). (B) Pormenor da área de leitura do espectrômetro. Notar o espécime em posição, mantido através de uma matriz de politetrafluoreto fixada em uma lâmina de vidro. (C) Exemplo de espectro obtido pelo aparelho.

4.6 Planejamento estatístico

As análises estatísticas e as correlações foram realizadas utilizando-se os programas SPSS 16.0 (SPSS Inc.) e SigmaPlot 11.0 (Systat Software, Inc.), respectivamente. Os resultados foram analisados através da análise de variância (ANOVA) e dos testes de comparações múltiplas de Tukey e T3 de Dunnett, ao nível de significância de 5% ($\alpha = 0,05$). As possíveis correlações foram avaliadas através de análise de regressão linear e correlação de Pearson ($\alpha = 0,05$). Nas análises de cor, o teste t de Student foi utilizado para comparar os valores médios de L^* , a^* e b^* antes (0 h) e após o último período de envelhecimento ($\alpha = 0,05$). Com a finalidade de deixar os tempos experimentais de envelhecimento artificial mais próximos de uma distribuição normal, realizou-se a transformação logarítmica dos mesmos.

Resultados

5 RESULTADOS

5.1 Grau de conversão

As médias e os desvios padrão do grau de conversão após diferentes tempos de armazenamento podem ser vistos na Figura 5.1 e na Tabela 5.1. Os dados foram submetidos à análise de variância a dois critérios com medidas repetidas ($\alpha = 0,05$), tendo como variáveis independentes o protocolo de fotoativação (20 s, 40 s e 40 s + 7 min) e o tipo de resina (CQ, CQ + DMAEMA, CQ + CEMA, CQ + DMPT, CQ + DEPT e CQ + DABE) e como variável dependente o grau de conversão em diferentes tempos (0 h, 1 h, 24 h e 168 h). A esfericidade dos dados foi confirmada pelo teste de Mauchly ($p = 0,391$). As comparações múltiplas foram realizadas pelo teste de Tukey e pelo ajuste de Bonferroni ($\alpha = 0,05$). O erro do quadrado médio e os graus de liberdade foram utilizados para calcular a diferença crítica entre as médias.

Diferenças significantes foram observadas entre os protocolos de fotoativação, entre as resinas e entre os tempos de armazenamento ($p < 0,05$). Também se observou interação entre protocolo e resina. O grau de conversão aumentou com o aumento da irradiância (20 s < 40 s < 40 s + 7 min) e com o tempo de armazenamento dos espécimes (0 h < 1 h $\approx$ 24 h < 168 h), $p < 0,001$. Considerando as diferentes resinas estudadas, o grau de conversão variou na sequência: CQ < CQ + DEPT < CQ + DMPT $\approx$ CQ + CEMA < CQ + CEMA $\approx$ CQ + DABE < CQ + DMAEMA.

A maior ou menor influência do tempo de armazenamento variou em função da resina, o que demonstra a interação entre essas duas variáveis

($p = 0,038$). A partir da Figura 5.1, pode-se observar essa interação: a resina que continha apenas canforquinona nitidamente sofreu uma maior influência do protocolo de fotoativação. A resina que continha canforquinona e DMAEMA demonstrou um maior grau de conversão, sofrendo pouca influência do protocolo de fotoativação empregado. Na Tabela 5.1 pode-se observar que esta mesma resina também sofreu pouca influência do tempo de armazenamento.

Figura 5.1 – Grau de conversão em função do protocolo de fotoativação, para espécimes avaliados uma hora após a polimerização.

Tabela 5.1 – Médias (%) e desvios padrão do grau de conversão em diferentes tempos (0 h, 1 h, 24 h e 168 h) para os três protocolos de fotoativação avaliados (Prot.). Letras diferentes representam diferenças estatisticamente significantes ($p < 0,05$).

Prot.	Tempo	CQ	DMAEMA	CEMA	DMPT	DEPT	DABE
20 s	0 h	12,4 (0,6) a	77,8 (1,2) vwxy	62,5 (0,5) lmn	60,0 (0,8) jkl	38,9 (1,3) e	63,6 (0,1) mn
	1 h	15,0 (1,0) ab	77,8 (0,5) vwxy	62,5 (0,6) lmn	60,8 (0,6) jklm	39,9 (0,8) e	64,0 (1,0) mn
	24 h	15,8 (1,3) ab	78,2 (0,9) wxy	62,7 (1,1) lmn	61,1 (1,0) klm	41,1 (2,6) ef	65,2 (0,3) no
	168 h	16,4 (1,7) b	78,5 (0,5) wxy	63,9 (1,4) mn	62,4 (0,2) lmn	39,1 (1,1) e	65,6 (1,8) no
40 s	0 h	23,3 (0,1) c	77,4 (2,5) uvwxy	73,4 (3,7) rst	68,0 (2,1) op	43,8 (0,7) fg	72,9 (1,4) qrs
	1 h	25,4 (1,2) cd	77,8 (3,0) vwxy	73,5 (3,1) rst	68,0 (1,1) op	45,0 (4,3) gh	72,8 (1,3) qrs
	24 h	26,0 (1,7) cd	79,1 (3,1) xy	74,2 (2,8) tsu	68,2 (1,7) op	46,6 (1,3) gh	72,9 (1,6) qrs
	168 h	27,0 (0,4) d	79,2 (1,6) xy	74,5 (3,3) stuv	69,1 (1,2) p	48,0 (2,8) h	73,3 (1,7) rst
40 s + 7 min	0 h	69,5 (1,5) pq	79,7 (1,7) wy	73,3 (0,9) rst	73,8 (0,9) rst	54,4 (3,4) i	75,3 (1,7) stuvw
	1 h	69,8 (0,8) pq	79,9 (2,1) y	73,4 (0,6) rst	74,3 (1,1) stu	57,4 (5,6) ij	75,6 (2,3) stuvw
	24 h	69,6 (1,4) pq	79,8 (1,6) xy	73,5 (1,0) rst	74,5 (1,2) stuv	57,6 (4,6) ij	75,3 (1,1) stuvw
	168 h	70,6 (1,2) pqr	80,6 (1,3) y	74,7 (0,7) stuv	74,5 (1,3) stuv	59,2 (5,0) jk	76,4 (1,4) tuvw

5.2 Contração de polimerização

As médias e os desvios padrão dos valores de contração de polimerização estão apresentados na Tabela 5.2 e nas Figuras 5.2 e 5.3. Os dados foram submetidos aos testes de normalidade e de homogeneidade de variâncias de Levene ($p = 0,198$). Em seguida, foram analisados através do teste de ANOVA a dois critérios e do teste de comparações múltiplas de Tukey ($\alpha = 0,05$). O erro do quadrado médio e os graus de liberdade foram utilizados para calcular a diferença crítica entre as médias.

Na Figura 5.2 pode-se observar o comportamento típico de uma resina durante os primeiros 90 s de polimerização. Como demonstrado, inicialmente há uma ligeira expansão devido ao aquecimento da resina promovido pelo fotopolimerizador.

Foram observadas diferenças estatisticamente significantes entre os protocolos de fotoativação e entre as resinas ($p < 0,05$). Também se observou interação entre protocolos e resinas ($p < 0,05$). Considerando o protocolo de fotoativação, a contração de polimerização variou na sequência: 20 s a 23°C < 20 s a 37°C < 40 s a 23°C < 40 s a 37°C. Considerando as resinas, a contração variou na sequência: CQ < CQ + DEPT < CQ + DMPT < CQ + CEMA $\approx$ CQ + DABE < CQ + DMAEMA.

Tabela 5.2 – Médias e desvios padrão dos dados de contração de polimerização (%) para os diferentes protocolos de fotoativação (Prot.). Letras diferentes representam diferenças estatisticamente significantes ($p < 0,05$).

Prot.	CQ	CQ + DMAEMA	CQ + CEMA	CQ + DMPT	CQ + DEPT	CQ + DABE
20s 23°C	3,6 (0,29) a	7,79 (0,21) ij	6,94 (0,25) gh	5,95 (0,1) cd	4,95 (0,25) b	6,97 (0,14) gh
20s 37°C	3,49 (0,22) a	8,27 (0,04) jk	7,32 (0,07) hi	6,11 (0,25) cdef	6,02 (0,09) cde	7,60 (0,24) i
40s 23°C	4,02 (0,24) a	8,33 (0,04) jk	8,27 (0,18) jk	6,69 (0,2) fg	5,75 (0,1) c	8,44 (0,2) k
40s 37°C	4,88 (0,23) b	8,49 (0,12) k	8,22 (0,13) jk	6,53 (0,27) defg	6,55 (0,17) efg	8,55 (0,16) k

Figura 5.2 – Curva típica representando a análise de contração de polimerização nos primeiros 90 s para a resina que continha DMAEMA.

Figura 5.3 – Gráfico de contração de polimerização em função do tempo: (A) resina controle (somente CQ); (B) CQ + DMAEMA; (C) CQ + CEMA; (D) CQ + DMPT; (E) CQ + DEPT; (F) CQ + DABE.

As taxas de contração de polimerização, obtidas através da diferenciação numérica dos dados de contração linear com relação ao tempo, estão apresentadas na Tabela 5.3 e nas Figuras 5.4 e 5.5. Os dados foram submetidos aos testes de ANOVA a dois critérios. Como não se observou homogeneidade de variâncias ($p = 0,001$), as comparações múltiplas foram realizadas através do teste T3 de Dunnett ($p < 0,05$). Observaram-se diferenças significantes entre as resinas, além de efeito de interação entre resinas e protocolo de fotoativação. Não foram observadas diferenças entre os protocolos de fotoativação estudados. Considerando as resinas, a taxa de contração variou na sequência: $CQ < CQ + DEPT < CQ + DMPT < CQ + CEMA \approx CQ + DABE < CQ + DMAEMA$. Duas fases distintas no processo de polimerização puderam ser observadas: autoaceleração e autodesaceleração (Figura 5.4).

Figura 5.4 – Curva típica demonstrando a taxa de contração de polimerização e as fases de autoaceleração e autodesaleração.

Tabela 5.3 – Taxa de contração (%/s), tempo (s) e grau de conversão estimado (%), com os respectivos desvios padrão, no qual se observou a taxa máxima.

Material		Taxa máxima de contração de polimerização (%/s)	Tempo à taxa máxima de contração (s)	Grau de conversão estimado (%) durante a taxa máxima
CQ	20s 23°C	0,019 (0,01)	23,0 (0,0)	11,8 (1,1)
	20s 37°C	0,033 (0,01)	22,7 (0,6)	*
	40s 23°C	0,05 (0,01)	42,3 (0,6)	28,9 (2,6)
	40s 37°C	0,049 (0,003)	42,3 (0,6)	*
CQ + DMAEMA	20s 23°C	0,555 (0,01)	12,7 (0,6)	37,1 (3,4)
	20s 37°C	0,666 (0,01)	12,3 (0,6)	*
	40s 23°C	0,537 (0,05)	12,0 (1,7)	28,3 (1,4)
	40s 37°C	0,686 (0,01)	12,0 (1,0)	*
CQ + CEMA	20s 23°C	0,469 (0,05)	09,0 (1,0)	17,1 (3,9)
	20s 37°C	0,400 (0,02)	11,0 (3,6)	*
	40s 23°C	0,440 (0,01)	10,0 (1,7)	17,2 (2,2)
	40s 37°C	0,421 (0,04)	09,7 (2,1)	*
CQ + DMPT	20s 23°C	0,411 (0,04)	08,0 (1,0)	14,4 (4,6)
	20s 37°C	0,336 (0,03)	10,0 (2,0)	*
	40s 23°C	0,362 (0,02)	07,7 (0,6)	13,5 (1,1)
	40s 37°C	0,376 (0,01)	09,0 (1,7)	*
CQ + DEPT	20s 23°C	0,242 (0,02)	11,7 (0,6)	9,5 (1,8)
	20s 37°C	0,22 (0,01)	12,7 (1,2)	*
	40s 23°C	0,208 (0,01)	10,3 (0,6)	10,6 (2,4)
	40s 37°C	0,241 (0,01)	10,7 (0,6)	*
CQ + DABE	20s 23°C	0,483 (0,02)	08,7 (1,2)	13,5 (3,4)
	20s 37°C	0,417 (0,01)	12,7 (3,8)	*
	40s 23°C	0,413 (0,01)	11,0 (2,6)	29,4 (7,9)
	40s 37°C	0,415 (0,02)	09,7 (1,5)	*

* Valores não calculados, pois o grau de conversão não foi obtido para esta temperatura.

Figura 5.5: A) Gráfico representativo da taxa de contração de polimerização para resinas fotoativadas por 20 s a 23°C. B) Gráfico demonstrando o grau de conversão equivalente (%), estimado durante a taxa máxima de contração de polimerização, para a resina que continha DMAEMA.

5.3 Microdureza Knoop

As médias e os desvios padrão dos dados de microdureza Knoop, avaliados nas resinas armazenadas por 168 h (uma semana), estão apresentados na Tabela 5.4. O teste de Shapiro-Wilk demonstrou que os dados apresentaram distribuição normal ($p > 0,05$). Na Figura 5.6, entretanto, pode-se observar o “box plot” com intervalo de confiança de 95%, no qual é possível notar uma maior variabilidade nos valores de microdureza para algumas resinas, o que foi confirmado pelo teste de homogeneidade de variâncias ($p < 0,001$). Os dados foram submetidos ao teste de ANOVA a um critério e ao teste de comparações múltiplas T3 de Dunnett ($\alpha = 0,05$). Como demonstrado na Tabela 5.4, observou-se que alguns materiais permaneceram muito macios após a polimerização e, por este motivo, a microdureza não pode ser avaliada. Observou-se haver diferenças significantes entre os grupos ($p < 0,001$), sendo que os maiores valores de dureza foram observados para a resina que continha DMAEMA.

Tabela 5.4 – Médias e desvios padrão dos valores de microdureza Knoop (em KHN). Letras diferentes representam diferenças significantes ($p < 0,05$).

Protocolo	CQ	CQ + DMAEMA	CQ + CEMA	CQ + DMPT	CQ + DEPT	CQ + DABE
20 s	*	13,8 (1,4) f	2,8 (0,2) a	*	*	4,3 (0,4) b
40 s	*	16,1 (1,0) g	5,2 (0,3) c	4,1 (0,3) b	*	9,3 (1,3) e
40 s + 7 min	4,5 (0,4) b	17,6 (1,5) g	8,7 (0,6) e	6,4 (0,3) d	*	8,9 (1,0) e

* A maciez excessiva do material não permitiu a realização deste teste.

Figura 5.6 – “Box plot” com intervalo de confiança de 95% demonstrando a variação nos valores de microdureza Knoop (em KHN) obtidos para as diferentes resinas. As medidas de dureza foram realizadas após as análises de grau de conversão com 7 dias de armazenamento.

5.4 Estabilidade de cor e transmitância de luz

As médias e os desvios padrão dos dados de variação de L^* , a^* e b^* após 24 e 96 h de envelhecimento artificial podem ser vistos na Tabela 5.5. Utilizou-se o teste t de Student para comparar individualmente os valores de L^* , a^* e b^* , antes (0 h) e após 96 h de envelhecimento artificial para cada resina experimental ($\alpha = 0,05$). De maneira geral, as resinas ficaram mais escuras, ou seja, observou-se diminuição significativa dos valores de L^* , à exceção da resina que continha DMAEMA. As resinas que possuíam DMAEMA e DEPT demonstraram variação para o lado vermelho do espectro, com aumento do valor de a^* , enquanto as resinas com CEMA, DMPT e DABE demonstraram variação para o lado verde. As resinas ficaram mais amarelas, pois houve aumento significativo dos valores de b^* , exceto para a resina que continha DMAEMA ($p < 0,05$).

Tabela 5.5 – Variações de L^* , a^* e b^* para as diferentes resinas nos tempos de 24 h e 96 h.

$\Delta L^* a^* b^*$	Tempo	CQ + DMAEMA	CQ + CEMA	CQ + DMPT	CQ + DEPT	CQ + DABE
ΔL^*	24h	-0,13 (0,4)	-0,63 (0,2)	-1,53 (0,5)	-2,08 (0,5)	-1,10 (0,2)
	96h	-0,18 (0,3)	-1,36 (0,3)	-2,50 (0,4)	-2,46 (0,4)	-1,30 (0,4)
Δa^*	24h	0,32 (0,04)	-1,34 (0,1)	0,14 (0,1)	2,14 (0,2)	-1,61 (0,2)
	96h	0,26 (0,5)	-1,98 (0,1)	-0,48 (0,1)	1,18 (0,1)	-2,76 (0,1)
Δb^*	24h	-0,75 (0,2)	4,55 (0,1)	1,60 (0,2)	-1,29 (0,2)	8,99 (0,6)
	96h	-0,14 (0,2)	8,71 (0,4)	6,40 (0,4)	4,53 (0,5)	15,41 (0,4)

As médias e os desvios padrão dos dados de variação de cor (ΔE) nos diferentes tempos de envelhecimento artificial estão apresentados na Tabela 5.6. Os dados foram analisados através de análise de variâncias a um critério com medidas repetidas, tendo como variável independente o tipo de resina e como variável dependente ΔE em diferentes tempos de envelhecimento artificial (24, 48, 72 e 96 h). As comparações múltiplas foram realizadas através do teste de Tukey e do ajuste de Bonferroni ($\alpha = 0,05$). Como os dados não apresentaram esfericidade ($p = 0,041$), utilizou-se a correção de Greenhouse-Geisser. O erro do quadrado médio e os graus de liberdade foram utilizados para calcular a diferença crítica entre as médias.

Foram observadas diferenças significativas entre as resinas ($p < 0,001$), sendo que a cor variou na sequência: CQ + DMAEMA < CQ + DEPT < CQ + DMPT < CQ + CEMA < CQ + DABE. Houve interação entre as variáveis resina e ΔE ($p < 0,001$). Além disso, o tempo de envelhecimento influenciou significativamente a cor. As resinas que continham DMAEMA e DABE como coiniciadores demonstraram nitidamente maior e menor estabilidade de cor, respectivamente. Na Figura 5.7, pode-se observar os resultados da análise de regressão entre ΔE e log tempo. Observou-se uma função linear entre ΔE e log tempo, com coeficientes ligeiramente maiores resultantes da regressão quadrática.

Tabela 5.6 – Médias e desvios padrão dos valores de variação de cor (ΔE). Letras diferentes representam diferenças significantes ($p < 0,05$).

Tempo	Log tempo	CQ + DMAEMA	CQ + CEMA	CQ + DMPT	CQ + DEPT	CQ + DABE
24h	1,3802	0,92 (0,2) a	4,79 (0,1) de	2,25 (0,3) b	3,27 (0,4) bc	9,20 (0,6) h
48h	1,6812	0,90 (0,3) a	7,25 (0,8) fg	4,47 (0,2) de	3,97 (0,5) cd	12,57 (1,0) i
72h	1,8573	0,70 (0,3) a	8,14 (0,4) gh	5,47 (0,4) e	4,79 (0,5) de	14,64 (0,5) j
96h	1,9823	0,46 (0,2) a	9,04 (0,4) h	6,90 (0,4) f	5,31 (0,3) e	15,71 (0,3) j

Figura 5.7 – Variação de cor (Delta E) em função do log tempo.

As médias e os desvios padrão dos dados de transmitância de luz nos diferentes tempos de envelhecimento artificial estão apresentados na Tabela 5.7 e na Figura 5.8. Os dados foram submetidos à análise de variâncias a dois critérios com medidas repetidas, tendo como variáveis independentes o tipo de resina e os diferentes comprimentos de ondas e variável dependente a transmitância em diferentes tempos (0 h e 96 h). A esfericidade dos dados foi confirmada pelo teste de Mauchly ($p < 0,001$). As comparações múltiplas foram realizadas pelo teste de Tukey e pelo ajuste de Bonferroni ($\alpha = 0,05$). O erro do quadrado médio e os graus de liberdade foram utilizados para calcular a diferença crítica entre as médias.

Foram observadas diferenças significantes entre as resinas e entre os comprimentos de ondas. A porcentagem de transmitância de luz também foi significativamente influenciada pelo envelhecimento artificial. Além disso, foram observadas interações entre as variáveis independentes e a variável dependente ($p < 0,05$). As resinas demonstraram valores de transmitância que variaram na sequência: CQ + DEPT $\approx$ CQ + DABE $<$ CQ + DABE $\approx$ CQ + DMPT $\approx$ CQ + CEMA $<$ CQ + DMPT $\approx$ CQ + CEMA $\approx$ CQ + DMAEMA. A transmitância nos diferentes comprimentos de ondas variou na sequência: 400 nm $<$ 500 nm $<$ 600 nm $\approx$ 700 nm.

Tabela 5.7 – Médias (%) e desvios padrão dos valores de variação de transmitância antes (0 h) e após o envelhecimento artificial (96 h). Letras diferentes representam diferenças estatisticamente significantes ($p < 0,05$).

	400 nm		500 nm		600 nm		700 nm	
	0 h	96 h	0 h	96 h	0 h	96 h	0 h	96 h
CQ + DMAEMA	94,2 (2,5) hi	81,5 (9,4) ef	84,5 (3,5) efghi	88,0 (2,4) efghij	87,8 (3,8) efghij	89,6 (2,1) fghij	88,6 (3,8) efghij	90,6 (2,3) fghij
CQ + CEMA	91,1 (8,0) fghij	60,7 (2,8) bc	90,0 (3,0) fghij	88,2 (1,7) efghij	92,7 (3,0) hij	91,5 (1,8) fghij	93,7 (3,4) hi	92,5 (1,8) ghij
CQ + DMPT	89,0 (7,3) efghij	59,7 (7,9) ab	92,8 (4,4) hij	84,8 (7,0) efghij	93,6 (3,6) hi	88,7 (6,6) efghij	94,7 (3,9) i	90,7 (6,7) fghij
CQ + DEPT	82,1 (7,4) ef	70,1 (4,3) cd	79,4 (3,7) de	82,6 (2,5) efg	83,3 (3,8) efgh	88,0 (2,6) efghij	85,0 (3,2) efghij	90,9 (2,8) fghij
CQ + DABE	91,5 (4,5) fghij	50,3 (9,3) a	90,2 (3,6) fghij	83,3 (3,0) efgh	91,3 (3,8) fghij	89,4 (3,3) efghij	93,3 (3,6) hij	90,3 (3,5) fghij

Como pode-se observar na Tabela 5.7, variações significativas na porcentagem de transmitância ocorreram principalmente no comprimento de onda de 400 nm, após o envelhecimento artificial. A resina que continha DMAEMA apresentou menor variação na transmitância entre os comprimentos de ondas.

Figura 5.8 – Porcentagem de transmitância de luz em função do comprimento de onda antes e após o envelhecimento artificial: (A) CQ + DMAEMA; (B) CQ + CEMA; (C) CQ + DMPT; (D) CQ + DEPT; (E) CQ + DABE.

5.5 Correlações

As diferentes propriedades estudadas foram comparadas, de acordo com o protocolo de fotopolimerização empregado, através de análise de regressão linear e de correlação de Pearson ($\alpha = 0,05$). Para a transmitância de luz, as análises de correlação foram realizadas apenas para o comprimento de onda de 400 nm após 96 h de envelhecimento, pois as principais diferenças antes e após o envelhecimento artificial ocorreram nesta região do espectro eletromagnético. Os resultados das correlações entre as diferentes propriedades para as resinas fotopolimerizadas por 20 e 40 s em temperatura ambiente podem ser observados nas Tabelas 5.8 e 5.9, respectivamente. Pares de variáveis com coeficientes de correlação positivos e $p < 0,05$ tendem a aumentar em conjunto. Para pares de variáveis com coeficientes de correlação negativos e $p < 0,05$, uma variável tende a aumentar, enquanto a outra tende a diminuir. Para $p > 0,05$, não há relação significativa entre as variáveis. Observou-se uma função linear entre o grau de conversão e a microdureza Knoop para as resinas fotopolimerizadas por 40 s, com ativação adicional de 7 min ($r = 0,868$), com coeficientes ligeiramente maiores resultantes da regressão quadrática ($r = 0,972$). As principais correlações podem ser observadas nas Figuras 5.9 a 5.12.

Tabela 5.8 – Correlações entre as propriedades observadas para as resinas fotoativadas por 20 s em temperatura ambiente.

	Contração	Taxa	Dureza
Grau de Conversão	0,949 $p < 0,001$	0,973 $p < 0,001$	0,588 $p = 0,01$
Contração		0,979 $p < 0,001$	0,741 $p < 0,001$
Taxa			0,644 $p = 0,004$

Tabela 5.9 – Correlações entre as propriedades observadas para as resinas fotoativadas por 40 s em temperatura ambiente.

	Contração	Taxa	Dureza	ΔE 96 h	Transmitância 400 nm 96 h
Grau de Conversão	0,954 $p < 0,001$	0,966 $p < 0,001$	0,588 $p = 0,01$	0,383 $p = 0,117$	-0,223 $p = 0,375$
Contração		0,956 $p < 0,001$	0,621 $p = 0,006$	0,334 $p = 0,176$	-0,228 $p = 0,363$
Taxa			0,703 $p = 0,001$	0,249 $p = 0,319$	-0,118 $p = 0,641$
Dureza				-0,49 $p = 0,04$	0,408 $p = 0,09$
ΔE					-0,797 $p < 0,001$

Figura 5.9 – Correlação entre o grau de conversão e a contração de polimerização: (A) fotoativação por 20 s a 23°C; (B) fotoativação por 40 s a 23°C.

(A)

(B)

Figura 5.10 – Correlação entre o grau de conversão e a taxa contração de polimerização: (A) fotoativação por 20 s a 23°C; (B) fotoativação por 40 s a 23°C.

Figura 5.11 – Correlação entre o grau de conversão após sete dias de armazenamento e a microdureza Knoop (em KHN), para as resinas polimerizadas por 40 s com fotoativação adicional de 7 min.

Figura 5.12 – Correlação entre variação de cor (Delta E) e Transmittância em 400 nm para resinas envelhecidas por 96 h.

Discussão

6 DISCUSSÃO

As propriedades das resinas compostas dependem de inúmeros fatores, como tipo de matriz resinosa, sistema fotoiniciador, partículas inorgânicas e agentes de união utilizados entre a matriz e a carga inorgânica, além do protocolo de fotoativação (ASMUSSEN e PEUTZFELDT 1998;ASMUSSEN e PEUTZFELDT 2003a;ASMUSSEN e PEUTZFELDT 2005;BRAGA e FERRACANE 2002;CALHEIROS *et al.* 2006;LOVELL *et al.* 1999b;PEUTZFELDT 1997;WATTS 2005). As partículas de carga e os agentes de união geralmente estão mais relacionados à resistência mecânica, tenacidade, resistência à abrasão e coeficiente de expansão térmica (MASOURAS *et al.* 2008;SODERHOLM 1984;TURSSI *et al.* 2005). Já a estabilidade de cor está mais relacionada à matriz resinosa (ASMUSSEN 1983). O grau de conversão e a contração de polimerização, por outro lado, podem ser influenciados tanto pela fase resinosa quanto pelas partículas de carga (PEUTZFELDT 1997).

No presente trabalho, não foram incorporadas partículas de carga inorgânica na composição das resinas. Isso se deu para evitar a influência da carga inorgânica nas propriedades estudadas. Sabe-se que partículas de carga têm por finalidade reduzir a contração de polimerização e melhorar as propriedades mecânicas da resina composta. Por outro lado, com a incorporação de carga, há uma diminuição no grau de conversão devido à menor quantidade de monômeros presentes. Além disso, diferentes tratamentos superficiais das partículas de carga podem influenciar as características finais do material (BAROUDI *et al.* 2007;DARVELL 2002;MUSANJE e FERRACANE 2004;PEUTZFELDT 1997).

As espectroscopias de absorção no infravermelho estão entre os principais métodos empregados para avaliação do grau de conversão de resinas

compostas, pois oferecem a possibilidade de detecção direta das duplas ligações de carbono (C=C), presentes nos monômeros residuais não polimerizados (PIANELLI *et al.* 1999; STANSBURY e DICKENS 2001). Outros métodos indiretos incluem análise da liberação de monômeros não convertidos para o meio aquoso (FERRACANE 1994; MOHARAMZADEH *et al.* 2007; RUEGGEBERG e CRAIG 1988), testes de dureza (ASMUSSEN e PEUTZFELDT 2003b; RUEGGEBERG e CRAIG 1988), determinação de variações de temperatura durante a polimerização por análise térmica diferencial ou *Differential Thermal Analysis* (IMAZATO *et al.* 2001) e métodos de calorimetria diferencial ou *Differential Scanning Calorimetry* (LOVELL *et al.* 1999a; SCHNEIDER *et al.* 2008). A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) com uma unidade de reflexão total atenuada (ATR) acoplada foi utilizada no presente estudo. A utilização da unidade ATR é mais versátil, pois permite a análise de superfícies, ao invés de finas películas, como com o uso de FTIR convencional. Isso facilita a confecção de espécimes e permite que as resinas sejam fotoativadas em condições mais relevantes clinicamente. Entretanto, deve-se salientar que o uso do FTIR-ATR pode gerar uma maior quantidade de ruído durante as análises (FENG e SUH 2006).

Tem-se demonstrado que a taxa de polimerização e o grau de conversão independem da concentração de agentes coiniciadores (ASMUSSEN e PEUTZFELDT 2002; YOSHIDA e GREENER 1994). Ogunyinka *et al.* (2007) sugeriram que a produção de radicais livres não é limitada pela concentração de coiniciadores, mas sim pela fotoativação (OGUNYINKA *et al.* 2007). Esses autores observaram que a redução da concentração de DABE de 0,3 para 0,1% não reduziu significativamente o grau de conversão após 40 s de fotopolimerização, tanto com aparelho de lâmpada halógena quanto de LED. Por outro lado, o grau de conversão

da resina que continha 0,1% de DABE irradiada por 10 s foi significativamente menor que o da mesma resina fotopolimerizada por 40 s, tanto com lâmpada halógena quanto com LED. Por este motivo, no presente trabalho, variou-se apenas o tipo de amina terciária e não a sua concentração.

Os testes estatísticos paramétricos são comumente empregados ao se comparar os dados obtidos de análises de propriedades físicoquímicas de materiais em geral. Ao se avaliar vários grupos, utiliza-se a análise de variância (ANOVA) como rotina. Deve-se ter em mente que a análise de variância pressupõe normalidade e homogeneidade de variâncias. Quando não se observa normalidade, podem-se utilizar métodos como as transformações logarítmicas, a fim de fazer com que os dados se aproximem da distribuição normal. Por outro lado, quando o teste de homogeneidade de variâncias (normalmente o Levene ou o Bartlett) demonstra que as variâncias são heterogêneas ou diferentes, podem-se empregar outros testes de comparações múltiplas (Games-Howell, T3 de Dunnett, C de Dunnett ou T2 de Tamhane), ao invés de testes convencionais (Tukey, Bonferroni, Student Newman-Keuls, Scheffé etc). Por este motivo quando o teste de Levene demonstrou não haver homogeneidade de variâncias, empregou-se aqui o teste T3 de Dunnett para comparações múltiplas. Através deste teste, são realizadas correções dos dados, a fim de realizar a análise de variância e as comparações múltiplas (LANDAU e EVERITT 2004). Quando são analisadas medidas repetidas, além da normalidade e da homogeneidade de variâncias, o teste de ANOVA também pressupõe que haja esfericidade, ou seja, homogeneidade das variâncias e da correlação entre pares de células envolvendo medidas repetidas. Caso não haja esfericidade, devem-se empregar correções dos dados (Greenhouse-Geisser, por exemplo) para que a análise seja realizada.

O grau de conversão foi avaliado após vários períodos de armazenamento em recipientes fechados, em temperatura ambiente ($23 \pm 1^\circ \text{C}$) e protegidos da luz. Estes períodos foram utilizados para permitir a polimerização tardia dos espécimes. De forma geral, o grau de conversão apresentou tendência de aumento em função do tempo, o que está de acordo com os trabalhos de Halvorson *et al.*, de 2002 (HALVORSON *et al.* 2002) e Lovell *et al.*, de 2003 (LOVELL *et al.* 2003) e demonstra que a reação pode continuar por um longo período.

Foram avaliados diferentes protocolos de fotoativação. O protocolo com ativação adicional por 7 min foi escolhido com a finalidade de se obter o que seria próximo do maior grau de conversão possível. Como pode ser visto na Tabela 5.1 e na Figura 5.1, as resinas que continham DMAEMA, CEMA e DABE, quando polimerizadas por 40 s, apresentaram um comportamento semelhante ao observado quando uma polimerização adicional de 7 min foi empregada. Isso demonstra que essas amins terciárias apresentam um melhor potencial de geração de radicais, quando comparadas às demais amins avaliadas. Adicionalmente, a resina que continha DMAEMA, além de exibir o maior grau de conversão, não foi influenciada pelo protocolo de fotoativação. Dessa forma, a química das amins terciárias desempenha um papel fundamental na geração de radicais durante a polimerização de materiais à base de resina. Pode-se inferir que a presença ou adição dessa amina promoveria um melhor grau de conversão, sem a polimerização adicional.

Teshima *et al.* (2003) constataram que o sistema CQ/DMPT gerou maior quantidade de radicais que o sistema CQ/DMAEMA (TESHIMA *et al.* 2003). Os autores especulam que as amins terciárias aromáticas podem doar mais íons hidrogênio do que as amins terciárias alifáticas, embora tenham estudado apenas uma amina terciária de cada tipo e não tenham relacionado estes dados ao grau de

conversão do material. Por outro lado, sabe-se que as aminas terciárias aromáticas comportam-se como bases mais fracas que as aminas terciárias alifáticas (CAMPOS *et al.* 1980), o que teoricamente deveria produzir o resultado contrário. Aminas aromáticas são menos básicas que as alifáticas porque o par de elétrons livres do nitrogênio é menos disponível para ligação com o íon H^+ , devido à interação com o anel aromático (MCMURRY 1999). Yoshida & Greener (1993) comprovaram este fato quando observaram que, para a mesma razão de CQ/amina, os polímeros formulados com DMAEMA apresentaram maior grau de conversão e melhores propriedades mecânicas (YOSHIDA e GREENER 1993). Ogunyinka *et al.* (2007) também observaram um comportamento semelhante (OGUNYINKA *et al.* 2007). Dessa forma, justifica-se o melhor desempenho aqui observado pela resina formulada com a amina alifática DMAEMA. Jan *et al.* (2001) observaram que o sistema CQ/DMAEMA em menor concentração (0,5%) promoveu grau de conversão satisfatório e pequena liberação de monômeros residuais quando comparado ao sistema CQ/DMPT em maior concentração (0,6%), para resinas à base de UDMA/TEGDMA (JAN *et al.* 2001). Estes autores, entretanto, observaram um maior grau de conversão para o sistema CQ/DMPT. Isso provavelmente se deve ao fato de a molécula de UDMA, avaliada nesse trabalho, ser mais flexível que a de BisGMA, o que promoveria uma maior mobilidade das cadeias durante a polimerização.

A análise de contração de polimerização foi realizada pelo método do disco aderido, desenvolvido por Watts & Cash em 1991 (WATTS e CASH 1991). Este método tem demonstrado boa reprodutibilidade, de tal forma que apenas três espécimes para cada grupo têm sido considerados adequados (WATTS e MAROUF 2000). Neste método, a dimensão do espécime, entretanto, pode influenciar nos resultados, sendo que a mais adequada é a de 1 mm de altura por 9 mm de

diâmetro, apesar de não terem sido observadas diferenças quando esse diâmetro foi diminuído para até 7 mm (WATTS e MAROUF 2000). Diâmetros maiores que 9 mm devem ser evitados, pois haveria áreas sem exposição direta à luz, dependendo do aparelho fotopolimerizador empregado.

A taxa de contração demonstrou aumento, seguido de rápida diminuição. Este comportamento é típico de dimetacrilatos (LOVELL *et al.* 1999b) e demonstra os estágios de autoaceleração e de autodesaceleração da reação de polimerização (ATAI *et al.* 2005). A taxa de reação aumenta com o tempo, à medida que há um aumento significativo na concentração de radicais. A taxa máxima representa o início da autodesaceleração e demonstra o momento em que a viscosidade do material aumenta, diminuindo assim a flexibilidade das cadeias. Essa diminuição na flexibilidade faz com que a movimentação molecular também diminua, o que impede a completa polimerização do material (WATTS 2005). Isso significa que a conversão final da polimerização é controlada por limitações na difusão do meio para reação e não pela quantidade de monômeros não reagidos (LOVELL *et al.* 1999a). Em outras palavras, isso explica porque não é possível obter 100 % de conversão em materiais poliméricos. Adicionalmente, a correlação linear positiva entre o grau de conversão e a taxa de contração demonstra a possibilidade de se utilizar a taxa de contração, obtida a partir da diferenciação numérica dos dados de contração em relação ao tempo, para monitorar a cinética da reação, conforme descrito por Watts (2005). Assim, uma maior taxa está intimamente relacionada a uma maior quantidade de radicais para a polimerização final da resina.

Apesar de os protocolos de fotoativação terem influenciado significativamente a contração de polimerização, não se observou influência na taxa máxima de contração. Isso pode ser explicado pela maior quantidade de energia

(fótons) disponível para a geração de radicais e pela possível diminuição da viscosidade do meio promovida pelo aumento da temperatura ao longo do tempo. Nas Figuras 5.2 e 5.3 pode-se observar que a contração continua aumentando mesmo após o término da irradiação. A taxa de contração não foi influenciada possivelmente por ocorrer muito rapidamente, logo nos primeiros 10 s de fotoativação. Além disso, apesar de serem empregados diferentes tempos de fotoativação, a irradiância não foi variada. Dessa forma, o tempo necessário para se atingir a taxa máxima apresentou pouca variação. A principal exceção foi a resina que continha apenas canforquinona, a qual apresentou taxa de contração que aumentou com a irradiância e o tempo para atingir a taxa máxima ocorreu após o término da fotoativação.

Quando nenhuma amina foi adicionada à composição da resina, menores graus de conversão foram observados para os tempos de 20 e 40 s de fotopolimerização. Estes resultados estão de acordo com o trabalho de Ogunyinka *et al.* (2007). Como discutido por estes mesmos autores, a formação de ligações cruzadas ocorre mesmo na ausência de aminas terciárias, o que explica os resultados obtidos no presente trabalho. Cabe ressaltar que um agente redutor é adicionado à resina composta porque, na sua presença, forma-se um exciplex juntamente com o fotoiniciador excitado, dando origem a um radical muito mais eficiente que o radical formado pela diquetona isoladamente (YOSHIDA e GREENER 1993).

Quando os materiais foram polimerizados por 40 s com ativação adicional de 7 min, observou-se um maior grau de conversão para a resina que continha apenas canforquinona, quando comparada à resina que continha canforquinona e o agente redutor DEPT. Esse comportamento pode estar relacionado à taxa de

contração de polimerização apresentada pelos dois materiais. Sabe-se que a taxa de contração está diretamente relacionada à cinética de polimerização (WATTS 2005). Devido à baixa taxa de reação apresentada pela resina sem amina terciária, as moléculas teriam maior mobilidade, o que possibilitaria a obtenção de maiores graus de conversão quando energia luminosa suficiente é fornecida ao sistema, como no caso da polimerização adicional por 7 min. Dessa forma, o efeito de autodesaceleração seria menos nítido para este material.

Ao se realizar uma restauração de resina composta, espera-se que o material atinja o maior grau de conversão possível, sem contudo gerar estresses excessivos na interface dente/restauração devido à força de contração de polimerização. Estes objetivos, entretanto, são de certa forma antagônicos, uma vez que as duas propriedades estão intimamente relacionadas. Observaram-se correlações lineares positivas entre o grau de conversão e a contração de polimerização ($r = 0,949$ e $r = 0,954$, para resinas polimerizadas por 20 s a 23°C e 40 s a 23°C, respectivamente) o que está de acordo com os trabalhos de Braga & Ferracane (2002) e Silikas *et al.* (2000) (BRAGA e FERRACANE 2002; SILIKAS *et al.* 2000). Como descrito por Loshaek & Fox (1953) e Venhoven *et al.* (1993), a partir dessa relação, o cálculo do grau de conversão do material pode ser estimado a partir dos dados de contração linear (LOSHAEEK e FOX 1953; VENHOVEN *et al.* 1993).

No presente trabalho, apesar de estatisticamente significantes ($p = 0,01$), apenas correlações moderadas ($r = 0,56$) entre o grau de conversão e as análises de dureza foram observadas para os protocolos de fotopolimerização de 20 e 40 s. Estes dados demonstram que a avaliação do grau de conversão, por si só, não é suficiente para determinar outras propriedades do material. Além da conversão das

duplas ligações C=C, deve-se considerar a influência do grau de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas (PEUTZFELDT 1997). Como demonstrado por Asmussen & Peutzfeldt, em 1998, o grau de conversão não está necessariamente relacionado com todas as propriedades mecânicas (ASMUSSEN e PEUTZFELDT 1998).

A cor de um objeto pode ser descrita tridimensionalmente tanto de acordo com o sistema de Munsell como o CIE-Lab (*Commission Internationale de l'Éclairage*). Estes sistemas também são conhecidos como espaços de cor, pois definem coordenadas específicas em três dimensões. De acordo com o espaço de cor de Munsell, três fatores são considerados (JOINER 2004). Matiz e Croma definem a família e a intensidade da cor, respectivamente. Um outro fator, o Valor, define a luminosidade do material e é, atualmente, considerado o fator chave em uma boa técnica de seleção de cor. Na prática clínica, um padrão baseado no sistema de Munsell tem sido classicamente utilizado. Segundo a escala Vita Clássica, utilizam-se letras maiúsculas de A a D, para definir o Matiz e números para definir o Croma. Nesta escala de cor, o Valor pode ser avaliado rearranjando-se as suas cores da mais clara (maior Valor) para a mais escura (menor Valor). Em algumas escalas contemporâneas, como no caso da Vita 3D Master, o Valor é determinado primeiramente e, em seguida, Matriz e Croma (CHU *et al.* 2004). Em uma comparação entre os dois espaços de cor, o Valor do sistema de Munsell corresponderia ao L* do sistema CIE-Lab. Apesar de o espaço de cor de Munsell ser o mais comumente encontrado em escalas de cor para uso odontológico, o sistema CIE-Lab foi empregado no presente trabalho devido ao fato de ser considerado o principal padrão internacional para especificação de cor. Além disso, as diferenças

de cor podem ser expressas numericamente, sendo comparadas à percepção visual e à significância clínica (O'BRIEN *et al.* 1997).

Sabe-se que uma variação de cor (ΔE) de apenas uma unidade não pode ser visualmente detectada por observadores independentes (SEGHI *et al.* 1989). Por outro lado, valores de ΔE entre 1 e 3,3 têm sido considerados clinicamente aceitáveis, enquanto valores acima de 3,3, clinicamente inaceitáveis (RUYTER *et al.* 1987). Em uma comparação com o critério de avaliação clínica por meio de escores proposto por Ryge (RYGE 1980), ΔE menor que 1 corresponderia à classificação *Alfa*, valores entre 1 e 3,3 à classificação *Bravo* e valores acima de 3,3, *Charlie*. Por este motivo, considerou-se ΔE menor que 1 clinicamente imperceptível, aceitável clinicamente quando entre 1 e 3,3 e inaceitável quando maior que 3,3. Segundo esse critério, a única resina que apresentou ΔE clinicamente imperceptível após 96 h de envelhecimento foi a que continha DMAEMA. Associado à menor variação de cor, essa resina não apresentou variação significativa em L^* . Isso é importante, pois, em uma restauração, sabe-se que o Valor ou luminosidade desempenha um papel mais importante que o Matiz e o Croma (CHU *et al.* 2004).

A cor de uma resina composta também pode ser influenciada pelas características de transmitância de luz (ARIKAWA *et al.* 1998). Por este motivo, é importante que, além de boa estabilidade de cor, o material apresente pouca alteração na transmitância ao longo da vida clínica da restauração. Observou-se uma diminuição na transmitância em 400 nm, mas não nos demais comprimentos de ondas. Isso pode ser explicado pela mudança para a região amarela do espectro, observada na maioria das resinas estudadas. Essa diminuição na transmitância no comprimento de onda de 400 nm após o envelhecimento artificial se correlacionou negativamente com a variação de cor ($r = 0,797$).

Como as resinas não foram expostas a nenhum agente pigmentante externo, as alterações ópticas observadas podem ser atribuídas unicamente a mudanças na estrutura química dos materiais estudados. Ligações tipo π , presentes nas aminas aromáticas, podem ser uma possível explicação para a maior instabilidade de cor observada nas resinas com esse agente redutor. Esses sistemas conjugados de ligações são capazes de absorver luz ultravioleta, criando altos estados de energia. Por sua vez, estas moléculas ativadas podem reagir com o oxigênio (presente no ar e dissolvido na resina), com outros grupos aromáticos, ou até mesmo com pequenas moléculas orgânicas que por ventura possam ser incorporadas durante a manipulação da resina. A partir dessa reação, sistemas maiores e mais conjugados, também chamados de centros de cor ou grupos cromóforos, são formados, os quais aumentam a absorção de luz visível (principalmente na região do azul), fazendo com que a resina adquira aspecto mais amarelado (DARVELL 2002). Assim, a exposição acentuada à luz do dia artificial, a qual contém grande quantidade de luz ultravioleta, faz com que ocorram reações continuadas e sejam criadas moléculas que absorvem luz. Isso explica porque as mudanças nas características de transmitância de luz ocorreram principalmente na região do espectro voltada para o azul.

As propriedades ópticas, entretanto, não se correlacionaram com nenhuma das demais propriedades estudadas. Isso demonstra que um bom grau de conversão ou de polimerização não é necessariamente um indicativo de estabilidade de cor para todas as resinas. Como não se observaram correlações entre ΔE e o grau de conversão de duplas ligações $C=C$, pode-se supor que diferenças na formação de ligações cruzadas também podem ser responsáveis pelas diferenças quanto à estabilidade de cor das resinas.

Como salientado anteriormente, a resina que continha DMAEMA apresentou melhor comportamento para todas as propriedades estudadas. Isso provavelmente se deve ao fato de apresentar maior basicidade, quando comparada às aminas aromáticas. Um outro fator a ser considerado seria o anel aromático, ausente na amina DMAEMA, que, à semelhança do BisGMA, aumentaria a rigidez da molécula, diminuindo sua mobilidade durante o processo de polimerização. Além disso, o grupamento funcional metacrilato presente na molécula de DMAEMA pode, em teoria, se copolimerizar com os monômeros resinosos (JAN *et al.* 2001).

Apesar de importante para a previsão do desempenho clínico de uma restauração de resina composta, o grau de conversão por si só não deve ser considerado como único parâmetro. Para se obter resinas compostas com melhor desempenho clínico, o estudo das propriedades ópticas, associado às propriedades mecânicas deve considerar não somente a influência dos inúmeros monômeros e partículas de carga no grau de conversão e na contração de polimerização, mas também do tipo de agente iniciador e coiniciador. Como observado no presente trabalho, a química dos coiniciadores empregados nas resinas compostas é de fundamental importância para as suas propriedades físicoquímicas. Deve-se, entretanto, salientar que os resultados do presente trabalho estão intimamente relacionados à composição do material avaliado, uma vez que o tipo e a concentração de monômeros resinosos influenciam decisivamente as propriedades das resinas (ASMUSSEN e PEUTZFELDT 1998; ASMUSSEN e PEUTZFELDT 2002; LOVELL *et al.* 1999a; PEUTZFELDT 1997; WATTS 2005). Mais estudos são necessários com a finalidade de se avaliar a relação entre novos tipos de monômeros resinosos e diferentes sistemas fotoiniciadores. Além disso, é importante considerar o surgimento no mercado de monômeros que apresentam

baixa contração de polimerização, os quais poderiam alterar completamente as reações físicoquímicas e mecânicas do material resinoso.

Conclusões

7 CONCLUSÕES

Considerando os resultados obtidos, as hipóteses nulas estudadas devem ser rejeitadas. A resina cujo agente redutor foi a amina terciária alifática DMAEMA, em geral, apresentou maior grau de conversão, contração de polimerização, taxa de contração e dureza, além de melhor estabilidade nas propriedades ópticas.

Referências Bibliográficas

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS*

1. Alvarez-Gayosso C, Barcelo-Santana F, Guerrero-Ibarra J, Saez-Espinola G, Canseco-Martinez MA. Calculation of contraction rates due to shrinkage in light-cured composites. *Dent Mater.* 2004;20(3):228-35.
2. Amirouche A, Mouzali M, Watts DC. Radiopacity evaluation of Bis-GMA/TEGDMA/opaque mineral filler dental composites. *Journal of Applied Polymer Science.* 2007;104:1632-9.
3. Anusavice KJ. *Philips' science of dental materials.* 11 ed. St. Louis: Saunders; 2003.
4. Arikawa H, Fujii K, Kanie T, Inoue K. Light transmittance characteristics of light-cured composite resins. *Dent Mater.* 1998;14(6):405-11.
5. Asmussen E. NMR-analysis of monomers in restorative resins. *Acta Odontol Scand.* 1975;33(3):129-34.
6. Asmussen E. A qualitative and quantitative analysis of tertiary amines in restorative resins. *Acta Odontol Scand.* 1980;38(2):95-9.
7. Asmussen E. Restorative resins: hardness and strength vs. quantity of remaining double bonds. *Scand J Dent Res.* 1982a;90(6):484-9.
8. Asmussen E. Factors affecting the quantity of remaining double bonds in restorative resin polymers. *Scand J Dent Res.* 1982b;90(6):490-6.

* Normas recomendadas para uso no âmbito da Universidade de São Paulo, com base no documento "Diretrizes básicas para elaboração de dissertações e teses", elaborado pelo Serviço de Biblioteca e Documentação da Faculdade de Odontologia de Bauru da USP e aprovado pela Comissão de Pós-Graduação em 13/03/2007.

9. Asmussen E. Factors affecting the color stability of restorative resins. *Acta Odontol Scand.* 1983;41(1):11-8.
10. Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of UEDMA BisGMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites. *Dent Mater.* 1998;14(1):51-6.
11. Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of composition on rate of polymerization contraction of light-curing resin composites. *Acta Odontol Scand.* 2002;60(3):146-50.
12. Asmussen E, Peutzfeldt A. Two-step curing: influence on conversion and softening of a dental polymer. *Dent Mater.* 2003a;19(6):466-70.
13. Asmussen E, Peutzfeldt A. Polymer structure of a light-cured resin composite in relation to distance from the surface. *Eur J Oral Sci.* 2003b;111(3):277-9.
14. Asmussen E, Peutzfeldt A. Polymerization contraction of resin composite vs. energy and power density of light-cure. *Eur J Oral Sci.* 2005;113(5):417-21.
15. Atai M, Watts DC, Atai Z. Shrinkage strain-rates of dental resin-monomer and composite systems. *Biomaterials.* 2005;26(24):5015-20.
16. Atkins P, Paula J. Molecular spectroscopy 1: rotational and vibrational spectra. In: Atkins P, Paula J, editors. *Atkins' physical chemistry.* 8ed. ed. Oxford: Oxford University Press; 2006. p. 430-80.
17. Atsumi T, Iwakura I, Fujisawa S, Ueha T. The production of reactive oxygen species by irradiated camphorquinone-related photosensitizers and their effect on cytotoxicity. *Arch Oral Biol.* 2001;46(5):391-401.
18. Balkenhol M, Knapp M, Ferger P, Heun U, Wostmann B. Correlation between polymerization shrinkage and marginal fit of temporary crowns. *Dent Mater.* 2008;24(11):1575-84.

19. Bandyopadhyay S. A study of the volumetric setting shrinkage of some dental materials. *J Biomed Mater Res.* 1982;16(2):135-44.
20. Baroudi K, Saleh AM, Silikas N, Watts DC. Shrinkage behaviour of flowable resin-composites related to conversion and filler-fraction. *J Dent.* 2007;35(8):651-5.
21. Bellinger DC, Trachtenberg F, Barregard L, Tavares M, Cernichiari E, Daniel D, *et al.* Neuropsychological and renal effects of dental amalgam in children: a randomized clinical trial. *JAMA.* 2006;295(15):1775-83.
22. Black GV. The physical properties of the silver-tin amalgams. *Dental Cosmos.* 1896;38(12):965-92.
23. Bowen R, Argentar H. Diminishing discoloration in methacrylate accelerator systems. *J Am Dent Assoc.* 1967;75(4):918-23.
24. Bowen RL, inventor Dental filling material comprising vinyl silane treated fused silica and a binder consisting of the reaction product of bis phenol and glycidyl acrylate. USA. 1962.
25. Bowen RL. Properties of a silica-reinforced polymer for dental restorations. *J Am Dent Assoc.* 1963;66:57-64.
26. Bowen RL, inventor Direct filling material and method of preparation. USA. 1965.
27. Bowen RL, Argentar H. Amine accelerators for methacrylate resin systems. *J Dent Res.* 1971;50(4):923-8.
28. Bowen RL, Argentar H. Tertiary aromatic amine accelerators with molecular weights above 400. *J Dent Res.* 1972;51(2):473-82.
29. Boyd DA. The direct self-curing resin restoration. *Dent Clin N Am.* 1957;1(107-22).

30. Brackett WW, Covey DA, St Germain HA, Jr. One-year clinical performance of a self-etching adhesive in class V resin composites cured by two methods. *Oper Dent*. 2002;27(3):218-22.
31. Braga RR, Ferracane JL. Contraction stress related to degree of conversion and reaction kinetics. *J Dent Res*. 2002;81(2):114-8.
32. Braga RR, Ferracane JL. Alternatives in polymerization contraction stress management. *Crit Rev Oral Biol Med*. 2004;15(3):176-84.
33. Brauer GM, Dulik DM, Antonucci JM, Termini DJ, Argentar H. New amine accelerators for composite restorative resins. *J Dent Res*. 1979;58(10):1994-2000.
34. Buchalla W, Attin T, Hilgers RD, Hellwig E. The effect of water storage and light exposure on the color and translucency of a hybrid and a microfilled composite. *J Prosthet Dent*. 2002;87(3):264-70.
35. Calheiros FC, Braga RR, Kawano Y, Ballester RY. Relationship between contraction stress and degree of conversion in restorative composites. *Dent Mater*. 2004;20(10):939-46.
36. Calheiros FC, Kawano Y, Stansbury JW, Braga RR. Influence of radiant exposure on contraction stress, degree of conversion and mechanical properties of resin composites. *Dent Mater*. 2006;22(9):799-803.
37. Calheiros FC, Daronch M, Rueggeberg FA, Braga RR. Degree of conversion and mechanical properties of a BisGMA:TEGDMA composite as a function of the applied radiant exposure. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2008a;84(2):503-9.
38. Calheiros FC, Daronch M, Rueggeberg FA, Braga RR. Influence of irradiant energy on degree of conversion, polymerization rate and shrinkage stress in an experimental resin composite system. *Dent Mater*. 2008b;24(9):1164-8.

39. Campos MM, Amaral LFP, El Seoud O, Alvarenga MA, Vicentini G, Yoshida M, *et al.* Aminas aromáticas. In: Campos MM, editor. Fundamentos de química orgânica. São Paulo: Edgard Blücher; 1980. p. 447-65.
40. Carvalho RM, Pereira JC, Yoshiyama M, Pashley DH. A review of polymerization contraction: the influence of stress development versus stress relief. *Oper Dent.* 1996;21(1):17-24.
41. Chu SJ, Devigus A, Mielekco A. Fundamentals of color - Shade matching and communication in esthetic dentistry. Chicago: Quintessence; 2004.
42. Cook WD. Photopolymerization kinetics of dimethacrylates using the camphorquinone/amine initiator system. *Polymer.* 1992;33:600-9.
43. Cook WD, Forrest M, Goodwin AA. A simple method for the measurement of polymerization shrinkage in dental composites. *Dent Mater.* 1999;15(6):447-9.
44. Coy HD. Direct resin fillings. *J Am Dent Assoc.* 1953;47(5):532-7.
45. Darvell BW. Materials science for dentistry. Hong Kong: B W Darvell; 2002.
46. Davidson CL, de Gee AJ, Feilzer A. The competition between the composite-dentin bond strength and the polymerization contraction stress. *J Dent Res.* 1984;63(12):1396-9.
47. de Gee AJ, Davidson CL, Smith A. A modified dilatometer for continuous recording of volumetric polymerization shrinkage of composite restorative materials. *J Dent.* 1981;9(1):36-42.
48. Deligeorgi V, Mjor IA, Wilson NH. An overview of reasons for the placement and replacement of restorations. *Prim Dent Care.* 2001;8(1):5-11.
49. Dnebosky J, Hynkova V, Hrabak F. Polymerizable amines as promoters of cold-curing resins and composites. *J Dent Res.* 1975;54(4):772-6.

50. Dulik DM. Evaluation of commercial and newly-synthesized amine accelerators for dental composites. J Dent Res. 1979;58(4):1308-16.
51. Feng L, Suh BI. The noise in measurements of degree of conversion of (meth)acrylates by FTIR-ATR. International Journal of Polymer Analysis and Characterization. 2006;11(2):133-46.
52. Ferracane JL, Greener EH. Fourier transform infrared analysis of degree of polymerization in unfilled resins--methods comparison. J Dent Res. 1984;63(8):1093-5.
53. Ferracane JL. Correlation between hardness and degree of conversion during the setting reaction of unfilled dental restorative resins. Dent Mater. 1985;1(1):11-4.
54. Ferracane JL, Moser JB, Greener EH. Ultraviolet light-induced yellowing of dental restorative resins. J Prosthet Dent. 1985;54(4):483-7.
55. Ferracane JL, Greener EH. The effect of resin formulation on the degree of conversion and mechanical properties of dental restorative resins. J Biomed Mater Res. 1986;20(1):121-31.
56. Ferracane JL. Elution of leachable components from composites. J Oral Rehabil. 1994;21(4):441-52.
57. Furuse AY, Gordon K, Rodrigues FP, Silikas N, Watts DC. Colour-stability and gloss-retention of silorane and dimethacrylate composites with accelerated aging. J Dent. 2008.
58. Geurtsen W. Substances released from dental resin composites and glass ionomer cements. Eur J Oral Sci. 1998;106(2 Pt 2):687-95.
59. Halvorson RH, Erickson RL, Davidson CL. Energy dependent polymerization of resin-based composite. Dent Mater. 2002;18(6):463-9.

60. Imazato S, McCabe JF, Tarumi H, Ehara A, Ebisu S. Degree of conversion of composites measured by DTA and FTIR. *Dent Mater.* 2001;17(2):178-83.
61. Jan CM, Nomura H, Urabe H, Okazaki M, Shintani H. The relationship between leachability of polymerization initiator and degree of conversion of visible light-cured resin. *J Biomed Mater Res (Appl Biomater).* 2001;58:42-6.
62. Janda R, Roulet JF, Kaminsky M, Steffin G, Latta M. Color stability of resin matrix restorative materials as a function of the method of light activation. *Eur J Oral Sci.* 2004;112:280-5.
63. Janda R, Roulet JF, Latta M, Kaminsky M, Ruttermann S. Effect of exponential polymerization on color stability of resin-based filling materials. *Dent Mater.* 2007;23(6):696-704.
64. Joiner A. Tooth colour: a review of the literature. *J Dent.* 2004;32 Suppl 1:3-12.
65. Jorgensen KD, Asmussen E, Shimokobe H. Enamel damages caused by contracting restorative resins. *Scand J Dent Res.* 1975;83(2):120-2.
66. Kakaboura A, Rahiotis C, Zinelis S, Al-Dhamadi YA, Silikas N, Watts DC. In vitro characterization of two laboratory-processed resin composites. *Dent Mater.* 2003;19(5):393-8.
67. Landau S, Everitt BS. A handbook of statistical analyses using SPSS. Boca Haton: Chapman & Hall/CRC; 2004.
68. Lapp CA, Schuster GS. Effects of DMAEMA and 4-methoxyphenol on gingival fibroblast growth, metabolism, and response to interleukin-1. *J Biomed Mater Res.* 2002;60(1):30-5.
69. Lee YK. Influence of scattering/absorption characteristics on the color of resin composites. *Dent Mater.* 2007;23(1):124-31.

70. Li J, Fok AS, Satterthwaite J, Watts DC. Measurement of the full-field polymerization shrinkage and depth of cure of dental composites using digital image correlation. *Dent Mater.* 2008.
71. Lim YK, Lee YK, Lim BS, Rhee SH, Yang HC. Influence of filler distribution on the color parameters of experimental resin composites. *Dent Mater.* 2008;24(1):67-73.
72. Ling L, Xu X, Choi GY, Billodeaux D, Guo G, Diwan RM. Novel F-releasing composite with improved mechanical properties. *J Dent Res.* 2009;88(1):83-8.
73. Loshaek S, Fox TG. Cross-linked polymers. I. Factors influencing the efficiency of cross-linking in copolymers of methyl methacrylates and glycol dimethacrylates. *J Am Chem Soc.* 1953;74(14):3544-50.
74. Lovell LG, Newman SM, Bowman CN. The effects of light intensity, temperature, and comonomer composition on the polymerization behavior of dimethacrylate dental resins. *J Dent Res.* 1999a;78(8):1469-76.
75. Lovell LG, Stansbury JW, Syrpes DC, Bowman CN. Effects of composition and reactivity on the reaction kinetics of dimethacrylate/dimethacrylate copolymerizations. *Macromolecules.* 1999b;32:3913-21.
76. Lovell LG, Newman SM, Donaldson MM, Bowman CN. The effect of light intensity on double bond conversion and flexural strength of a model, unfilled dental resin. *Dent Mater.* 2003;19:458-65.
77. Masotti AS, Onófrío AB, Conceição EN, Spohr AM. Uv-vis spectrophotometric direct transmittance analysis of composite resins. *Dent Mater.* 2007;23:724-30.
78. Masouras K, Silikas N, Watts DC. Correlation of filler content and elastic properties of resin-composites. *Dent Mater.* 2008;24(7):932-9.

79. Masuki K, Nomura Y, Bhawal UK, Sawajiri M, Hirata I, Nahara Y, *et al.* Apoptotic and necrotic influence of dental resin polymerization initiators in human gingival fibroblast cultures. *Dent Mater J.* 2007;26(6):861-9.
80. McMurry J. Amines. In: McMurry J, editor. *Fundamentals of organic chemistry.* 5th ed. Pacific Grove: Brooks Cole; 1999. p. 976-1028.
81. McNaught AD, Wilkinson A. *IUPAC Compendium of Chemical Terminology.* 2nd ed. Oxford: Blackwell; 1997.
82. Meredith N, Setchell DJ. In vitro measurement of cuspal strain and displacement in composite restored teeth. *J Dent.* 1997;25(3-4):331-7.
83. Moharamzadeh K, Van Noort R, Brook IM, Scutt AM. HPLC analysis of components released from dental composites with different resin compositions using different extraction media. *J Mater Sci Mater Med.* 2007;18(1):133-7.
84. Moin Jan C, Nomura Y, Urabe H, Okazaki M, Shintani H. The relationship between leachability of polymerization initiator and degree of conversion of visible light-cured resin. *J Biomed Mater Res.* 2001;58(1):42-6.
85. Mondelli J. *Restaurações estéticas.* São Paulo: Savier; 1984.
86. Munksgaard EC, Peutzfeldt A, Asmussen E. Elution of TEGDMA and BisGMA from a resin and a resin composite cured with halogen or plasma light. *Eur J Oral Sci.* 2000;108(4):341-5.
87. Musanje L, Ferracane JL. Effects of resin formulation and nanofiller surface treatment on the properties of experimental hybrid resin composite. *Biomaterials.* 2004;25:4065-71.
88. Nealon FH. Acrylic restorations by operative nonpressure procedure. *J Prosthet Dent.* 1952;2(4):513-27.

89. Neumann MG, Miranda WG, Jr., Schmitt CC, Rueggeberg FA, Correa IC. Molar extinction coefficients and the photon absorption efficiency of dental photoinitiators and light curing units. *J Dent*. 2005;33(6):525-32.
90. Nomura Y, Teshima W, Kawahara T, Tanaka N, Ishibashi H, Okazaki M, *et al*. Genotoxicity of dental resin polymerization initiators in vitro. *J Mater Sci Mater Med*. 2006;17(1):29-32.
91. O'Brien WJ, Hemmendinger H, Boenke KM, Linger JB, Groh CL. Color distribution of three regions of extracted human teeth. *Dent Mater*. 1997;13(3):179-85.
92. Ogunyinka A, Palin WM, Shortall AC, Marquis PM. Photoinitiation chemistry affects light transmission and degree of conversion of curing experimental dental resin composites. *Dent Mater*. 2007;23(7):807-13.
93. Parula N. Clínica de operatoria dental. 4 ed. Buenos Aires: ODA; 1975.
94. Peutzfeldt A. Resin composites in dentistry: the monomer systems. *Eur J Oral Sci*. 1997;105(2):97-116.
95. Peutzfeldt A, Asmussen E. The effect of postcuring on quantity of remaining double bonds, mechanical properties, and in vitro wear of two resin composites. *J Dent*. 2000;28(6):447-52.
96. Peutzfeldt A, Asmussen E. Determinants of in vitro gap formation of resin composites. *J Dent*. 2004;32(2):109-15.
97. Pianelli C, Devaux J, Bebelman S, Leloup G. The micro-Raman spectroscopy, a useful tool to determine the degree of conversion of light-activated composite resins. *J Biomed Mater Res*. 1999;48(5):675-81.

98. Poon EC, Smales RJ, Yip KH. Clinical evaluation of packable and conventional hybrid posterior resin-based composites: results at 3.5 years. *J Am Dent Assoc.* 2005;136(11):1533-40.
99. Rosenstiel SF, Porter SS, Johnston WM. Colour measurements of all ceramic crown systems. *J Oral Rehabil.* 1989;16(5):491-501.
100. Rueggeberg F. Contemporary issues in photocuring. *Compend Contin Educ Dent Suppl.* 1999(25):S4-15; quiz S73.
101. Rueggeberg FA, Craig RG. Correlation of parameters used to estimate monomer conversion in a light-cured composite. *J Dent Res.* 1988;67(6):932-7.
102. Rueggeberg FA, Hashinger DT, Fairhurst CW. Calibration of FTIR conversion analysis of contemporary dental resin composites. *Dent Mater.* 1990;6(4):241-9.
103. Rueggeberg FA, Ergle JW, Lockwood PE. Effect of photoinitiator level on properties of a light-cured and post-cure heated model resin system. *Dent Mater.* 1997;13(6):360-4.
104. Ruyter IE, Gyorosi PP. An infrared spectroscopic study of sealants. *Scand J Dent Res.* 1976;84(6):396-400.
105. Ruyter IE, Svendsen SA. Remaining methacrylate groups in composite restorative materials. *Acta Odontol Scand.* 1978;36(2):75-82.
106. Ruyter IE, Nilner K, Moller B. Color stability of dental composite resin materials for crown and bridge veneers. *Dent Mater.* 1987;3(5):246-51.
107. Ruyter IE, Oysaed H. Composites for use in posterior teeth: composition and conversion. *J Biomed Mater Res.* 1987;21(1):11-23.
108. Ryge G. Clinical criteria. *Int Dent J.* 1980;30(4):347-58.

109. Sakaguchi RL, Sasik CT, Bunczak MA, Douglas WH. Strain gauge method for measuring polymerization contraction of composite restoratives. J Dent. 1991;19(5):312-6.
110. Sakaguchi RL, Berge HX. Reduced light energy density decreases post-gel contraction while maintaining degree of conversion in composites. J Dent. 1998;26(8):695-700.
111. Schneider LF, Pfeifer CS, Consani S, Prahl SA, Ferracane JL. Influence of photoinitiator type on the rate of polymerization, degree of conversion, hardness and yellowing of dental resin composites. Dent Mater. 2008.
112. Seghi RR, Johnston WM, O'Brien WJ. Performance assessment of colorimetric devices on dental porcelains. J Dent Res. 1989;68(12):1755-9.
113. Silikas N, Eliades G, Watts DC. Light intensity effects on resin-composite degree of conversion and shrinkage strain. Dent Mater. 2000;16(4):292-6.
114. Soderholm KJ. Influence of silane treatment and filler fraction on thermal expansion of composite resins. J Dent Res. 1984;63(11):1321-6.
115. EN ISO 7491: Dental materials - Determination of colour stability. (2000).
116. Stansbury JW, Dickens SH. Determination of double bond conversion in dental resins by near infrared spectroscopy. Dent Mater. 2001;17(1):71-9.
117. Suliman AH, Boyer DB, Lakes RS. Polymerization shrinkage of composite resins: comparison with tooth deformation. J Prosthet Dent. 1994;71(1):7-12.
118. Taira M, Urabe H, Hirose T, Wakasa K, Yamaki M. Analysis of photo-initiators in visible-light-cured dental composite resins. J Dent Res. 1988;67(1):24-8.

119. Teshima W, Nomura Y, Tanaka N, Urabe H, Okazaki M, Nahara Y. ESR study of camphorquinone/amine photoinitiator systems using blue light-emitting diodes. *Biomaterials*. 2003;24(12):2097-103.
120. Tsai L, Charney E. Triplet states of .alpha.-dicarbonyls. Camphorquinone. *Journal of Physical Chemistry*. 1969;73(7):2462-3.
121. Turkun LS, Aktener BO. Twenty-four-month clinical evaluation of different posterior composite resin materials. *J Am Dent Assoc*. 2001;132(2):196-203; quiz 24-5.
122. Turssi CP, Ferracane JL, Vogel K. Filler features and their effects on wear and degree of conversion of particulate dental resin composites. *Biomaterials*. 2005;26(24):4932-7.
123. Uhl A, Mills RW, Jandt KD. Photoinitiator dependent composite depth of cure and Knoop hardness with halogen and LED light curing units. *Biomaterials*. 2003;24(10):1787-95.
124. Venhoven BA, de Gee AJ, Davidson CL. Polymerization contraction and conversion of light-curing BisGMA-based methacrylate resins. *Biomaterials*. 1993;14(11):871-5.
125. Venhoven BA, de Gee AJ, Davidson CL. Light initiation of dental resins: dynamics of the polymerization. *Biomaterials*. 1996;17(24):2313-8.
126. Vichi A, Ferrari M, Davidson CL. Color and opacity variations in three different resin-based composite products after water aging. *Dent Mater*. 2004;20:530-4.
127. Watts DC, Cash AJ. Determination of polymerization shrinkage kinetics in visible-light-cured materials: methods development. *Dent Mater*. 1991;7:281-7.
128. Watts DC, Cash AJ. Analysis of optical transmission by 400–500nm visible light into aesthetic dental biomaterials. *J Dent*. 1994;22:112-7.

129. Watts DC, Kisumbi BK, Toworfe GK. Dimensional changes of resin/ionomer restoratives in aqueous and neutral media. *Dent Mater.* 2000;16(2):89-96.
130. Watts DC, Marouf AS. Optimal specimen geometry in bonded-disk shrinkage-strain measurements on light-cured biomaterials. *Dent Mater.* 2000;16(6):447-51.
131. Watts DC, Marouf AS, Al-Hindi AM. Photo-polymerization shrinkage-stress kinetics in resin-composites: methods development. *Dent Mater.* 2003;19(1):1-11.
132. Watts DC. Reaction kinetics and mechanics in photo-polymerised networks. *Dent Mater.* 2005;21(1):27-35.
133. Weinmann W, Thalacker C, Guggenberger R. Siloranes in dental composites. *Dent Mater.* 2005;21(1):68-74.
134. Yoshida K, Greener EH. Effects of two amine reducing agents on the degree of conversion and physical properties of an unfilled light-cured resin. *Dent Mater.* 1993;9(4):246-51.
135. Yoshida K, Greener EH. Effect of photoinitiator on degree of conversion of unfilled light-cured resin. *J Dent.* 1994;22(5):296-9.