## KARINA ALESSANDRA M. GRECCA PIERONI

# LIBERAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS DAS RESINAS KALORE<sup>™</sup> E FILTEK<sup>™</sup> SILORANE EM FUNÇÃO DA FONTE DE LUZ POLIMERIZADORA, DOS MEIOS DE IMERSÃO E DO PH

Dissertação apresentada à Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências. Programa: Odontopediatria Área de Concentração: Odontopediatria

**ORIENTADORA:** PROFA. DRA. ALEXANDRA MUSSOLINO DE QUEIROZ

Ribeirão Preto 2013

## AUTORIZAÇÃO PARA REPRODUÇÃO

Autorizo a reprodução e/ou divulgação total ou parcial da presente obra, por qualquer meio convencional ou eletrônico, desde que citada a fonte.

## FICHA CATALOGRÁFICA

Pieroni, Karina Alessandra M. Grecca

Liberação de compostos orgânicos das resinas Kalore<sup>™</sup> e Filtek<sup>™</sup> Silorane em função da fonte de luz polimerizadora, dos meios de Imersão e do pH.

93p. : il.; 30 cm

Dissertação de Mestrado, apresentada à Faculdade de Odontologia de Ribeirão - Preto/USP – Área de Concentração: Odontopediatria.

Orientador: de Queiroz, Mussolino Alexandra

1. resinas compostas 2. monômeros 3. espectroscopia de fluorescência.

FOLHA DE APROVAÇÃO

# Pieroni, KAMG. Liberação de compostos orgânicos das resinas Kalore<sup>™</sup> e Filtek<sup>™</sup> Silorane em função da fonte de luz polimerizadora, dos meios de imersão e do pH.

Dissertação apresentada à Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, para obtenção do Título de Mestre em Ciências. Área de Concentração: Odontopediatria.

Data da defesa: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_

Prof. Dr.			
Julgamento	Assinatura		
Prof. Dr			
Julgamento	_Assinatura		
Prof. Dr			
Julgamento	_Assinatura		
Prof. Dr			
Julgamento	_Assinatura		
Prof. Dr			
Julgamento	_Assinatura		

#### **BANCA EXAMINADORA**

## KARINA ALESSANDRA M. GRECCA PIERONI

# Dados Curriculares

Nascimento	14 de janeiro de 1973 – Bauru/SP					
Filiação	Marco Antonio Grecca Zilda Michelão Grecca					
1992-1996	Curso de Graduação. Universidade de Sagrado Coração – USC/Bauru.					
1996-1998	Especialização em Dentística Restauradora pelo Hospital de Pesquisa e Reabilitação de Lesões Lábio Palatais - HRAC/ USP – Bauru.					
1998-1999	Curso de Aperfeiçoamento em Prótese pela Universidade do Sagrado Coração- USC/Bauru.					
1999-2000	Curso de Aperfeiçoamento em Endodontia pela Fundação para o Estudo e Tratamento das Deformidades Craniofaciais — FUNCRAF - Bauru.					
2000-2002	Especialização na área de Prótese Dentária pelo Hospital de Pesquisa e Reabilitação de Lesões Lábio Palatais – HRAC/ USP – Bauru.					
2009-2013	Curso de Aperfeiçoamento no Atendimento de pacientes especiais no CAOPE/FORP - USP.					
2011-2013	Curso de Pós-Graduação em Odontopediatria, nível de Mestrado Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo – FORP/USP – Dissertação "Liberação de compostos orgânicos das resinas Kalore <sup>™</sup> e Filtek <sup>™</sup> Silorane em função da fonte polimerizadora, da solução de imersão e do pH".					

## A Deus e Nossa Senhora,

Por guiar meu caminho nas decisões e momentos de minha vida, me fortalecendo nos momentos de angústia e nas dificuldades e me proporcionando também muitos momentos de realizações e felicidade!

## Aos meus amados filhos Diego e Manuela,

Razão da minha vida, vocês são a luz que me ilumina, a felicidade que me realiza como mãe! Vocês são para a mamãe a verdadeira tradução da palavra amor! Os anjinhos da minha vida!

Obrigada por entenderem de maneira singela os momentos da minha ausência! A mamãe ama vocês demais!!!

## Ao meu marído Fabíano,

Marido e pai dedicado e presente, por estar sempre ao meu lado, nos momentos difíceis e nos momentos mais felizes de nossas vidas, como o nascimento dos nossos filhos; por ser fundamental na realização deste sonho, agora concretizado! Te amo!

## Aos meus país Marco e Zílda,

País que vívem pelos filhos, exemplo de dedicação e de amor incondicional. Obrigada pelos incentivos constantes, pelo carinho e pelos gestos acolhedores presentes durante toda minha vída! Vocês são um exemplo de vída! Amo vocês!

## Ao meu írmão Marco Antonío,

Meu grande amigo, pelo incentivo em todas as situações, por compartilharmos juntos momentos de grandes alegrias e profundas tristezas, que nos aproximaram muito mais e nos fizeram valorizar e sorrir com pequenos detalhes da vida! Te amo meu irmão!

## Ao meu írmão Luíz Gustavo (*ín memórian*),

Meu grande amigo, que cedo partíu para junto de Deus, nos deixando um profundo vazío...

...mas todos os momentos vívidos juntos foram tão felízes e tão verdadeiros meu írmão, que as lembranças de cada um deles estarão presentes em cada dia de minha vida! Você é meu anjo de luz! Eu te amo!

## A todos os meus famíliares,

Que torceram por mím, que compartilharam da minha alegria e das minhas difículdades e pelo incentivo para finalizar este trabalho! Meu carinho!

## A mínha orientadora profa. Dra. Alexandra Mussolino de Queiroz,

Profissional dedicada, de extrema competência e simplicidade. Suas orientações foram fundamentais para meu crescimento profissional, sua confiança e sua compreensão, fundamentais para a conclusão deste trabalho, já que dividi momentos de estudante com as funções de mãe, esposa e dona de casa, e você sempre me apoiou! Minha profunda gratidão e admiração!

## Á profa. Dra. Aldevina Campos de Freitas,

Pessoa maravilhosa, de bondade infinita! Pela confiança e incentivo em mim depositados! Todo meu carinho!

# A profa. Dra. Sofía Nikolaou, laboratório de Química Analitica da Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, da Universidade de São Paulo,

Pelo carínho, pela atenção e disponibilidade que sempre demonstrou comigo. Obrigada pelos ensinamentos, pela paciência e confiança em mim!

# À Juliana Cristína Biazzotto de Moraes, técnica do laboratório de Química Analítica da Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, da Universidade de São Paulo,

Sua ajuda foi fundamental para a realização deste trabalho! Sou sinceramente grata pela sua colaboração, sempre solícita e companheira, uma amizade muito importante para mim!

# **A**GRADECIMENTOS

Aos professores do Depto. De Odontopediatria da Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, Dra. Léa Assed Bezerra da Silva; profa. Dra. Raquel Assed Bezerra da Silva; profa. Dra. Kranya Victória Díaz Serrano; profa. Dra. Andiara De Rossi; profa. Dra. Maria Cristina Borsatto; profa. Dra. Maria Conceição Pereira Saraíva e prof. Dr. Paulo Nelson-Filho,

Mínha gratídão a cada um de vocês, que me acolheram neste departamento, confiaram em meu trabalho, e de alguma forma contribuíram para meu crescimento profissional! Muito Obrigada!

## À Carolína Torres Mantovaní, círurgiã-dentísta,

Uma amiga e uma incentivadora desde quando cheguei nesta Universidade de São Paulo, na Clínica de Pacientes Especiais! Minha gratidão, meu carinho e minha sincera amizade!

## À Benedita Viana Rodrigues, secretária da Clínica de Pacientes Especiais,

Pessoa maravilhosa, prestativa e sinceramente paciente comigo...! Todo meu agradecimento! Meu carinho! Minha amizade!

## À Fátima Aparecida Rizoli, auxiliar da Clínica de Pacientes especiais,

Pessoa que tanto, tanto me ajudou! Só tenho a agradecer! Meu carínho e mínha amízade!

Aos funcionários do Depto. de Odontopediatria, Filomena Leli Placciti; Matheus Morelli Zanela; Micheli Cristina Leite Rovanholo, Fátima Aparecida Jacínto, Nilza Letícia Magalhães, Marco Antonio dos Santo,

Pela atenção, dedicação e carínho em todos os momentos, muito obrigada!

# Aos funcionários da Clínica de Odontopediatria, José Ap. Neves do Nascimento e Vera do Nascimento Scandelai,

Funcionários gentis e prestativos, meus sinceros agradecimentos, com carinho!

Aos funcionários da Seção de Pós-Graduação da Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, Isabel Cristina Galmo Sola; Regiane Cristina Moi Sacilloto e Leandro Marin Silva,

Pelo carínho e pela boa vontade que sempre me atenderam, meus agradecimentos!

# A Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, da Universidade de São Paulo,

Pela oportunidade de desenvolver um trabalho em conjunto com a Odontologia em especial com o Departamento de Odontopediatria!

## A mínha amíga Danielly Cunha Araújo Ferreira,

Pelo seu carínho e sua amizade desde início, e por ouvir os desabafos de uma mãe!

# A CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nivel (Superior), Pela bolsa a mim concedida neste mestrado!

# **S**UMÁRIO

RESUMO	
Abstract	
Introdução	21
Proposição	29
MATERIAIS E MÉTODO	<u>33</u>
RESULTADOS	_59
DISCUSSÃO	<u>69</u>
Conclusões	79
REFERÊNCIAS	<u>83</u>

#### **R**ESUMO

Pieroni, KAMG. Liberação de compostos orgânicos das resinas Kalore<sup>™</sup> e Filtek<sup>™</sup> Silorane em função da fonte de luz polimerizadora, dos meios de imersão e do pH. Ribeirão Preto, 2013. 93p. [Dissertação de Mestrado]. Ribeirão Preto: Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo; 2013.

Compostos orgânicos podem ser liberados dos materiais resinosos, mesmo após sua polimerização, como resultado da presença de monômeros residuais e do processo de degradação do próprio material, podendo ocasionar efeitos citotóxicos, genotóxicos e alergênicos. O objetivo do presente estudo, in vitro, foi avaliar a liberação de compostos orgânicos de dois materiais resinosos, recentemente lançados no mercado, que apresentam inovações em suas formulações (resinas Kalore <sup>™</sup> - GC FUJI e Filtek<sup>™</sup> Silorane - 3M ESPE), variando a fonte de luz polimerizadora (halógena ou LED), a solução de imersão (água ou saliva artificial) e o pH da solução de imersão (7 ou 4,5). Foram confeccionados 56 corpos de prova da resina Kalore <sup>™</sup> e 56 da resina Filtek<sup>™</sup> Silorane, sendo 28 polimerizados com luz halógena e 28 com luz LED. Após aleatorização, 7 corpos de prova de cada resina foram armazenados em água com pH neutro, 7 em água com pH ácido, 7 em saliva com pH neutro e 7 em saliva com pH ácido. A leitura dos espectros das soluções foi realizada por meio da espectroscopia de fluorescência após 1, 3, 24, 48, 72, 168, 216, 312, 432, 504 e 672 horas. Após 672 horas, ainda verificou-se a liberação de compostos orgânicos das resinas Kalore<sup>™</sup> e Filtek<sup>™</sup> Silorane em todas as condições avaliadas. A liberação de compostos orgânicos foi menor nos grupos experimentais polimerizados pela luz LED. A quantidade de compostos orgânicos liberados foi menor nas amostras imersas em saliva. A resina Kalore<sup>™</sup> liberou uma quantidade maior de compostos orgânicos em pH neutro, independente do meio de imersão. A resina Filtek<sup>™</sup>Silorane liberou uma quantidade maior de compostos orgânicos em pH ácido, quando imersas em água, e uma maior quantidade de compostos orgânicos em pH neutro, quando imersas em saliva. A resina Filtek<sup>TM</sup>Silorane liberou mais de um componente orgânico. A espectrometria de fluorescência permitiu avaliar a liberação de compostos orgânicos das resinas Kalore<sup>™</sup> e Filtek<sup>™</sup> Silorane.

Palavras-chaves: resinas compostas; monômeros; espectroscopia de fluorescência

### ABSTRACT

Pieroni, KAMG. Release of organic resins Kalore<sup>™</sup> and Filtek<sup>™</sup> Silorane according to the source of curing light, the immersion solution and pH. Ribeirão Preto, 2013. 93p. [Dissertação de Mestrado]. Ribeirão Preto: Faculdade de Odontologia Ribeirão da Universidade de São Paulo; 2013.

Organic compounds can be released from the resin materials, even after polymerization, as a result of the presence of residual monomers and degradation of the material itself, which may cause cytotoxic, genotoxic and allergens. The purpose of this study, in vitro, was to evaluate the release of organic compounds from two resin materials, recently launched on the market, presenting innovations in their formulations (resins Kalore <sup>™</sup> - GC FUJI and Filtek<sup>™</sup> Silorane - 3M ESPE), varying the source curing light (LED or halogen), the immersion solution (water or artificial saliva) and the pH of the immersion solution (7 or 4.5). Were prepared 56 specimens resin Kalore<sup>™</sup> and 56 resin Filtek<sup>™</sup> Silorane, 28 polymerized with halogen light and 28 with LED light. After randomization, 7 samples of each resin were immersed in water at neutral pH, 7 in water at acid pH, 7 in the saliva at a neutral pH, and 7 in the saliva at acid pH. The reading of the spectra of the solutions was performed by fluorescence spectroscopy at 1, 3, 24, 48, 72, 168, 216, 312, 432, 504 and 672 hours. After 672 hours, there was still release of organic resins Kalore<sup>™</sup> and Filtek<sup>™</sup> Silorane under all conditions evaluated. The release of organic compounds was lower in the experimental groups polymerized by LED light. The amount of organic compounds released was lower in samples immersed in saliva. The resin Kalore<sup>™</sup> released a greater quantity of organic compounds at neutral pH, regardless of the immersion medium. The resin Filtek<sup>™</sup>Silorane released a greater quantity of organic compounds at acid pH when immersed in water, a greater quantity of organic compounds at neutral pH when immersed in saliva. The resin Filtek<sup>™</sup>Silorane released over an organic component. The fluorescence spectrometry allowed to evaluate the release of organic compounds resins Kalore<sup>™</sup> and Filtek<sup>™</sup>Silorane.

Keywords: composite resins, monomers; fluorescence spectroscopy



## **I**NTRODUÇÃO

As resinas compostas são formadas por cargas inorgânicas (que podem ser de quartzo, sílica ou cerâmica), um sistema fotoiniciador (geralmente a canforoquinona), co-iniciadores, inibidores de polimerização, fotoestabilizadores e por uma matriz orgânica (Craig, 2002; Polydorou et al., 2007; Zimmerli et al., 2010; Mousavinasab, 2011).

A matriz orgânica dessas resinas é composta basicamente por Bis-GMA (bisfenol – A glicidilmetacrilato), um éster aromático de dimetacrilato, de alto peso molecular, que se polimeriza por adição de radicais livres, formando um polímero de ligações cruzadas insolúvel. Devido aos seus dois anéis aromáticos, este polímero apresenta uma estrutura central rígida e seus dois grupos hidroxila (OH), e formam ligações intermoleculares com pontes de hidrogênio (Anusavice, 1998; Bascones et al., 2002; Leprince et al., 2013 ). Em função de sua alta viscosidade, devido ao grupo OH e tendência à sorpção de água, o Bis-GMA é misturado com diferentes combinações de TEGDMA (dimetacrilato trietilenoglicol), os quais são monômeros diluentes que possibilitam a mistura com a carga inorgânica do material (Bogdal et al., 1997; Atai et al., 2006; Dewaele et al., 2006; Floyd e Dickens, 2006; Gonçalves et al., 2009).

Quanto menor o teor de Bis-GMA em função do TEGDMA, maior a contração de polimerização da resina, uma vez que na conversão de monômeros em cadeias poliméricas há uma aproximação das moléculas, o que significa uma redução no volume da restauração que, associada a um aumento no módulo de elasticidade, gera uma força de união oposta entre o material restaurador e o elemento dentário. Dependendo da sua intensidade, essa força pode provocar rupturas na interface dente/material restaurador e consequentemente infiltração marginal nessa interface (Ahn et al., 1999; Dewaele et al., 2006; Floyd e Dickens, 2006; Gonçalves et al., 2008).

Além desses monômeros, também pode-se encontrar nas resinas compostas o dimetacrilato de uretano (UDMA), o 2-hidroxietil metacrilato (HEMA) e o bisfenol A dimetacrilato etoxilado (Bis-EMA). Porém, a substituição do Bis-GMA e do TEGDMA por outros monômeros, embora possa aumentar a resistência à tração, pode reduzir a resistência flexural do material (Asmussen e Peutzfeldt, 1998; Hsu et al., 2012).

Recentemente, os fabricantes de resinas compostas tem procurado superar os efeitos da contração de polimerização desses materiais utilizando monômeros de baixa contração como base do componente das resinas (Naoum et al., 2012). Com essa finalidade, têm sido

desenvolvidos novos monômeros, com estrutura química semelhante ao BIS-GMA, porém com contração de polimerização reduzida e melhores propriedades mecânicas e químicas (Atai et al., 2004; Eick et al., 2005).

Durante a polimerização dos monômeros de metacrilato convencionais, a distância entre as moléculas de monômero, que são fracamente ligadas pelas forças de van der Waals, é reduzida, tornando-os fortemente ligados por uma ligação covalente (Lee et al., 2005; Malhotra et al., 2010). Aumentando-se a massa molecular dos monômeros de base, reduz-se a densidade de volume durante a polimerização, reduzindo-se também o grau de contração de polimerização da resina, por meio da alteração da natureza do processo de polimerização (Naoum et al., 2012). Essa modificação da natureza no processo de polimerização permitiu o desenvolvimento de novas fórmulas de resina, como a empregada na resina Kalore<sup>™</sup> (GC FUJI, Kasugai, Japão).

A resina Kalore<sup>™</sup> constitui-se num composto que apresenta como carga inorgânica o fluoroaminosilicato de vidro (cargas pré-polimerizadas de sílica e dióxido de silício, que correspondem a 82% de peso); como iniciador a canforoquinona e como matriz orgânica o UDMA, o DX-511 (um metacrilato de alto peso molecular - monômero Dupont) e comonômeros inespecíficos (GC FUJI, 2009).

A menor contração de polimerização demonstrada pela resina Kalore<sup>™</sup> é consequência da elevada massa molecular do monômero de base desta resina, o DX-511, cuja massa molecular é aproximadamente duas vezes a massa do BIS-GMA e do UDMA, permitindo assim que o DX-511 apresente uma densidade muito menor, quando comparada aos sítios reativos por unidade de massa do material (GC FUJI, 2009). Este novo monômero de metacrilato consiste em um núcleo longo e rígido com braços laterais flexíveis e menor número de ligações duplas de carbono (Ilie e Hickel, 2011). Quando se comparam espécimes de massas iguais, a resina Kalore<sup>™</sup> apresenta menor redução de volume durante a polimerização, em relação aos compósitos convencionais à base de metacrilato (Dopheide et al., 2010; Maseki et al., 2010; Platt et al., 2010).

Outro avanço tecnológico com relação à polimerização das resinas compostas é a abertura e clivagem de estruturas de anéis catiônicos. Pesquisas demonstram que moléculas submetidas à polimerização por meio da abertura e clivagem de estruturas de anéis catiônicos exibem uma alteração volumétrica menor, quando comparadas às reações de adição de duplas ligações, como as que ocorrem com os metacrilatos (Kinomoto et al., 1995; Kleverlaan e Feilzer, 2005). Essa inovação de formulação foi empregada na resina Filtek<sup>™</sup> Silorane (Weinmann et al., 2005).

A resina Filtek<sup>™</sup> Silorane não apresenta metacrilatos em sua composição, possui como carga inorgânica o quartzo e o fluoreto de ítrium (76% de peso), o sistema iniciador é a canforoquinona e a matriz orgânica é à base de moléculas de siloxane e oxirane (3M ESPE, 2007; Prachi Joshi et al., 2008).

As moléculas de siloxane são conhecidas por sua hidrofobicidade e as de oxirane por sua baixa contração de polimerização e estabilidade superior em relação às influências das forças físico-químicas (Terry et al., 2009). As moléculas de oxirane polimerizam-se por meio da abertura e clivagem da estrutura do anel catiônico. A polimerização catiônica se inicia quando um cátion ácido abre o anel de oxirane, formando um novo centro acídico, um carbocátion. Após a adição de um monômero de oxirane, o anel epóxi é aberto e o início de uma cadeia monomérica é formada (Kleverlaan e Feilzer, 2005; Weinmann et al., 2005; Boaro et al., 2010; Boulden et al., 2010; Zimmerli et al., 2010; Gao et al., 2012). A combinação dessas duas moléculas é responsável pela biocompatibilidade, hidrofobicidade e baixa contração de polimerização da resina Filtek<sup>™</sup> Silorane (Terry et al., 2009; Zimmerli et al. 2010; Ilie e Hickel, 2011).

Por outro lado, a tecnologia atualmente disponível para a polimerização das resinas compostas consiste em quatro tipos diferentes de aparelhos de fotopolimerização: as lâmpadas halógenas, os LED (diodos emissores de luz), as lâmpadas de arco de plasma de xenônio e o laser Argônio (Kramer et al., 2008). Entretanto, os fotopolimerizadores de luz halógena e os LEDs são os aparelhos mais utilizados clinicamente (Yoon et al., 2002; Wiggings et al., 2004).

A polimerização das resinas inicia-se pela ativação das moléculas fotoiniciadoras, que geralmente são representadas pela canforoquinona, por meio da emissão de luz visível, seja ela luz halógena ou LED, no comprimento de onda entre 420-500nm, (Kurachi et al., 2001; Caldas et al., 2003; Oberhouser, et al. 2003; Peutzfeldt e Asmussen, 2005; Guimarães et al., 2008).

O aparelho fotopolimerizador de luz halógena é constituído por um cristal de quartzo, que envolve um filamento de tungstênio, e um gás inerte e emite luz eletromagnética no espectro do visível pela incandescência desse filamento (Yoon et al., 2002; Wiggings et al., 2004). Este tipo de aparelho possui um filtro de calor para evitar que a luz de cor branca e de amplo espectro emitida possa alcançar a irradiação infravermelha pela intensidade de calor produzido, causando efeitos indesejáveis ao tecido pulpar. Este aparelho, com comprimento de onda entre 400 – 500nm, e com uma intensidade mínima de 400 mW/cm<sup>2</sup>, permite que apenas a luz azul, através de fibras ópticas, penetre o material restaurador, sensibilizando a canforoquinona (Yoon et al., 2002). As desvantagens deste tipo de luz

polimerizadora são a necessidade de resfriamento da lâmpada, por meio de uma corrente de resfriamento de ar que entra e sai pelas fendas presentes (Kramer et al., 2008); o tempo de vida útil das lâmpadas halógenas, com duração entre 40 e 100 horas de uso contínuo (Yoon et al., 2002; Soh et al., 2004); a degradação progressiva dos filtros; a necessidade de lâmpadas e sistemas condutores; e a perda de reflexão, provocando uma queda na intensidade de luz emitida ao longo do tempo (Kurachi et al., 2001; Mills et al., 2002; Winggins et al., 2004; Bala et al., 2005; D'alpino e Svizero, 2006).

Em 1995, na tentativa de superar as limitações da luz halógena, convencionalmente utilizada, Mills propôs a utilização de aparelhos baseados em diodo de gálio para emissão de luz (LED) para a fotoativação de materiais resinosos. Nesses aparelhos, os nitretos semicondutores são dispostos adequadamente em várias camadas quando submetidos à corrente elétrica, não necessitando de filtro (Asmussen e Peutzfeldt, 2002; Peris, et al, 2005). A cor observada dos fótons emitidos é característica do material semicondutor, podendo ser utilizado além do gálio, o silício e o germânio. O nitreto de gálio produz o LED de luz azul (Mills et al., 1999).

Os aparelhos de LED atuam numa faixa de comprimento de onda entre 440nm a 500nm, tendo um pico máximo em 470nm, faixa esta que equivale ao espectro de absorção da canforoquinona, que possui absorção máxima em um comprimento de onda de 465nm sendo, portanto, compatível com a faixa de emissão de luz LED azul (Nomoto, 1997; Franco e Lopes, 2003; Marson et al., 2005). Estes aparelhos apresentam algumas vantagens sobre os aparelhos de luz halógena, como por exemplo, a vida útil de aproximadamente 10.000 horas (Mills et al., 2002); a baixa emissão de calor, não necessitando de sistema de ventilação; a densidade de energia que não diminui com o tempo de uso; além de ser um aparelho ergonômico e de fácil manuseio (Asmussen e Peutzfeldt, 2002; Bennett e Watts, 2004).

A polimerização adequada é fundamental para a obtenção das melhores propriedades físicas e para o desempenho clínico satisfatório das resinas compostas, sendo fatores essenciais para a polimerização à correta intensidade de luz, o correto comprimento de onda da luz visível e o correto tempo de polimerização (Kurachi, 2000; Knezevic et al., 2001; Yoon et al., 2002; Price et al., 2003).

A porcentagem de formação da cadeia polimérica durante a reação de polimerização é chamada de grau de conversão (Peutzfeldt e Asmussen, 2005; Guimarães et al., 2008). Segundo a literatura (Imazato et al., 2001, Tanoue et al., 2003; Yap et al. 2004; Moore et al., 2008; Hirata et al., 2011), o grau de conversão das resinas compostas interfere diretamente nas suas características clínicas, mecânicas, químicas, estéticas e biológicas.

Introdução | 27

Salienta-se que uma maior compatibilidade entre a fonte de luz e a resina composta irá proporcionar melhor grau de conversão de monômeros em polímeros, favorecendo o sucesso clínico dessas restaurações (Conti, 2005).

Como já mencionado, os materiais restauradores à base de resina são polímeros complexos contendo uma grande variedade de monômeros, iniciadores, ativadores, estabilizadores, plastificadores e outros aditivos. Os principais componentes orgânicos são grandes monômeros, que durante a polimerização cruzada com pequenos monômeros, formam uma cadeia polimérica rígida. Com a polimerização cruzada, a difusão no interior da cadeia polimérica é restrita, e a polimerização completa não é possível de acontecer (Michelsen et al., 2007). Assim, os monômeros residuais e os aditivos que não estão ligados quimicamente à cadeia polimérica, mesmo após a adequada reação de polimerização, ficam livres para se difundir para fora do material polimerizado (Geurtsen, 1998; Lee et al., 1998; Spahl et al., 1998; Lygre et al., 1999; Michelsen et al., 2003; Rogalewicz et al., 2006a; Rogalewicz et al., 2006b; Michelsen et al., 2007). De acordo com Geurtsen (1998) e Spahl et al. (1998) até 25% do total de monômeros não se convertem em polímeros.

Diversos estudos demonstram que mesmo após uma adequada polimerização das resinas compostas, muitos de seus componentes podem ser liberados (Geurtsen et al., 1998; Lee et al., 1998; Spahl et al., 1998; Lygre et al., 1999; Michelsen et al., 2003; Rogalewicz et al., 2006a; Rogalewicz et al., 2006b) para a cavidade bucal e para a polpa dental e, a partir daí, podem penetrar em praticamente todos os órgãos via corrente sanguínea (Poplawski et al., 2010), ocasionando efeitos citotóxicos (Hanks et al., 1991; Bouillaguet et al., 1996; Heil et al., 1996; Atsumi et al., 1998; Geurtsen et al., 1998; Geurtsen, 2000; Goldberg e Smith, 2004; Becher et al., 2005; Schweikl et al., 2010), alergênicos (Hensten-Pettersen, 1998; Ortengren et al., 1999; Schweikl et al., 2006; Andersson e Dahlgren, 2011) e/ou apresentarem atividade estrogênica (Olea et al., 1996; Lewis et al., 1999; Wada et al., 2004).

As resinas Kalore<sup>™</sup> e Filtek<sup>™</sup> Silorane, materiais recentemente lançados no comércio especializado, apresentam, de acordo com os fabricantes, inovações em suas bases resinosas, como o metacrilato DX-511 (Dupont) e moléculas de oxirane e siloxane (livres de metacrilatos), respectivamente. Essas inovações nas bases resinosas têm por finalidade diminuir a contração de polimerização, por meio do maior grau de conversão dos monômeros e, consequentemente, conferir a esses materiais melhores propriedades físicas,

mecânicas e estéticas, favorecendo a maior longevidade das restaurações (3M ESPE, 2007; GC FUJI, 2009). Além disso, os fabricantes relatam que a maior reatividade dos monômeros pode favorecer a diminuição do risco de efeitos citotóxicos, genotóxicos e/ou alergênicos.

Tendo em vista as inovações na formulação desses materiais e o número reduzido de estudos publicados sobre os mesmos, até mesmo em função do pouco tempo de existência no comércio, pesquisas avaliando a liberação de componentes desses materiais tornam-se necessárias, a fim de fornecer maior respaldo para seu uso clínico.



## **P**ROPOSIÇÃO

O objetivo do presente estudo, *in vitro,* foi avaliar a liberação de compostos orgânicos das resinas Kalore<sup>™</sup> (GC FUJI) e Filtek<sup>™</sup> Silorane (3M ESPE), em função da fonte de luz polimerizadora (luz halógena ou sistema à base de LED), da solução de imersão (água deionizada ou saliva artificial) e do pH da solução de imersão (neutro ou ácido), utilizando o método de espectroscopia de fluorescência.

# Materiais e Método

## MATERIAIS E MÉTODO

## A) MATERIAIS RESTAURADORES

Os materiais restauradores, empregados para a confecção dos corpos de prova, foram as resinas compostas Kalore<sup>™</sup> (GC FUJI, Kasugai, Japão), lote número 0908122, e Filtek<sup>™</sup> Silorane (3M ESPE, Seefeld, Alemanha), lote número 187576, disponíveis comercialmente em bisnagas contendo 4g (Figuras 1 e 2). As informações básicas referentes à composição destas resinas encontram-se na Tabela 1.



Figura 1 - Resina Composta Kalore<sup>™</sup> (GC FUJI).



**Figura 2** - Resina Composta Filtek<sup>™</sup> Silorane (3M ESPE).

Tabela 1 - Composição d	las resinas compostas	Kalore <sup>™</sup> e Filtek <sup>™</sup> Silorane
-------------------------	-----------------------	--

Resina Composta	Fabricante/ Cor	Partícula	Matriz Orgänica*	* (C.I.)	% C.I.
Kalore <sup>™</sup>	gc fuji/	Nanohíbrida	DX-511	Fluoro-Amino-	
			UDMA	Silicato de vidro	
(Compósito Universal)	A3		Comonômeros de	Carga pré-	07
			Dimetacrilato	polimerizada de	02
			Inespecíficos	Sílica	
				Dióxido de Silício	
Filtek <sup>™</sup> Silorane	3M ESPE/	Microhíbrida	Siloxane	Quartzo	
			Oxirane	Fluoreto de	76
(Compósito para	A3			Itrium	70
dentes posteriores)					

\*Componentes declarados nas especificações do fabricante

\* C.I. (carga inorgânica)

## B) CONFECÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Previamente à preparação dos corpos de prova foi confeccionada, na oficina de precisão da Universidade de São Paulo - Campus Ribeirão Preto/SP, uma matriz de polietileno bipartida, com orifício cilíndrico (Hubbezoglu et al., 2007; O'Donnell et al., 2008; Aguiar et al., 2011; Ozturk, et al., 2013), medindo 8mm de largura por 2mm de espessura (Figura 3).



Figura 3 - Matriz de polietileno bipartida com orifício cilíndrico.

A seguir, o orifício da matriz foi preenchido de forma incremental, com as resinas compostas Kalore<sup>™</sup> ou Filtek<sup>™</sup> Silorane, com o auxílio de uma espátula Thompson nº 6 (Figura 4). Sobre a última camada a ser polimerizada, foi colocada uma tira de poliéster para obtenção de uma superfície com adequada lisura superficial.



Figura 4 - Matriz de polietileno contendo a resina polimerizada.

A polimerização foi realizada utilizando-se a fonte de luz polimerizadora halógena (Ultralux Dabi Eletronic, Ribeirão Preto, Brasil), número de série 40512-000/A806010516, ou a fonte de luz polimerizadora à base de LED (Radii-Cal SDI, Bayswater, Austrália), número de série 35549, pelos tempos preconizados pelos fabricantes das resinas. Desta forma
utilizou-se para a resina Kalore<sup>™</sup> 20 segundos, tanto para a luz halógena quanto para a luz LED, e para a resina Filtek<sup>™</sup>Silorane 40 segundos quando utilizada a luz halógena e 20 segundos quando utilizada a luz LED. O número total de corpos de prova confeccionados foi de 112, sendo 56 para a resina Kalore<sup>™</sup> e 56 para a resina Filtek<sup>™</sup> Silorane (Figura 5). A calibração das fontes de luz polimerizadoras foi efetuada por meio de radiômetros, sendo utilizado para a luz halógena o radiômetro Demetron (Danbury, Alemanha) e para a luz LED o radiômetro interno do aparelho Radii-cal (Bayswater, Austrália), aferidos regularmente.



Figura 5 - Corpo de prova removido da matriz.

Os aparelhos fotopolimerizadores utilizados e suas especificações estão demonstrados na Tabela 2.

Aparelho	Fonte de Luz Polimerizadora	Comprimento de Onda (nm)	Intensidade de Luz (mW/cm²)
Ultra Lux (Dabi Eletronic)	Halógena	400 – 500	350 - 500
LED Radii-cal (SDI)	LED	440 – 480	1200 (pico)

 Tabela 2 - Aparelhos fotopolimerizadores e especificações

Imediatamente após sua polimerização, os corpos de prova foram acondicionados em frascos plásticos. A seguir, o oxigênio foi removido do interior destes frascos com gás argônio, para evitar alterações nas características das resinas compostas. Os frascos foram identificados e numerados (de 1 a 28), de acordo com a resina composta e o tipo de fonte de luz polimerizadora, e mantidos em recipientes plásticos ao abrigo da luz.

Ressalta-se que todos os corpos de prova foram confeccionados por um único operador, utilizando paramentação (luvas de procedimento e máscaras cirúrgicas), a fim de evitar possíveis contaminações que pudessem interferir nas características dos materiais resinosos.

#### C) DIVISÃO DOS GRUPOS EXPERIMENTAIS

A divisão dos grupos experimentais foi efetuada em função das variáveis avaliadas neste estudo: resina composta - Kalore<sup>™</sup> ou Filtek<sup>™</sup> Silorane; fonte de luz polimerizadora - luz halógena ou sistema à base de LED; solução de imersão dos corpos de prova - água deionizada ou saliva artificial (fornecida pelo laboratório de Bioquímica da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo – Campus de Ribeirão Preto/SP) (Quadro 1); e pH da solução de imersão - neutro (pH 7) ou ácido (pH 4,5) (ácido fluorídrico – Aldrich - Steinheim, Germany) (Quadros 2 e 3).

de São Paulo – Campus de Ribeirão Prei	10/SP
Substâncias	Concentração típica para 1 L
Fosfato diácido de potássio	0,326g
Fosfato dibásico de potássio	0,803g
Cloreto de potássio	0,62g
Cloreto de sódio	0,865g
Cloreto de magnésio	0,125g
Cloreto de cálcio	0,072g
Fluoreto de sódio	4,25mg
Sorbitol 70%	42.7g
Aromatizante	Quantidade mínima para produzir sabor, odor e aspectos agradáveis
Conservantes (Nipagin/nipasol)	10 mL
Espessante	5g
Água q.s.p	1,0 L

Quadro 1 - Composição da saliva artificial produzida na Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo – Campus de Ribeirão Preto/SP

Resina		KALORE <sup>™</sup> (N=56)						
Fonte de luz	Luz Halógena				Luz	LED		
polimerizadora	(n=28)				(n=	=28)		
Solução de	Água deionizada Saliva artificial		artificial	Água deionizada		Saliva	artificial	
imersão	(n	(n=14) (n=14)		(n	=14)	(n	=14)	
pH da solução de	Neutro	Ácido	Neutro	Ácido	Neutro	Ácido	Neutro	Ácido
imersão	(n=7)	(n=7)	(n=7)	(n=7)	(n=7)	(n=7)	(n=7)	(n=7)

Quadro 2 - Resina Kalore<sup>™</sup> - Divisão dos grupos em função das variáveis avaliadas

**Quadro 3** - Resina Filtek<sup>™</sup> Silorane – Divisão dos grupos em função das variáveis avaliadas

Resina	FILTEK <sup>™</sup> SILORANE (N=56)							
Fonte de luz	Luz Halógena			Luz LED				
polimerizadora	(n=28)			(n=28)				
Solução de	Água de	eionizada	Saliva artificial		Água deionizada		Saliva artificial	
imersão	(n=	:14)	(n=14)		(n=	=14)	(n=	-14)
pH da solução	Neutro	Ácido	Neutro	Ácido	Neutro	Ácido	Neutro	Ácido
de imersão	(n=7)	n=(7)	(n=7)	(n=7)	(n=7)	(n=7)	(n=7)	(n=7)

Com a finalidade de discriminar os diferentes grupos, submetidos às diferentes condições experimentais, a serem analisados pelo método de espectroscopia de fluorescência, foi necessário estabelecer siglas para cada um dos diferentes grupos (Tabela 3).

Resina	Fonte de Luz	Solução de	рН	Sigla
	Polimerizadora	Imersão		
Kalore <sup>™</sup>	Halógena	Água	Neutro	KHAN
Kalore <sup>™</sup>	Halógena	Água	Ácido	KHAa
Kalore <sup>™</sup>	Halógena	Saliva artificial	Neutro	KHsN
Kalore <sup>™</sup>	Halógena	Saliva artificial	Ácido	KHsa
Kalore <sup>™</sup>	LED	Água	Neutro	KLAN
Kalore <sup>™</sup>	LED	Água	Ácido	KLAa
Kalore <sup>™</sup>	LED	Saliva artificial	Neutro	KLsN
Kalore <sup>™</sup>	LED	Saliva artificial	Ácido	KLsa
Filtek <sup>™</sup> Silorane	Halógena	Água	Neutro	SHAN
Filtek <sup>™</sup> Silorane	Halógena	Água	Ácido	SHAa
Filtek <sup>™</sup> Silorane	Halógena	Saliva artificial	Neutro	SHsN
Filtek <sup>™</sup> Silorane	Halógena	Saliva artificial	Ácido	SHsa
Filtek <sup>™</sup> Silorane	LED	Água	Neutro	SLAN
Filtek <sup>™</sup> Silorane	LED	Água	Ácido	SLAa
Filtek <sup>™</sup> Silorane	LED	Saliva artificial	Neutro	SLsN
Filtek <sup>™</sup> Silorane	LED	Saliva artificial	Ácido	SLsa

Tabela 3 - Siglas adotadas para discriminar os diferentes grupos experimentais

\*(K = Kalore<sup>TM</sup>; S = Filtek <sup>TM</sup>Silorane; H = Halógena; L = LED; A = Água deionizada; s = Saliva artificial; N = Neutro e a = Ácido)

Os espécimes confeccionados com as diferentes resinas compostas e polimerizados com as diferentes fontes de luz foram aleatorizados (software SAS 9.2 - SAS Institute Inc. Cary, USA), a fim de se estipular quais seriam imersos em água deionizada ou em saliva artificial, nos diferentes pHs das soluções de imersão, sem que houvesse a influência do operador. A Tabela 4 refere-se ao número fornecido aos espécimes nas diferentes soluções de imersão e diferentes pHs, após a aleatorização.

Tabela 4 - Números fornecidos aos espécimes nas diferentes soluções de imersão e diferentes pHs, após<br/>aleatorização

Solução de imersão pH	Água deionizada	Saliva artificial
Neutro	4-7-8-12-13-18-28	3-6-11-19-20-22-27
Ácido	1-26-5-15-24-17-21	10-9-2-25-23-16-14

Convencionou-se então que, para verificar a liberação dos compostos orgânicos, a leitura dos espectros das soluções contendo os corpos de prova imersos em água deionizada seria realizada no período da manhã, e dos espécimes imersos em saliva artificial no período da tarde. Esta conduta foi adotada, devido à possibilidade de interferência das diferentes

soluções de imersão, entre uma leitura e outra. Além disso, se as soluções de imersão não fossem separadas, a necessidade de lavagem rigorosa das cubetas de leitura, tornaria a leitura dos espécimes inviável, uma vez que o intervalo de tempo entre a leitura dos espectros das soluções, dos diferentes espécimes, deveria ser de 3 minutos. Em função do período de tempo necessário para leitura, do grande número de amostras e da necessidade de leituras consecutivas, foi necessário que os espécimes fossem divididos em 8 grupos, cada um deles composto por 14 espécimes, iniciando-se sempre a leitura de 2 grupos por semana sendo, como citado anteriormente, o grupo imerso em água deionizada lido de manhã e o grupo imerso em saliva artificial lido à tarde.

#### D) ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA

Para a leitura, os tubos Falcon (de 15mL) codificados foram preenchidos com 5mL de água deionizada (neutra ou ácida), ou saliva artificial (neutra ou ácida), com o auxílio de pipetas manuais graduadas.

A seguir, os corpos de prova foram vertidos dos frascos plásticos para o interior dos tubos Falcon contendo as soluções, sendo então vedados. Os tubos Falcon foram organizados em suportes e armazenados em estufa a 37°C, por 1 hora. Decorrido esse período para cada tubo, foi efetuada a leitura.

Os espectros de fluorescência de emissão das substâncias orgânicas liberadas foram obtidos por meio da espectroscopia de fluorescência (Hashimoto et al., 2001; Engelman et al., 2002 e Ortengren et al., 2004). O aparelho utilizado foi o RF- 530/PC – espectrofluorophotometer – Shimadzu (Kyoto, Japan - n. A40194802802 SA 120 V, 50/60HZ, 450 VA; software RF5301 PC, versão 2.04) - (Software (RFPC- fluorescence spectroscopy for RF 5301 PC versão 2.04) (Figura 5), no comprimento de onda de excitação de 220nm e bandas de emissão entre 250 a 425nm. O comprimento de onda, o intervalo e os feixes utilizados, foram delimitados após um estudo piloto prévio.



Figura 5 - Espectrofotômetro de fluorescência.

As leituras dos espectros das soluções no aparelho de espectroscopia de fluorescência foram realizadas à temperatura ambiente, após verter-se aproximadamente 3mL da solução numa cubeta de quartzo. A fenda de excitação para as soluções em água deionizada foi de 3nm, e a fenda de emissão foi de 5nm. Para as soluções em saliva artificial, a fenda de excitação e de emissão foi de 5nm.

As leituras para avaliar a liberação de compostos orgânicos foram realizadas após 1 hora, 3 horas, 24 horas (1 dia), 48 horas (2 dias), 72 horas (3 dias), 168 horas (7 dias), 216 horas (9 dias), 312 horas (13 dias), 432 horas (18 dias), 504 horas (21 dias) e 672 horas (28 dias).

Ao final da leitura dos espectros de emissão de todos os corpos de prova, de cada grupo (Figuras 6 a 21), iniciou-se a fase de determinação das áreas sob as curvas dos espectros dos compostos orgânicos de cada corpo de prova, em cada período de tempo analisado; esse processo foi realizado pelo próprio programa do espectrofotômetro (Figura 22).



Figura 6 - Espectros de emissão característicos da condição KHAN, em função do tempo de imersão.



Figura 7 - Espectros de emissão característicos da condição KLAN, em função do tempo de imersão.



Figura 8 - Espectros de emissão característicos da condição SHAN, em função do tempo de imersão.



Figura 9 - Espectros de emissão característicos da condição SLAN, em função do tempo de imersão.



Figura 10 - Espectros de emissão característicos da condição KHAa, em função do tempo de imersão.



Figura 11 - Espectros de emissão característicos da condição KLAa, em função do tempo de imersão.



Figura 12 – Espectros de emissão característicos da condição SLAa, em função do tempo de imersão.



Figura 13 - Espectros de emissão característicos da condição SHAa, em função do tempo de imersão.



Figura 14 - Espectros de emissão característicos da condição KHSN, em função do tempo de imersão.



Figura 15 - Espectros de emissão característicos da condição KLSN, em função do tempo de imersão.



Figura16 – Espectros de emissão característicos da condição SHsN, em função do tempo de imersão.



Figura 17 – Espectros de emissão característicos da condição SLsN, em função do tempo de imersão.



Figura 18 - Espectros de emissão característicos da condição KHsa, em função do tempo de imersão.



Figura 19 - Espectros de emissão característicos da condição KLsa, em função do tempo de imersão.



Figura 20 - Espectros de emissão característicos da condição SHsa, em função do tempo de imersão.



Figura 21 - Espectros de emissão característicos da condição SLsa, em função do tempo de imersão.



Figura 22 - Exemplo da determinação das áreas sob as curvas para avaliação da liberação de compostos orgânicos de cada corpo de prova em cada período de tempo

Posteriormente foi utilizado o programa Origin 8.6 para obtenção do gráfico "Área X Tempo", contendo a área média e o desvio padrão referente aos 7 corpos de prova de cada grupo experimental. A seguir, foi realizado o ajuste polinomial destes gráficos no mesmo programa, obtendo-se uma curva polinomial, que representa o perfil de liberação dos compostos orgânicos em função do tempo. A metodologia empregada está reproduzida esquematicamente no Fluxograma 1.





#### D) OBTENÇÃO DAS CURVAS ANALÍTICAS

A curva analítica é uma curva que relaciona valores de um sinal analítico coletado em laboratório (eixo Y) com quantidades (concentração) da substância (eixo X) que ser quer quantificar (Harris, 2005). No caso deste trabalho, o sinal analítico de interesse é a área dos espectros de emissão coletados nos diferentes tempos de leitura.

Para a obtenção das curvas analíticas (Ortengren et al., 2004; Hsu, et al.,2012), pesou-se 0,5g de cada resina. Essa massa foi então transferida para um tubo de ensaio e adicionou-se 5mL de clorofórmio. A solução resultante foi centrifugada por 15 minutos a 4000 rpm. O sobrenadante contendo os compostos orgânicos foi transferido para um balão de fundo redondo e levado para rota evaporação para retirada do clorofórmio. Dessa forma, restou no balão somente um resíduo viscoso consistindo dos compostos orgânicos das referidas resinas.

Obteve-se então da massa resultante de cada composto a quantia de 10,4mg do composto da Kalore<sup>™</sup> ou 23,5mg do composto da Filtek<sup>™</sup>Silorane no meio aquoso e 10mg do composto da Kalore<sup>™</sup> ou 10mg do composto da Filtek<sup>™</sup>Silorane no meio salivar. A seguir, preparou-se a solução estoque, com essa massa obtida na extração dos compostos, e transferiu-se para um balão volumétrico de 10mL, utilizando como solvente 10mL de metanol. Este procedimento viabilizou a obtenção das curvas analíticas das duas resinas avaliadas, em ambas as soluções.

Prepararam-se então várias soluções de concentrações diferentes, de forma que as concentrações utilizadas fossem passíveis de leitura no espectrofotômetro, retirando-se um determinado volume da solução estoque, transferindo-se para um balão volumétrico de 5mL e completando esse volume utilizando-se água ou saliva. Posteriormente, foram realizadas as leituras no espectrofotômetro, obtendo-se os valores de área correspondente a cada concentração, para a construção dos gráficos "Área X Concentração" para cada banda de emissão referente a cada concentração em 5 diluições diferentes.

Foram efetuadas regressões lineares para a obtenção das equações de reta (Y= AX+B, então X=Y-A/B) para as resinas Kalore<sup>TM</sup> e Filtek<sup>TM</sup> Silorane nos meios de imersão (água ou saliva) avaliados, para obter-se as concentrações de compostos orgânicos liberados de cada grupo experimental, no último tempo de leitura, 672 horas.

As áreas obtidas no espectrofotômetro em cada condição analisada foram utilizadas na equação de reta fornecida pela curva analítica para obtenção da concentração dos compostos orgânicos (µg/mL) liberados. Onde X é a concentração do composto orgânico liberado, A e B são as constantes fornecidas pelo gráfico e Y é a área (média dos 7 corpos

de prova no último tempo de medição – 28 dias - para cada grupo). Os valores de cada curva analítica são específicos para cada meio de imersão e para cada resina, e estão discriminados nas figuras abaixo (Figuras 23 a 26).



# Calibração Kalore™/Água deionizada

#### $Y = AX + B; \quad X = Y - A/B$

- X = concentração do composto orgânico
- A = constante fornecida pelo gráfico (2084,56)
- B = constante fornecida pelo gráfico (214,53)
- Y = Área (média dos 7 corpos de prova no último tempo de medição 28 dias- para grupo Kalore™/Água deionizada)

# Áreas (Y):

KHAA=	34510	,61
KHAN=	32993	,81
KLAA=	28412	,12
KLAN=	31048	,55



Ug/mL	Área
10	2937,761
20	6706,091
30	10214,611
40	14287,243
50	18247,736

# Calibração Kalore<sup>™</sup>/saliva artificial



#### Y = AX+B; X = Y-A/B

- X = concentração composto orgânico
- A = constante fornecida pelo gráfico (981,64)
- B = constante fornecida pelo gráfico (382,01)
- Y = Área (média dos 7 corpos de prova no último tempo de medição 28 dias- para grupo Kalore<sup>™</sup>/Saliva artificial)

# <u>Áreas (Y):</u>

KHSA= 3123,30 KHSN= 4300,85 KLSA = 3866,89 KLSN= 6774,76

Figura 24 - Curva Analítica Kalore<sup>™</sup>/Saliva artificial

Ug/mL	Área
46,6	4207,615
93,2	8106,547
139,8	11015,599
186,4	14477,706
233	18264,547

# Calibração Filtek<sup>™</sup>Silorane/Água deionizada



Y = AX + B; X = Y - A/B

X = concentração composto orgânico

A = constante fornecida pelo gráfico (868,89)

- B = constante fornecida pelo gráfico (74)
- Y = Área (média dos 7 corpos de prova no último tempo de medição 28 dias- para grupo Filtek<sup>™</sup>Silorane/Água deionizada)

#### Áreas (Y):

SHAA= 25334,92 SHAN= 22628,24 SLAA = 17186,03 SLAN= 16883,84

Figura 25 - Curva Analítica Filtek<sup>™</sup>Silorane/Água deionizada

Ug/mL	Área
5	2303,757
10	4447,552
20	7851,304
40	15888,021
50	20859,664

# Calibração Filtek<sup>™</sup>Silorane/Saliva artificial



#### Y = AX + B; X = Y - A/B

X = concentração composto orgânico

- A = constante fornecida pelo gráfico (140,61)
- B = constante fornecida pelo gráfico (405,18)
- Y = Área (média dos 7 corpos de prova no último tempo de medição 28 dias- para grupo Filtek<sup>™</sup>Silorane/ Saliva artificial)

#### Áreas (Y):

SHSA= 2429,72
SHAN= 4681,31
SLAA = 2059,92
SLAN= 3687,45

Figura 26 - Curva Analítica Filtek<sup>™</sup>Silorane/ Saliva artificial



## RESULTADOS

# A) PERFIL DE LIBERAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA CADA CONDIÇÃO ANALISADA

Os dados obtidos permitiram observar que a curva apresentada nas condições KHAN, KHAa, KLAN, KLAa, SHAN, SHAa, SLAN e SLAa indicaram grande liberação inicial de compostos orgânicos, tendendo a atingir o equilíbrio com a solução e entrar em um estado estacionário (Figuras 27 a 34). Nestas amostras, a curva foi melhor delineada, em função da maior intensidade do sinal analítico no meio aquoso, embora algumas condições em meio salivar com pH neutro (KHsN, KLsN, SHsN e SLsN) também tenham apresentado o mesmo perfil de curvas (Figuras 35 a 38).



Figura 27- Curva de liberação de compostos orgânicos do grupo Kalore<sup>™</sup> luz halógena água neutra (KHAN).



Figura 28- Curva de liberação de compostos orgânicos do grupo Kalore<sup>™</sup> luz halógena água ácida (KHAa).



Figura 29 - Curva de liberação de compostos orgânicos do grupo Kalore<sup>™</sup> luz LED água neutra (KLAN).



Figura 30 - Curva de liberação de compostos orgânicos do grupo Kalore<sup>™</sup> luz LED água ácida (KLAa).



**Figura 31 -** Curva de liberação de compostos orgânicos do grupo Flitek<sup>™</sup> Silorane luz halógena água neutra (SHAN).



**Figura 32 -** Curva de liberação de compostos orgânicos do grupo Flitek<sup>™</sup> Silorane luz halógena água ácida (SHAa).



Figura 33 - Curva de liberação de compostos orgânicos do grupo Flitek<sup>™</sup> Silorane luz LED água neutra (SLAN).



Figura 34 - Curva de liberação de compostos orgânicos do grupo Flitek<sup>™</sup> Silorane luz LED água ácida (SLAa).



Figura 35 - Curva de liberação de compostos orgânicos do grupo Kalore<sup>™</sup> luz halógena saliva neutra (KHsN).



Figura 36 - Curva de liberação de compostos orgânicos do grupo Kalore<sup>™</sup> luz LED saliva neutra (KLsN).



**Figura 37 -** Curva de liberação de compostos orgânicos do grupo Flitek<sup>™</sup> Silorane luz halógena saliva neutra (SHsN).



**Figura 38 -** Curva de liberação de compostos orgânicos do grupo Flitek<sup>™</sup> Silorane luz halógena saliva neutra (SHsN).

Por outro lado, a curva apresentada nas condições KHsa, KLsa, SHsa e SLsa (Figuras 39 a 42), indicaram que a liberação de compostos orgânicos demorou um determinado período de tempo para ter início, possivelmente devido à menor solubilidade do composto orgânico em saliva e/ou ao maior tempo necessário para a embebição do material. As amostras em saliva em pH ácido apresentaram essa tendência, apresentando uma curva com um formato menos definido, pois a quantidade liberada foi bem menor.



Figura 39 - Curva de liberação de compostos orgânicos do grupo Kalore<sup>™</sup> luz halógena saliva ácida (KHsa).



Figura 40 - Curva de liberação de compostos orgânicos do grupo Kalore<sup>™</sup> luz LED saliva ácida (KLsa).



**Figura 41 -** Curva de liberação de compostos orgânicos do grupo Filtek<sup>™</sup>Silorane luz halógena saliva ácida (SHsa).



Figura 42 - Curva de liberação de compostos orgânicos do grupo Filtek<sup>TM</sup>Silorane luz LED saliva ácida (SLsa).

# B) QUANTIDADE DE COMPOSTOS ORGÂNICOS LIBERADOS (EM µg/ml) PELAS RESINAS KALORE<sup>™</sup> E FILTEK<sup>™</sup> SILORANE, POLIMERIZADAS COM LUZ HALÓGENA OU LUZ LED, APÓS 672 HORAS DE IMERSÃO, NAS DIFERENTES SOLUÇÕES.

Após 672 horas (28 dias), ainda verificou-se a liberação de compostos orgânicos das resinas Kalore<sup>™</sup> e Filtek<sup>™</sup>Silorane, em todas as condições testadas. O valor médio de compostos orgânicos liberados em água foi maior que o valor médio de compostos orgânicos liberados as resinas avaliadas.

A liberação de compostos orgânicos pela resina Kalore<sup>™</sup> foi menor quando polimerizada pela luz LED apenas na água, independentemente do pH.

A liberação de compostos orgânicos pela resina Filtek<sup>™</sup> Silorane polimerizada pela luz LED foi menor em ambas as soluções de imersão, independentemente do pH.

Entretanto, quando se avaliou o pH, a resina Kalore<sup>™</sup> liberou maior quantidade de compostos orgânicos em pH neutro, em ambas as soluções de imersão, enquanto a resina Filtek<sup>™</sup> Silorane liberou maior quantidade de compostos orgânicos em pH ácido quando a solução de imersão foi a água, e maior quantidade de compostos orgânicos em pH neutro quando a solução de imersão foi a saliva (Quadro 3).

	Kalore <sup>™</sup> /	Filtek <sup>™</sup> Silorane/	Kalore <sup>™</sup> /	Filtek <sup>™</sup> Silorane/
	Luz Halógena	Luz Halógena	Luz LED	Luz LED
Água neutra	214,53 µg/mL	294,05 µg/mL	135,01 g/mL	216,42 µg/mL
Água ácida	151,15 µg/mL	330,76 µg/mL	122,72 g/mL	220,50 µg/mL
Saliva neutra	10,26 µg/mL	11,21 μg/mL	16,37 μg/mL	8,75 μg/mL
Saliva ácida	7,36 µg/mL	5,65 µg/mL	9,19 g/mL	4,74 µg/mL

Quadro 3 - Valores médios de compostos orgânicos liberados pelas resinas Kalore<sup>™</sup> e Filtek<sup>™</sup>Silorane, polimerizadas com luz hálogena ou LED, após 672 horas (28 dias) de imersão nas diferentes soluções.



# DISCUSSÃO

Compostos orgânicos (monômeros), iniciadores e aditivos podem ser liberados dos materiais resinosos, mesmo após sua polimerização. A liberação destas substâncias pode ocorrer como resultado da presença de monômeros residuais e do processo de degradação do próprio material (Peutzfeldt, 1997; Santerre et al., 2001; Kopperud et al., 2010).

Vários métodos são correntemente empregados para quantificar os componentes liberados dos materiais resinosos. Dentre eles, o mais simples é a mensuração gravimétrica das amostras antes e após a extração dos componentes. Outros métodos analíticos mais sofisticados, que permitem determinar a liberação individual dos componentes, também podem ser empregados, como por exemplo a cromatografia líquida de alta performance (HPLC), a cromatografia líquida (LC) e a cromatografia gasosa (GC). Além desses, métodos químicos, tais como a espectroscopia de fluorescência e a espectroscopia na região do infravermelho, também podem ser empregados com essa finalidade (Landuyt et al., 2011).

No presente estudo, para avaliar a liberação de compostos orgânicos das resinas Kalore<sup>™</sup> e Filtek<sup>™</sup> Silorane, utilizou-se a espectroscopia de fluorescência, a qual tem se mostrado um método eficiente e sensível para verificar e quantificar a liberação de compostos orgânicos (Ortengren et al., 2004). Uma das características desta técnica é que ela permite que os compostos orgânicos liberados das resinas compostas possam ser identificados sem a destruição das amostras, permitindo suas medições repetidas vezes (Ortengren et al., 2004). Na área odontológica este método de avaliação foi utilizado anteriormente por Hashimoto et al. (2001), Engelmann et al. (2002) e Ortengren et al. (2004).

Diferentes fontes de luz podem ser utilizadas para polimerização dos materiais resinosos, sendo as mais usualmente empregadas as luzes halógena e LED (Yoon et al., 2002; Soh et al., 2003; Wiggings et al., 2004; Peris e Mitsui, 2005). Em relação à influência da fonte de luz sobre a polimerização das resinas compostas, Arrais et al. (2007), Busato et al. (2007), Michelsen et al. (2007), Michelsen et al. (2008) e Tuna et al. (2010) verificaram que amostras polimerizadas com luz LED liberaram maior quantidade de compostos orgânicos, segundo os mesmos tal fato é resultado de diferenças no intervalo espectral da luz LED, que resultam em um polímero com maior quantidade de compostos orgânicos.

Entretanto, autores como Mills et al. (1999) e Aguiar et al. (2011) verificaram que a luz LED apresentou maior profundidade de polimerização em comparação à luz halógena. Segundo esses autores, talvez isso ocorra em virtude dos aparelhos de luz LED possuírem uma gama espectral estreita, com um pico de cerca de 470nm, que corresponde ao comprimento de onda de absorção ótima para a ativação do fotoiniciador, utilizando menor densidade de energia (calculada por meio da multiplicação da intensidade mW/cm<sup>2</sup> pelo tempo de exposição) para a polimerização do material resinoso (Jeong et al., 2007; Da Silva et al., 2008). Neste comprimento de onda específico, a quantidade de luz emitida pelo LED pode atingir o dobro em relação à fonte de luz halógena, havendo um aumento no grau de conversão das resinas compostas polimerizadas sob esta fonte de luz (Marson et al., 2005).

Ainda, por outro lado, autores como Nomoto e Hirasawa (1992), Rissi e Cabral (2002), Polydorou et al. (2007) e Ozturk et al. (2013) não verificaram influência da fonte de luz (halógena ou LED) sobre a liberação de compostos orgânicos das resinas compostas. Para esses autores, outros fatores tais como a composição química e a cor dos materiais resinosos, a espessura do incremento de resina, o tempo de fotopolimerização utilizado e o período de tempo de armazenamento, podem ter mais influência que a própria fonte de luz. Manojlovic et al. (2011) sugeriram que pequenas diferenças na formação da rede de polímeros poderiam interferir durante a polimerização com luzes diferentes, mas ainda não está claro se é a intensidade da luminosidade ou a faixa de emissão espectral da fonte de luz a responsável por estas diferenças.

No presente estudo avaliou-se a liberação de compostos orgânicos das resinas Kalore<sup>™</sup> e Filtek<sup>™</sup> Silorane polimerizadas pela luz halógena e pela luz LED, sob diferentes condições. Verificou-se que a liberação de compostos orgânicos pela resina Filtek<sup>™</sup> Silorane polimerizada pela luz LED foi menor em ambas as soluções de imersão (água e saliva, independente do pH). Já para a resina Kalore<sup>™</sup> observou-se que a liberação de compostos orgânicos foi menor quando esta foi polimerizada pela luz LED, quando a solução de imersão foi a água (independentemente do pH).

Com relação, especificamente, ao tempo de polimerização dos materiais resinosos, observa-se que os trabalhos costumam adotar o tempo recomendado pelos fabricantes (Michelsen et al., 2007; Guimarães et al., 2008; Kopperud et al., 2010; Wei et al., 2011; Danesh et al., 2012), o que também foi adotado no presente estudo. Polydorou et al. (2007) avaliaram o efeito do tempo de polimerização (20,40 e 80s), com aparelho de luz halógena sobre o grau de conversão dos compostos orgânicos das resinas Tetric Ceram<sup>®</sup> (Ivoclair Vivadent) e Tetric Flow<sup>®</sup> (Ivoclair Vivadent) e não verificaram influência do aumento do tempo de polimerização dos materiais resinosos para além daquele preconizado pelos fabricantes pode ocasionar aumento da infiltração marginal.

Por outro lado, Nalçaci et al. (2006) avaliaram a liberação de compostos orgânicos de materiais resinosos a base de TEG-DMA e Bis-GMA em função do tempo de polimerização
por meio da luz halógena (10 e 40 segundos) ou luz LED (40 segundos) e verificaram que o grau de conversão dos monômeros, depende mais dos componentes resinosos presentes em cada material que do tipo de fonte de luz polimerizadora, entretanto, o aumento da densidade de potência da fonte de luz polimerizadora parece resultar numa diminuição nos níveis de monômeros residuais.

Os estudos que avaliam a liberação de compostos orgânicos de materiais resinosos utilizam-se de diferentes soluções de imersão, podendo empregar como solventes a água, a saliva, o etanol, o metanol e a acetronila (Wu e McKinney, 1982; Antonucci e Toth, 1983; Ferracane e Condon, 1990; Lee et al., 1995; Geurstein, 1998; Landuyt et al., 2011).

No presente estudo utilizou-se como solução de imersão a água deionizada e a saliva artificial. A água foi utilizada por desempenhar um papel fundamental no ambiente bucal como solvente de soluções aquosas e de líquidos ingeridos e pelo fato dos materiais resinosos, quando na cavidade bucal, interagirem continuamente com este líquido (Wei et al., 2011). A escolha da água deionizada se deu em função do seu alto grau de pureza, livre íons e de contaminantes orgânicos, sendo a mesma apropriada para as técnicas analíticas mais sensíveis (Lopes, 2003). Já a saliva foi empregada para mimetizar as condições do ambiente bucal (Eisenburger et al., 2001; Tuna et al., 2010; Danesh et al., 2012). No presente estudo, optamos pela saliva artificial em virtude da possibilidade da saliva obtida de doadores humanos estar contaminada por monômeros oriundos das restaurações que por ventura pudessem estar presentes na cavidade bucal dos doadores, por produtos de higiene bucal, por produtos oriundos do tabaco ou por resquícios provenientes de alimentos e bebidas. (Landuyt et al., 2011).

Embora os solventes orgânicos como etanol, metanol ou acetronila sejam, muitas vezes, empregados como meios de armazenamento, em estudos que avaliam a liberação de compostos orgânicos de materiais resinosos (Wu e McKinney, 1982; Antonucci e Toth, 1983; Ferracane e Condon, 1990; Lee et al., 1995; Geurstein, 1998; Landuyt et al., 2011), os mesmos não foram empregados no presente estudo, pois estes podem ocasionar a expansão da rede de polímeros e um excesso de difusão de substâncias orgânicas residuais, além de não representarem as condições encontradas na cavidade bucal (Ferracane, 1994; Danesh et al., 2012).

No presente estudo, a quantificação da liberação de cada um dos diferentes monômeros presentes nas resinas compostas Kalore<sup>™</sup> e Filtek<sup>™</sup>Silorane não pôde ser realizada, pois os mesmos não estavam disponíveis como substâncias individuais de referência, ou seja, como monômeros puros, assim, realizou-se a avaliação dos compostos orgânicos liberados por estes materiais sem individualizá-los, por meio das concentrações de

compostos orgânicos, calculados por meio da equação de reta fornecida pelas curvas analíticas no último tempo de análise (672 horas - 28 dias). Verificou-se que a liberação de compostos orgânicos foi bem maior na água que na saliva, variando de 122,72 µg/mL a 330,76 µg/mL na água e de 4,74 µg/mL a 16,37 µg/mL na saliva. Kopperud et al. (2010) avaliaram a liberação de compostos orgânicos da resina Filtek<sup>TM</sup>Silorane, por meio do método de cromatografia líquida, após imersão em etanol 75%, utilizando para tal uma mistura dos principais monômeros desta resina. Assim como nós, Kopperud et al. (2010) também não tiveram acesso à composição da resina Filtek<sup>TM</sup>Silorane. Os fabricantes de materiais odontológicos são extremamente relutantes em revelar os componentes em seus produtos, devido ao protecionismo comercial e não há até o momento nenhuma legislação que os obrigue a divulgá-los (Schmalz e Arentholt-Bindslev, 2008).

Quando o meio de imersão foi a água, o perfil de curva de liberação dos compostos orgânicos em função do tempo, para as duas resinas, apresentou uma curva bem delineada, em função da maior intensidade do sinal analítico. Quando o meio de imersão foi a saliva com pH ácido, o perfil de curva de liberação de compostos orgânicos apresentou outra tendência, podendo ser observado um formato menos definido, pela menor liberação de compostos orgânicos. Essa diferença talvez possa ser explicada pelo fato da água ser um meio menos polar que a saliva, e sendo assim as moléculas de água podem acumular-se em microespaços, na interface das resinas e em seus defeitos morfológicos, sem qualquer reação a grupos polares, favorecendo a liberação dos compostos orgânicos (Yiu et al., 2004). Cabe ressaltar, que na boca, a liberação de compostos orgânicos deve ser ainda maior que em experimentos *in vitro*, visto que em função do fluxo salivar constante, o equilíbrio osmótico nunca é alcançado (Landuyt et al., 2011).

O tempo de imersão utilizado nos diferentes estudos (Nalçaci et al., 2006; Polydorou et al., 2007; Kopperud et al., 2010; Moreira et a., 2010; Manojlovic et al., 2011; Danesh et al., 2012) que avaliaram a liberação de compostos orgânicos de materiais resinosos é bastante variado, indo de alguns minutos até um ano. Entretanto, tendo em vista que a maioria dos estudos utilizaram um período máximo de 24 horas, Landuyt et al. (2011) recomendaram que o tempo de imersão fosse estandardizado nesse período. No presente estudo avaliou-se a liberação de compostos orgânicos pelo período de 24 horas e estendeu-se o período de armazenamento até 672 horas, o qual pode ser considerado um período longo de tempo sob este aspecto e, ainda assim, verificamos que ambas as resinas analisadas continuaram a liberar compostos orgânicos, em todas as condições avaliadas. Esta liberação pode ser observada tanto por meio do padrão das curvas de liberação de compostos orgânicos, como por meio dos valores médios dos compostos orgânicos expressos em µg/mL. Assim, ao

contrário de Landuyt et al. (2011), julgamos necessário tempos de imersão mais prolongados.

O pH do ambiente bucal sofre variações constantes e essas variações podem afetar a quantidade de compostos orgânicos liberados, a resistência ao desgaste, a sorpção e a solubilidade dos materiais resinosos (Ortengren et al., 2004). Vários autores (Freitas et al., 1998; Pulgar et al., 2000; Ortengren et al., 2001; Yap et al., 2001; Ortengren et al., 2004) avaliaram a influencia do pH, na liberação de compostos orgânicos dos materiais resinosos. No presente estudo utilizou-se os pHs de 7,0 e 4,5 e verificou-se que a resina Filtek<sup>™</sup> Silorane apresentou maior liberação de compostos orgânicos em pH ácido, quando o meio de imersão utilizado foi a água. Esse resultado concorda com a colocação de Landuyt et. (2011) o qual, após revisão sistemática da literatura, conclui que a liberação de compostos orgânicos parece ocorrer em maior quantidade em soluções ácidas ou alcalinas. De forma contrária para a resina Kalore<sup>™</sup>, a liberação de compostos orgânicos foi maior em pH neutro, o mesmo tendo ocorrido para a resina Filtek<sup>™</sup> Silorane, quando o meio de imersão foi a saliva. Provavelmente, a liberação de compostos orgânicos dos materiais resinosos é um processo bastante complexo, que envolve a interação de diversas variáveis, destacando-se a composição química do material, os tipos de monômeros presentes, as soluções de imersão utilizadas (estudos in vitro), e as particularidades da cavidade bucal de cada indivíduo (estudos in vivo), ficando impossível individualizar cada uma dessas variáveis.

Em relação à temperatura de armazenamento das amostras, em estudos que avaliaram a liberação de compostos orgânicos dos materiais resinosos, observam-se variações. Alguns autores utilizaram-se de 3 temperaturas diferentes (23, 37 e 55°C) (Yiu et al., 2006; Dhanpal et al., 2009), outros armazenaram as amostras à temperatura ambiente (Polydorou et al., 2007; Polydorou et al., 2009a; Polydorou et al., 2009b) e, ainda, outros armazenaram a 37°C (Ortengren et al., 2001; Kopperud et al., 2010; Moreira et al., 2010; Manojlovic et al., 2011; Wei et al., 2011; Danesh et al., 2012). No presente estudo optamos pela temperatura de 37°C para armazenamento das amostras, pois a mesma representa a temperatura corpórea. Além disso, Landuyt et al. (2011), ao proporem um protocolo de trabalho para estudos que avaliam a liberação de compostos orgânicos de materiais resinosos, recomendam que as amostras sejam armazenadas a 37°C.

Pesquisadores como Ortengren et al. (2001), Kopperud et al. (2010) e Manojlovic et al. (2011) realizaram a imersão de suas amostras nas soluções logo após sua polimerização. Entretanto, outros pesquisadores (Hofmann et al., 2002; Al Hiyasat et al., 2005; Polydorou et al., 2007; Moreira et al., 2010) acreditam que num período de aproximadamente 24 horas, ainda ocorra uma polimerização tardia dos materiais resinosos à base de metacrilatos

e, no caso de imersão das amostras antes de desse período de tempo, poderia ocorrer uma maior liberação de compostos orgânicos. Por essa razão, preconizam que sejam aguardadas 24 horas antes da imersão das amostras nas soluções de análise. Neste estudo, as amostras foram armazenadas por um período de tempo superior a 24 horas, antes de serem imersas nas respectivas soluções.

A grande maioria dos materiais resinosos utilizados na Odontologia possui como matriz orgânica compostos à base de metacrilatos, como por exemplo, TEGDMA, BIS-GMA, EGDMA, DEGMA e UDMA (Polydorou et al., 2007). Inúmeros estudos realizados com estes materiais verificaram que os mesmos liberam substâncias orgânicas após polimerização, e que estas substâncias apresentam características citotóxicas (Hanks et al., 1991; Bouillaguet et al., 1996; Heil et al., 1996; Atsumi et al., 1998; Geurtsen et al., 1998; Geurtsen, 2000; Goldberg e Smith, 2004; Becher et al., 2005; Schweikl et al., 2005), genotóxicas (Heil et al., 1996; Schweikl et al., 2005) e alergênicas (Hensten-Pettersen, 1998; Ortengren et al., 1999; Schweikl et al., 2006). Em razão destes problemas, a indústria tem investido no desenvolvimento de novos materiais resinosos com alterações nas suas matrizes orgânicas e/ou livres de metacrilatos, com a finalidade de melhorar tanto as qualidades clínicas destes materiais, quanto de reduzir a liberação dos compostos orgânicos deletérios no ambiente bucal.

Recentemente foram lançadas no comércio 2 novos materiais resinosos, com a proposta principal de redução de contração de polimerização e alta resistência ao desgaste, devido a inovações em seus componentes orgânicos (Terry et al., 2011; Wei et al., 2011). Um deles é a resina Kalore<sup>™</sup>, que possui como monômero de base o DX-511, este monômero apresenta uma cadeia polimérica longa, de núcleo rígido e braços flexíveis na estrutura e de alto peso molecular, responsáveis pela baixa contração de polimerização (Terry et al., 2011; Wei et al., 2011). O outro é a resina Filtek<sup>™</sup> Silorane, a qual é um material à base de siloxane e oxirane (livre de metacrilatos) (Terry et al., 2011).

Esses materiais, embora tenham se mostrado promissores em estudos que avaliaram a contração de polimerização, alteração de cor, e durabilidade (Weinmann et al., 2005; Boaro et al., 2010; Dopheide et al., 2010; Terry et al., 2011), não foram estudados profundamente quanto à liberação de compostos orgânicos, havendo apenas um estudo que avalia esse assunto para a resina Filtek<sup>™</sup>Silorane (Kopperud et al., 2010), e nenhum para a resina Kalore<sup>™</sup>.

No presente estudo verificamos a liberação de compostos orgânicos das resinas Kalore<sup>™</sup> e Filtek<sup>™</sup> Silorane, tanto em água como em saliva, em todas as condições avaliadas. Por meio de cromatografia líquida e espectroscopia de massa, Kopperud et al. (2010)

verificaram a liberação de compostos orgânicos da resina Filtek<sup>™</sup> Silorane quando o meio de imersão foi o etanol a 75%, entretanto, nenhum composto orgânico foi liberado quando o meio de imersão foi a água. Tal diferença de resultados pode ser oriunda da técnica empregada para avaliar a liberação de compostos orgânicos. A técnica de fluorimetria é extremamente sensível e capaz de detectar com facilidade faixas de concentração de compostos até nanomolar. Portanto, as técnicas utilizadas por Kopperud et al. (2010) para avaliar a liberação de compostos orgânicos, podem simplesmente não ter detectado nenhuma substância por que a quantidade liberada foi pequena e o método não foi sensível o suficiente (Harris, 2005).

Em 2011, Wei et al. avaliaram o processo cinético de difusão e alteração de massa das resinas Kalore<sup>™</sup>, Filtek<sup>™</sup> Silorane, GC Gradia Direct<sup>®</sup> anterior, GC Gradia Direct<sup>®</sup> posterior e Vértice<sup>®</sup> flow, durante os ciclos de sorpção e dessorpção de água, e verificaram que a absorção de água para a resina Kalore<sup>™</sup> foi baixa e para resina Filtek<sup>™</sup> Silorane foi mínima. Os autores sugerem que, embora os valores de solubilidade das resinas Kalore<sup>™</sup>,e da Filtek<sup>™</sup> Silorane tenham sido negativos, isso não significa que não exista a liberação de compostos orgânicos destas resinas, pois se tivesse sido empregado outro solvente, que não a água, esta talvez pudesse ter ocorrido. Nossos resultados permitiram verificar que mesmo em água houve liberação de compostos orgânicos das resinas kalore<sup>™</sup> e Filtek<sup>™</sup>Silorane.

A leitura dos espectros de emissão no espectrofotômetro permite a determinação das áreas sob as curvas dos compostos orgânicos liberados em função do tempo. Cada componente orgânico produz um pico espectral no gráfico "intensidade de emissão X comprimento de onda", portanto, podemos supor que quando se observa mais de um pico espectral nestes gráficos, há mais de um componente orgânico sendo liberado. Neste estudo, observou-se a presença de um pico espectral em algumas das condições analisadas, KHAN, KHAa, KLAN, KLAa, KHSN, KLSN, KHsa,KLsa, SHsN, SLsN, SHsa e SLsa; e a presença de mais de um pico espectral em outras condições analisadas SHAN, SLAN, SLAa e SHAa. Além disso, observou-se que os espectros de emissão foram aumentando em função do tempo, isso significa dizer que houve aumento progressivo da liberação dos compostos orgânicos durante o período avaliado.

Em virtude da escassez de estudos sobre a liberação de compostos orgânicos das resinas kalore<sup>™</sup> e Filtek<sup>™</sup>Silorane, e da ausência na literatura de uma padronização de metodologia para quantificação da liberação de compostos orgânicos dos materiais resinosos, torna-se difícil uma analogia entre os resultados encontrados. Sucintamente observamos que todos os materiais analisados liberaram compostos orgânicos, que essa

liberação foi maior em água que em saliva, e que mesmo após 672 horas, ainda houve a liberação de compostos orgânicos.

Numa análise geral, o processo de liberação de compostos orgânicos dos materiais resinosos parece ser complexo e dependente de fatores relacionados à composição química, à cor da resina composta, à composição da matriz orgânica, aos iniciadores e ao grau de conversão das resinas, além dos fatores relacionados à solução de imersão, tempo de armazenamento, pH e fonte de luz polimerizadora (Ferracane, 1994; Wey et al., 2011). Outro ponto que se deve prestar atenção é que, até hoje, ainda não está claro qual a quantidade exata de compostos orgânicos oriundos dos materiais resinosos a que um paciente pode ser exposto, sem que este venha a sofrer consequências nocivas.

Portanto, embora as resinas Kalore<sup>™</sup> e Filtek<sup>™</sup> Silorane pareçam ser materiais promissores, há a necessidade de novos estudos a fim de se esclarecer quais monômeros são liberados por estes materiais, e se os monômeros liberados apresentam efeitos citotóxicos, genotóxicos e/ou alergênicos, a fim de se comprovar, ou não, a superioridade destes novos materiais resinosos, quando comparados aos materiais resinosos à base de metacrilatos convencionais, os quais encontram-se em uso há mais de 50 anos.



## CONCLUSÕES

- As resinas Kalore<sup>™</sup> e Filtek<sup>™</sup>Silorane liberaram compostos orgânicos mesmo após 672 horas, em todas as condições testadas.
- 2- A liberação de compostos orgânicos foi menor nos grupos experimentais polimerizados pela luz LED.
- 3- A quantidade de compostos orgânicos liberados foi menor nas amostras imersas em saliva.
- 4- A resina Kalore<sup>™</sup> liberou uma quantidade maior de compostos orgânicos em pH neutro, independente do meio de imersão.
- 5- A resina Filtek<sup>™</sup> Silorane liberou uma quantidade maior de compostos orgânicos em pH ácido, quando imersa em água, e uma maior quantidade de compostos orgânicos em pH neutro, quando imersa em saliva.
- 6- A resina Filtek<sup>™</sup>Silorane liberou mais de um componente orgânico.
- 7- A espectrometria de fluorescência permitiu avaliar a liberação de compostos orgânicos das resinas Kalore<sup>™</sup> e Filtek<sup>™</sup> Silorane.



## Referências

- 1- Filtek<sup>™</sup> Silorane 3M ESPE. Low Shrink Posterior Restorative System, 2007.
- 2- Kalore <sup>™</sup> GC FUJI. Technical manual, 2009.
- 3- Aguiar et al. Effect of Different Light-Curing Modes on Degree of Conversion, Staining Susceptibility and Stain's Retention Using Different Beverages in a Nanofilled Composite Resin. Journal Compilation © 2011, Wiley periodicals, Inc, 2011, v.23, n.2., 20.
- 4- Ahn KD, Chung CM, Kim YH. Synthesis and photopolymerization of multifunctional methacrylates derived from Bis-GMA for dental applications. Journal of Applied Polymer Science 1999, v.71:2033-37.
- 5- Al Hiyasat AS, Darmani H, Milhem MM. Cytotoxicity evaluation of dental resin composites and their flowable derivatives. Clin Oral Investig 2005; 9:21–5.
- 6- Andersson J, Dahlgren U. Effects on mouse immunity of long-term exposure in vivo to minute amounts of HEMA. Eur J Oral Sci 2011;119:109-114.
- 7- Antonucci JM, Toth EE. Extent of polymerization of dental resins by differential scanning calorimetry. J Dent Res 1983; 62:121-5.
- 8- Anusavice JK. *Resinas para restauração*. Phillips materiais dentários, Rio de Janeiro, ed. Guanabara Koogan, 1998, cap. 12:161-177.
- 9- Arrais CAG, et al. Degree of conversion of adhesive systems light-cured by LED and halogen light. Braz Dent J 2007; 18:54-9.
- 10- Asmussen E, Peutzfeldt A: Influence of UEDMA, BisGMA and TEGDMA on selected mechanical properties experimental resin composites. Dent Mater 1998, 14: 51–56.
- 11- Atai M, et al. Physical and mechanical properties of in experimental dental composite based on a new monomer. Dent. Mater 2004; 20(7): 663-8.
- 12- Atai M, Watts DC. A new kinetic model for the photopolymerization shrinkage-strain of dental composites and resin-monomers. Dent. Mater 2006: 22:785-91.
- 13- Atsumi T, et al. Cytotoxicity of photosensitizers camphorquinone and 9-fluorenone with visible light irradiation on a human submandibular-duct cell line in vitro. Arch. Oral. Biol 1998, 43 (1):73-81.
- 14- Bala O, Ölmez O, Kalayci S. Effect of LED and halogen light curing on polymerization of resin-based composites. J. Oral Rehabil 2005, v.32, n.2: 134-140.
- 15- Bascones A, et al. A dental and maxillifacial surgery applications of polymers. In: Dumitriu, S., ed. Polymeric Biomaterials. 2<sup>a</sup>ed. Marcel Decker, New York, 2002, p. 423-50.

- 16- Becher R, et al. Pattern of cell death after in vitro exposure to GDMA, TEGDMA, HEMA and two compomer extracts. Dent. Mater 2006, 22 (7):630-40.
- 17- Bennett AW, Watts DC. Performance of two blue light-emiting-diode dental light curing units with distance and irradiation time. Dent. Mater 2004, v.20:72-9.
- 18- Beun S, et al. Characterization of nanofilled compared to universal and microfilled composites. Dent. Mater 2007; 23:51-9.
- 19- Boaro LC, et al. Polymerization stress, shrinkage and elastic modulus of current lowshrinkage restorative composites. Dental Materials 2010; 26:1144–50.
- 20- Bogdoal D, Pielichowski J, Boron A. Application of diol dimethacrylates in dental composites and their influence on polymerization shrinkage. Journal of applied Polymer Science 1997, v.66:2333-37.
- 21- Bouillaguet S, et al. In vitro cytotoxicity and dentin permeability of HEMA. J. Endod 1996, 22 (5): 244-8.
- 22- Boulden JE, et al. Thiol-ene-methacrylate composites as dental restorative materials. Dent Mater 2010.
- 23- Busato ALS, et al. Comparação de fluorescência entre resinas compostas restauradoras e a estrutura dental hígida – in vivo. Revista Odontológica de Araçatuba, 2006, v.27; 142-7.
- 24- Busato ALS, et al. Métodos de fotopolimerização. Stomatos, 2007, v.13;45-52.
- 25- Caldas DB, et al. Influence of curing tip distance on resin composite Knoop hardness number, using three different light curing units. Oper Dent 2003; 28(3):315-20.
- 26- Chang MC, et al. The role of reactive oxygen species and hemeoxygenase-1 expression in the cytotoxicity, cell cycle alteration and apoptosis of dental pulp cells induced by BisGMA. Biomaterials 2010; 31:8164-71.
- 27- Conti C. et al. Spectroscopic and mechanical properties of dental resin composites cured with different light sources. J. Mol. Struc 2005, v.744: 641-46.
- 28- Craig RG. Restorative dental materials. Estados Unidos 2002, cap.9, Mosby Inc.
- 29- D'alpino PH P, Svizero, N R. Fotoativação: estágio atual. LED classificação e características. Rev. Assoc. Paul. Cir. Dent. 2006, v.60, n.5: 407-11.
- 30- Da Silva EM, Poskus LT, Guimarães JGA. Influence of light polimerization modes and the degree of conversion and mechanical properties of resin composit: A comparative analysis between a hybrid and nanofiled composite. Oper.Dent 2008; 33:287-93.
- 31- Danesh G, et al. Elution characteristics of residual monomers in different light-and auto-curing resins. Experim Toxicol Pathol 2012; 867-72.

- 32- Dewaele M, et al. Volume contraction in photocured dental resins: the shrinkageconversion relationship revisited. Dent Mater 2006; 22:359–65.
- 33- Dhanpal P, et al. Effect of temperature on water sorption and solubility of dental adhesive resins. J of Dent 2009; 37:122-32.
- 34- Dopheide B, Heiss M, Lee R, et al. Kalore technical manual, 2010, GC Co.
- 35- Eick JD, et al. Photopolymerization of developmental monomers for dental cationically initiated matrix resins. Dent Mater 2005,21(4):384-90.
- 36- Eisenburger M, et al. The use of ultrasonication to study remineralisation of erode enamel. Caries Res 2001; 35:61-6.
- 37- Engelmann J, et al. Effect of TEGDMA on the intracellular glutathione concentration of human gingival fibroblasts. J Biomed Mater Res 2002; 63:746–751.
- 38- Ferracane JL, Condon JUR., "Rate of elution of leachable components from composite," Dent. Mater 1990, 6:282–87.
- 39- Ferracane JL. "Elution of leachable components from composites," J. Oral Rehabil 1994, 21:441–52.
- 40- Floyd CJ, Dickens SH. Network structure of Bis-GMA- and UDMA-based resin systems. Dent Mater 2006; 22:1143–49.
- 41- Franco EB e Lopes LG. Conceitos atuais na polimerização de sistemas restauradores resinosos. Biodonto, Brasil, 2003, v. 1, n. 2:51.
- 42- Freitas FJG, de Goes SCMF, Morais EAN. Ação de ácidos sobre a resina composta. RGO 1998; 46(4):201-4.
- 43- Gao BO, et al. Comparison between a silorane-based composite and methacrylatebased composites: Shrinkage characteristics, thermal properties, gel point and vitrification point. Dental Materials Journal, 2012; 31(1):76–85.
- 44- Geurtsen W. Biocompatibility of resin-modified filling materials. Crit Rev Oral Biol Med 2000, 11:333-55.
- 45- Geurtsen W, et al. Cytotoxicity of 35 dental resin composite monomers/additives in permanent 3T3 and three human primary fibroblast cultures. J. Biomed. Mater. Res 1998, 41 (3):474-80.
- 46- Geurtsen W. Substances released from dental resin composites and glass ionomer cements. Eur. J. Oral. Sci 1998, 106 (2 pt 2):687-95.
- 47- Goldberg M, Smith AJ. Cells and extracellular matrices of dentin and pulp: a biological basis for repair and tissue engineering. Crit Rev Oral Biol Med 2004, 15:13-27.
- 48- Gonçalves F, et al. Contraction stress determinants in dimethacrylate composites. J Dent Res 2008, 87:367–371.

- 49- Gonçalves F, et al. Influence of BisGMA, TEGDMA, and BisEMA contents on viscosity, conversion, and flexural strength of experimental resins and composites. Eur J Oral Sci 2009; 117:442–46.
- 50- Guimarães FBR, et al. Influência do tempo de fotopolimerização de diferentes resinas compostas na sorpção de água. Rev. Odonto Ciênc 2008; 23(1):67-71.
- 51- Hanks CT, et al. Cytotoxic effects of resin components on cultured mammalian fibroblasts. J. Dent. Res 1991, 70 (11):1450-5.
- 52- Harris, DC. Análise Química Quantitativa. Editora LTC, 6<sup>a</sup> edição, 2005, cap. 18; 19 e 20.
- 53- Hashimoto Y, et al. Measurement of estrogenic activity of chemicals for the development of new dental polymers. Toxicol In Vitro, 2001; 15:421–25.
- 54- Heil J, et al. Genotoxicity of dental materials Mutat. Res 1996, 368 (3-4):181-94.
- 55- Hensten-Pettersen A. Skin and mucosal reactions associated with dental materials. Eur. J. Oral. Sci 1998, 106 (2 pt 2):707-12.
- 56- Hirata M, et al. Influence of laboratory light sources on the wear characteristics of indirect composites. Dent Mater J 2011; 30:127–35.
- 57- Hofmann N, et al. Elution of leachable components from resin composites after plasma arc vs standard or soft-start halogen light irradiation. J Dent 2002; 30:223–32.
- 58- Hsu WY, et al. Simultaneous determination of components released from dental composite resins in human saliva by liquid chromatography/multiple-stage ion trap mass spectrometry. Electrophoresis 2012, 33, 719–25.
- 59- Hubbezoglu I, et al. Microhardness Evaluation of Resin Composites Polymerized by Three Different Light Souces. Dental Mater J, 2007; 26(6):845-53.
- 60- Ilie N, Hickel R. Resin composite restorative materials. Australian Dental Journal, 2011; 56:(1 Suppl):59–66.
- 61- Imazato S, et al. Degree of conversion of composites measured by DTA and TIR. Dent Mater 2001; 17:178-183.
- 62- Jeong TS et al. Effects of LEDs on microhardness and properties rise dental composite resins. Dent Met J 2007; 26:838-44.
- 63- Kinomoto Y, et al. Comparison of polymerization contraction stresses between selfand lightcuring composities. Journal of Dentistry, 1999; 27:383–9.
- 64- Kleverlaan CJ, Feilzer AJ. Polymerization shrinkage and contraction stress of dental resin composites. Dental Materials, 2005; 21:1150–7.
- 65- Knezevic A, et al. Degree of conversion and temperature rise during polymerization of composite resin samples with blue diodes. Journal of Oral Rehabilitation, Zagreb, 2001, v. 28, n. 6:586-591.

- 66- Kopperud HM, et al. Elution of substances from a Silorane-based dental composite. Eur J Oral Sci 2010; 118:100-02.
- 67- Kramer N, et al. Light-curing units of resin-based composites in the LED era. Am. J.Dent 2008, v.21, n.3:135-42.
- 68- Kurachi C, et al. Hardness evaluation of a dental composite polymerized with experimental LED-based devices. Dent Mater 2001; 17(4):309-15.
- 69- Landuyt KLV, et al. How much do resin-based dental materials release? A metaanalytical approach. Dent Mat. 2011; 27:723–47.
- 70- Lee IB, et al. A new method to measure the polymerization shrinkage kinetics of light cured composites. Journal of Oral Rehabilitation, 2005; 32:304–14.
- 71- Lee SY, et al. Detection of leached moieties from dental composites in fluids stimulating food and saliva. Dent Mater 1995; 11:348-53.
- 72- Lee SY, et al. Leached components from dental composites in oral simulating fluids and the resultant composite strengths. Oral. Rehabil 1998, 25 (8):575-88.
- 73- Leprince JG, et al. Progress in dimethacrylate-based dental composite technology and curing efficiency. Dent Mater 2013; 29(2):139-56.
- 74- Lewis JB, et al. Identification and characterization of estrogen-like components in commercial resin-based dental restorative materials. Clin. Oral Investig 1999, 3 (3):107-13.
- 75- Lopes, HJJ. Garantia e controle da qualidade no laboratório clinico. Controle da Qualidade no Laboratorio Clinico, 2003.
- 76- Lygre H, et al. Organic leachables from polymer-based dental filling materials. Eur. J. Oral. Sci 1999, 107 (5):378-83.
- 77- Malhotra N, Kundabala M, Shashirashmi A. Strategies to overcome polymerization shrinkage—materials and techniques. A review. Dental Update, 2010; 37:115–25.
- 78- Manojlovic D, et al. Monomer elution from nanohybrid and ormocer-based composites cured with different light sources. Dent Mat 2011; 27:371-78.
- 79- Marson FC, Mattos R, Sensi LG. Avaliação das condições de uso dos fotopolimerizadores. Dent. on-line, 2008, v.8, n.17:48-57.
- 80- Maseki T, Nitta T, Yamase M, et al. Characteristics in polymerization shrinkage of latest low-shrinkage resin composite restoratives. J Dent Res 2010; 89: Spec Iss Letter A.
- 81- Michelsen VB, et al. Identification of organic eluates from four polymer-based dental filling materials. Eur. J. Oral. Sci 2003, 11 (3):263- 71.

- 82- Michelsen VB, et al. Quantification of organic eluates from polymerized resin-based dental restorative materials by use of GC/MS. J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci 2007, 850 (1-2):83–91.
- 83- Michelsen VB, et al. Quantitative analysis of TEGDMA and HEMA eluted into saliva from two dental composites by use of GC/MS and tailor-made internal standards. Dent Mater 2008; 24:724-31.
- 84- Mills RW, et al. High power light emitting diode (LED) arrays versus halogen light polymerization of oral biomaterials: Barcol hardness, compressive strength and radiometric properties. Biomaterials, Guildford, 2002, v. 23, n. 14:2955-63.
- 85- Mills RW, Jandt KD, Ashworth SH. Dental composite depth of cure with halogen and blue light emmiting diode technology. Brithish Dent J 1999, v. 186, n.8:388-91.
- 86- Mills RW. Blue-light-emitting-diodes another method of light curing? British Dental Journal, Wiltshire, 1995 v. 178, n. 5:169.
- 87- Moore BK, et al. Depth of cure of dental resin composites: ISO 4049 depth and microhardness of types of materials and shades. Oper Dent 2008; 33:408–12.
- 88- Moreira FCL, et al. Sorption, solubility and residual monomers of a dental Adhesive Cured by different light-curing units. Bras Dent J 2010;21(5):432-38.
- 89- Mousavinasab SM. Biocompatibility of composite resins. Dent Res J 2011; 8 (Suppl1): S21–S29.
- 90- Nalçaci A, Ulusoy N, Atakol O. Time-based Elution of TEGDMA and BisGMA from Resin composite Cured with LED, QTH and High-intensity QTH Lights. Operative Dentistry 2006, 31-2, 197-203.
- 91- Naoum SJ, et al. Polymerization profile analysis of resin composite dental restorative materials in real time. Journal of Dentistry 40, 2012:64 70.
- 92- Nomoto R, Hirasawa T. Residual monomer and pendant methacryloyl group in lightcured composite resins. Dent Mater J 1992; 11:177-88.
- 93- Nomoto R. Effect of light wavelength on polymerization of light-cured resins. Dent Mater J 1997, 16(1):60-73.
- 94- O'Donnell et al. Light-cured dimethacrylate-based resins and their composites: comparative study of mechanical strength, water sorption andion release. J Bioact Compat Polym, 2008.
- 95- Oberholzer TG, et al. The effects of light intensity and method of exposure on the hardness of four light-cured dental restorative materials. Int Dent J 2003; 53(4):211-15.
- 96- Olea N, et al. Estrogenicity of resin-based composites and sealants used in dentistry. Environ. Health Perspect 1996,104 (3):298-305.

- 97- Ortengren U, et al. Influence of pH and time on organic substance release from a model dental composite: a fluorescence spectrophotometry and gas chromatography/mass spectrometry analysis. Eur J Oral Sci 2004; 112:530–37.
- 98- Ortengren U, et al. Prevalence of self-reported hand eczema and skin symptoms associated with dental materials among Swedish dentists. Eur. J. Oral. Sci 1999, 107 (6):496-05.
- 99- Ortengren U, et al. Water sorption and solubility of dental composites and identification of monomers released in an aqueous environment. J of Oral Rehab., 2001; 28;1106-115.
- 100- Ozturk B, et al. Conversion degrees of resin composites. European Journal of Dentistry, 2013 vol.7.
- 101- Peris AR, et al. The effect of composite type on microhardness when using quartztungsten-halogen (QTH) or LED lights. Oper Dent 2005, 30(5):649-54.
- 102- Peutzfeldt A. Resin composite in dentistry: the monomer system. Eur J Oral Sci 1997; 105:97–116.
- 103- Peutzfeldt A, Asmussen E. Resin composite properties and energy density of light cure. J Dent Res 2005, 84(7):659-62.
- 104- Platt J, Macpherson M, Rhodes B. Polymerization shrinkage and contraction stress of an experimental composite. J Dent Res 2010; 89:Spec Iss Letter A.
- 105- Polydorou O, et al. Elution of monomers from two conventional dental composite materials. Dent. Mater 2007; 23(12):1535-41.
- 106- Polydorou O, et al. Long-term release of monomers from modern dental-composite materials. Eur J Oral Sci 2009a; 117:68–75.
- 107- Polydorou O, et al. Release of monomers from different core build-up materials. Dent Mater 2009b; 25:1090–5.
- 108- Poplawski T, et al. Genotoxicity of urethane dimethacrylate, a tooth restoration component. Toxicology in Vitro 2010, 24:854–62.
- 109- Prachi Joshi et al. Silorane composite system review article. Scientific Journal, 2008, v.II.
- 110- Price RBT, Felix CA, Andreou P. Evaluation of a second-generation LED curyng light. J Can Dent Assoc 2003, v. 69, n.10, p.666.
- 111- Pulgar R, et al. Determination of bisphenol A and related aromatic compounds released from bis-GMA-based composites and sealants by high performance liquid chromatography. Environ Health Perspect 2000; 108:21–7.
- 112- Rissi RC, Cabral A. Fotopolimerização: principais variáveis clínicas que podem interferir no processo. Rev Assoc Paul Cir Dent 2002; 56(2):123-8.

- 113- Rogalewicz R, Batko K, Voelkel AJ. Identification of organic extractables from commercial resin-modified glass-ionomers using HPLC-MS. Environ. Monit 2006, 8 (7)a:750-8.
- 114- Rogalewicz R, Voelkel A, Kownacki IJ. Application of HS-SPME in the determination of potentially toxic organic compounds emitted from resin-based dental materials. Environ. Monit 2006 8 (3)b:377-83.
- 115- Rueggeberg FA, Ergle JW, Lockwood PE. Effect of photoinitiator level on properties of a light-cured and post-cure heated model resin system. Dental Materials, Copenhagen, 1997, v. 13, n. 6:360-36.
- 116- Rueggeberg FA. Contemporary issues in photocuring. Compend Contin Educ Dent Suppl. 1999, (25):S4-15; quiz S73.
- 117- Santerre J, Shajii L,Leung BW. Relation of dental composite formulations to their degradation and the release of hydrolyzed polymeric-resin-derived products. Crit Rev Oral Biol Med 2001; 12:136-51.
- 118- Schmalz G, Arentholt-Bindslev D. Biocompatibility of dental materials. Berlin, Heidelberg: Springer; 2008.
- 119- Schweikl H, et al. The effect of triethylene glycol dimethacrylate on the cell cycle of mammalian cells. Biomaterials 2005, 26(19):4111-8.
- 120- Schweikl H, Spagnuolo G, Schmalz G. Genetic and cellular toxicology of dental resin monomers. Journal of Dental Research 2006, 85:870–77.
- 121- Soares GP, et al. Effect of light polymerization time, mode, and thermal and mechanical load cycling on microleakage in resin composite restorations. Lasers Med Sci, 2013.
- 122- Soh MS. et al. Analysis of the degree of conversion of LED and Halogen lights using micro-Raman Spectroscopy. Oper. Dent 2004. v.29, n.5:571-77.
- 123- Spahl W, Budzikiewicz H, Geurtsen W. Determination of leachable components from four commercial dental composites by gas and liquid chromatography/mass spectrometry J. Dent 1998; 26:137.
- 124- Tanoue N, Atsuta M, Matsumura H. Properties of new photo-activated composite polymerized with three different laboratory photo-curing units. J Oral Rehabil 2003; 30:832–36.
- 125- Terry DA, Leinfelder KF, Blatz MB. A comparison of advanced resin monomer technologies. Dent Today 2009; 28(7):122-3.
- 126- Tuna EB et al. Elution of residual monomers from dental composite materials. Eur J Pediatr Dent 2010; 11(3):110-4.
- 127- Urcan E, et al. Induction of DNA double-strand breaks in primary gingival fibroblasts by exposure to dental resin composites. Biomaterials 2010;31:2010-14.

- 128- Wada H, et al. In vitro estrogenicity of resin composites. J Dent Res 2004; 83:222-6.
- 129- Wei YJ, et al. Diffusion and concurrent solubility of self-adhering and new resin-matrix composites during water sorption/desorption cycles. Dent Mat 2011; 27:197-205.
- 130- Weinmann W, Thalacker C, Guggenberger R. Siloranes in dental composites. Dental Materials 2005; 21:68–74.
- 131- Wiggins KM, et al. Curing performance of new-generation light-emitting diode dental curing unit. J. Am. Dent. Assoc 2004, v.135, n.10:1471-79.
- 132- Wu W, Mckinney JE. Influence of chemicals on wear of dental composites. J Dent Res 1982; 61:1180-3.
- 133- Yap AUJ, et al. Chemical degradation of composite restoratives. J Oral Rehab 2001; 28:1015-21.
- 134- Yap AUJ, et al. Influence of curing lights and modes on cross-link density of dental composites. Oper. Dent 2004; v.29, n.4:410-15.
- 135- Yiu CKY, et al. Effect of resin hydrophilicity and temperature on water sorption of dental adhesive resins. Biomaterials 2006; 27:1695–1703.
- 136- Yiu CKY, et al. Effect of resin hydrophilicity and water storage on resin strength. Biomaterials 2004; 25:5789–96.
- 137- Yoon T H, et al. Degree of polymerization of resin composite by different light sources. J. Oral Rehabil 2002, v.29, n.12:1165-73.
- 138- Zimmerli B, et al. Composite materials: Composition, properties and clinical applications. A Literature Review. Schweiz Monatsschr Zahnmed, 2010, vol. 120.