UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

**Avaliação do Efeito de Diferentes Concentrações de
Fotoiniciadores em Propriedades Mecânicas e na Cor de um
Adesivo Dental Experimental**

Daniel Elias de Melo Faleiros

São Carlos, 2016

Daniel Elias de Melo Faleiros

**Avaliação do Efeito de Diferentes Concentrações de
Fotoiniciadores em Propriedades Mecânicas e na Cor de um
Adesivo Dental Experimental**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de mestre em ciências;

Área de concentração: Físico-Química

Orientadora: Prof. Dra. Carla Cristina Schmitt Cavalheiro

São Carlos, 2016

DEDICATÓRIA

De forma muito especial dedico esse estudo a todos leitores. Espero que o presente trabalho seja capaz de fomentar a valorização dos profissionais da área de odontologia ao introduzir a complexidade dos materiais dentários e sua crescente relevância no cenário nacional. Dedico, portanto, aos profissionais dentistas, químicos, engenheiros de materiais, engenheiros químicos, técnicos, gestores e demais áreas afins cuja rotina está ligada a odontologia. Espero que o trabalho contribua de alguma forma no amadurecimento profissional e desenvolvimento da carreira na área de materiais dentários.

Dedico, por fim, a todos que de forma direta ou indireta acreditaram no meu potencial e me suportaram durante esse período da carreira.

AGRADECIMENTOS

Agradeço de forma muito especial a minha inicialmente namorada **Carmen** que ao longo do mestrado se tornou noiva e esposa. Obrigado Carmen por extrair o melhor de mim e por ser tão presente na minha vida. Uma grande parcela dessa conquista se deve ao seu apoio, amor e companheirismo.

À **minha família** que apesar da distância física sempre se faz presente. Obrigado a minha mãe **Ivonês** (exemplo de vida, fé e perseverança) e aos meus irmãos **Valéria** e **Danilo** que desde criança me orientaram e foram referência para o meu desenvolvimento como cidadão e profissional. Obrigado a minha cunhada **Priscilla** pela amizade sincera e, como não poderia deixar de ser, por trazer ainda mais alegria com a chegada do **Murilo**, meu sobrinho querido.

À **Professora Carla** que desde o primeiro contato me recebeu de braços abertos como seu orientando. A senhora ao dedicar a vida para conduzir os alunos para o desenvolvimento pessoal e profissional é um exemplo de mestre no sentido original da palavra. Obrigado por ser uma pessoa ímpar e parabéns pelo profissionalismo.

À **3M do Brasil** por acreditar e investir no meu potencial ao me conceder o privilégio de ausentar do trabalho e, também, suportar o deslocamento para frequentar a universidade (a 210 km de distância) sempre que necessário. Ainda, agradeço por permitir a utilização de equipamentos de testes para caracterização de materiais. Agradeço de coração à 3M e de forma muito especial às pessoas de Gláucio Magnusson, Júlio Portella e Eduardo Perez que desde o começo acreditaram e sustentaram a minha opção pelo mestrado. O apoio de vocês foi determinante nessa etapa da minha carreira.

Ao grupo de fotoquímica do Instituto de Química de São Carlos (IQSC) pelo apoio intelectual nos diversos momentos de dúvida. Em especial, agradeço a **Marina, Patrícia, Silvano, Joyce,**

Marco e **Alessandra** que, além de dúvidas conceituais, inúmeras vezes me ajudaram no manuseio de equipamentos e softwares do laboratório.

Aos componentes da banca examinadora. Obrigado por dedicar tempo, recursos e esforços para analisar e corrigir o trabalho e, principalmente, por contribuírem no meu aprendizado. O conhecimento e análise de vocês foram determinantes para tornar o presente estudo um trabalho científico que poderá contribuir de alguma forma com a universidade e desenvolvimento do país além de constituir um importante marco na minha formação profissional.

Agradeço a todos que de forma direta ou indireta contribuíram no meu desenvolvimento profissional. Peço desculpas por não ser possível registrar o nome de todos os amigos e familiares nesse pequeno texto mas sintam-se sinceramente agradecidos. Obrigado à turma dos “Mhelétis” e seus agregados (**Flávio, Adriano, José Luís, Matheus, Luciana, Alexandre**), ao amigo **Daniel Borges**, aos amigos da república “Palace II”, aos amigos de graduação, aos meus sogros **Lúcia** e **Orlando**, todos familiares e pessoas que se fizeram presentes nesse momento de aperfeiçoamento profissional.

Finalmente, agradeço à **Deus** e ao meu Pai **Romeu (in memoriam)** que em pensamentos me guiaram e serviram de inspiração para cumprir mais essa etapa da vida.

O mundo é movido por inovações...

Os cientistas são capazes de explicar o inexplicável interpretando de forma racional e sistemática os complexos fenômenos naturais. Os técnicos através de invenções disruptivas transformam o saber em tecnologia. Os gestores, por sua vez, ao otimizar a utilização dos recursos disponíveis tornam a tecnologia economicamente viável elevando-a ao patamar de inovação.

Cientistas, técnicos e gestores são imprescindíveis e transformadores no exercício de suas funções, porém o profissional capaz de reunir esses diferentes atributos tem a capacidade de orientar a direção em que o mundo se move!

Daniel Faleiros

RESUMO

O presente trabalho teve por foco prover uma revisão de conceitos relacionados às resinas dentais fotopolimeráveis e, também, analisar como diferentes concentrações de fotoiniciadores de uso comum em odontologia podem influenciar no desempenho mecânico e na cor de resinas dentais. Concentrações de 0,01%, 0,10%, 0,25%, 0,50%, 0,75%, 1,00% e 10% em massa de fotoiniciador foram adicionadas em uma matriz polimérica composta por TEGDMA/BisGMA 50%/50% em massa de forma que, fixando variáveis externas referentes à fonte de luz e à preparação das amostras, foi possível avaliar o efeito da concentração de fotoiniciador nas propriedades mecânicas de resistência à fratura por compressão, resistência à fratura pela aplicação de tensão diametral e dureza Barcol. Por fim, o efeito da concentração na cor aferida através do método CIELab foi investigada. Os fotoiniciadores utilizados foram o Irgacure® 819, a 1-fenil-1,2-propanodiona (PPD) e a Canforoquinona a qual foi utilizada juntamente com o coiniciador Etil-4 dimetilaminobenzoato (EDB) na concentração constante de 1% em massa. Os resultados mecânicos e de cor foram comparados entre as diferentes amostras através de análises estatísticas (ANOVA) e, especificamente para cor, o parâmetro de diferença de cor (ΔE) foi interpretado verificar se as alterações observadas são perceptíveis ao olho humano. Para fundamentar os estudos, análises do espectro de absorção das amostras, do espectro de irradiação da fonte de luz e do grau de conversão das amostras foram realizadas.

Os resultados revelaram que, independentemente do fotoiniciador, graus de conversão da mesma ordem de grandeza de um adesivo comercial foram obtidos, porém as velocidades de reação foram diferentes (maior velocidade para as amostras de CQ e menor para PPD). Curvas características foram obtidas para os espectros de absorção e de irradiação confirmando, pela sobreposição das curvas, que a fonte de luz é efetiva para iniciação da polimerização das amostras. As análises de resistência à fratura revelaram que a quebra catastrófica do material ocorrerá preferencialmente quando a força é aplicada ao longo do diâmetro para os corpos de prova preparados. Quanto à dureza, verificou-se que para a CQ houve um máximo, para Irgacure um comportamento assintótico com aumento da concentração e, para a PPD, não foi possível a obtenção de amostras (verificado que a PPD necessita de tempo de irradiação superior ao convencionalmente utilizado na prática odontológica). Os testes de ANOVA permitiram verificar que o Irgacure é capaz de fornecer resultados mecânicos semelhante em relação à CQ ocasionando, em contrapartida, um menor escurecimento e amarelamento. Analisando o parâmetro ΔE , confirmou-se que a alteração na cor se torna evidente à medida que ocorre o aumento da concentração de fotoiniciador independentemente do fotoiniciador utilizado, porém a alteração é maior para a CQ.

ABSTRACT

The focused of the present work was conduct a concept review of the photochemical dental restoratives (resins) state-of-art and, also, evaluate the influence of photoinitiator concentration in mechanical behavior and shade. Different quantities of photoinitiators (0,01%, 0,10%, 0,25%, 0,50%, 0,75%, 1,00% and 10% wt.) were added in a resin based prepared of TEGDMA/BisGMA (50%/50% wt./wt.) to inspect the effect of the photoinitiator load in the diametral tensile strength (DTS), compressive strength (CS), Barcol hardness and, also, in the color perception measured by CIELab test method. The photoinitiators used were the Irgacure[®] 819, the Phenil-propanodione (PPD) and the Camphoroquinone (CPQ), which was used with EDB (1% in weigh) as a coinitiator. The mechanical properties were compared between the different concentrations and photoinitiators using ANOVA statistical analysis. For color, the different samples was compared using the parameter ΔE . Finally, the absorption spectrum and the degree of conversion for each concentration was obtained to support the experimental tests.

Results showed that, independently of the photoinitiator used, degrees of conversion similar with a commercial adhesive were obtained, but the polymerization rate were different (higher for the CPQ samples and lower for PPD). The absorption spectra of samples were obtained and the overlap with the 3M ESPE LED irradiation curve confirmed the effectiveness of the light source to promote the initiation of the polymerization process. Mechanical results analysis showed that the catastrophic breakdown of the material occurs preferentially when the force is applied along the diameter (DST tests) in the prepared specimens. Regarding hardness, different behavior could be perceived: i) a curve with a maximum point occur for CPQ, ii) for Irgacure[®] 819 an asymptotic curve was obtained with the photoinitiator concentration growth and, finally, iii) no curve was obtained for PPD once for PPD it was realized that is required an irradiation time higher than the conventional 20s used in the clinical interventions and, also, higher than the methodology used in the present work.

ANOVA tests showed that Irgacure[®] 819 samples could provide similar mechanical performance compared CPQ but, on the other hand, lower color variation with the concentration growth. The parameter ΔE confirmed that the color change becomes more noticeable as an increase in photoinitiator concentration occurs regardless of photoinitiator used, but the color variation is much higher in CQ compared with the other systems.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Evolução do número de cursos de graduação em Odontologia entre os anos 2000 e 2010	22
Figura 2- Escala Vitapan Classical organizada das cores mais claras (B1) para mais escuras(C4)	26
Figura 3- Estrutura molecular do (a) BisGMA (Dimetacrilato de glicidila bisfenol A) e (b) TEGDMA (tetraetilenoglicol dimetacrilato)	28
Figura 4 – Espectro Eletromagnético-	30
Figura 5 – Anatomia do olho humano	31
Figura 6 – Espectro qualitativo da absorção de (a) bastonetes e (b) cones do olho humano. ...	31
Figura 7 – Diagrama representativo do Modelo CIELab 1976 utilizado como metodologia de referência do equipamento XRite i7 o qual foi utilizado no presente trabalho.	32
Figura 8- Diagrama de Jablonski simplificado em que S0 = estado fundamental de energia; S1 = estado singlete excitado; T1 = estado tripleto. A configuração eletrônica dos spins dos elétrons estão representados por setas dentro de caixas em que * denota um orbital antiligante.	35
Figura 9- Estrutura molecular do Óxido bis-alkil fosfínico (BAPO)	37
Figura 10 – Geração de radicais a partir da absorção de energia luminosa pelo Irgacure® 819.	38
Figura 11 – Estrutura molecular da CQ e foto do material utilizado.	39
Figura 12 – Geração de radicais livres a partir da canforoquinona	39
Figura 13 – Estrutura molecular do EDB e foto do material utilizado.....	40
Figura 14 – Estrutura molecular da 1-fenil-1,2-propanodiona (PPD) e foto do material utilizado.	41
Figura 15 – Geração de radicais a partir da absorção de energia luminosa pela 1-fenil-1,2-propanodiona (PPD) sem a presença de iniciador (tipo I) e com a presença de iniciador (tipo II).....	42
Figura 16 - Fluxograma de polimerização radicalar utilizando o fotoiniciador canforoquinona (representado por CQ) e iniciador Amina (representado por A).	44

Figura 17 – Relação assintótica da intensidade absorvida (I_a) em função dos parâmetros ε , C , l	46
Figura 18 – Redução do cromóforo pela interação com gás oxigênio	47
Figura 19 – Formação e redução de radicais peróxidos pela abstração de átomos de hidrogênio	47
Figura 20 – Anatomia do dente: principais constituintes.	49
Figura 21 – (a) Nomenclatura dos Dentes e (b) distribuição de carga mecânica via análise de elementos finitos e tomografia computadorizada.	52
Figura 22 – Diagrama esquemático de corpo de prova submetido ao ensaio de compressão uniaxial em que (a) está apresentada uma foto do ensaio realizado, (b) descrito as dimensões do corpo de prova em que $h > D$ e (c) a direção da força e representação das componentes ao longo do corpo de prova.	54
Figura 23 - Gráfico que representa o aspecto geral das amostras com concentração de fotoiniciadores na faixa de 0,1% a 1% quando submetidas a ensaios de compressão cuja altura do corpo de prova é o dobro do diâmetro.	54
Figura 24 – Representação do ensaio mecânico de resistência à tensão diametral (DTS – Diametral Tensile Strength). Em (a) se verifica uma foto da análise realizada, em (b) a representação do diâmetro D e espessura h e em (c) uma representação genérica de como se espera que ocorra a distribuição das tensões cisalhantes no material.	55
Figura 25 – Gráfico que representa o aspecto geral das amostras com concentração de fotoiniciadores na faixa de 0,1% a 1%.	56
Figura 26 – Durâmetro Barcol utilizado no presente trabalho	57
Figura 27 – Aparato experimental para obtenção dos espectros de absorção	62
Figura 28 – Espectroradiômetro utilizado para determinação do espectro de irradiação da fonte de luz.	63
Figura 29 – Radiômetro para medição de densidade de potência	63
Figura 30 – Aparato experimental para fotopolimerização de amostras para análise mecânica. Primeiramente faz-se a injeção da amostra em tubo de vidro de diâmetro constante utilizando uma seringa para evitar a presença de bolhas (a) de forma a obter o material para iniciar a etapa de fotopolimerização (b). O material é introduzido em um aparato experimental contendo um furo central e dois furos laterais (c) nos quais são colocados fotoativadores dos dois lados (d) para que seja realizada a fotopolimerização.	65

Figura 31 – Fluxograma do procedimento realizado para o teste de dureza Barcol contendo preparação (a), fotopolimerização (b), análise (c) e leitura dos dados (d).	66
Figura 32 - Fluxograma para análise de cor evidenciando o aparato metálico utilizado (a) no qual a resina é colocada entre filmes transparentes (b) seguido pela compressão entre duas Chapas (c). Em seguida faz-se a fotopolimerização (d), aferição da espessura do disco obtido (e) e leitura no XRite i7(f).	68
Figura 33 - Aparato experimental para verificação do grau de conversão.....	69
Figura 34 – Foto do aparato experimental para análise do grau de conversão via FTIR	69
Figura 35 – Foto da amostra contendo Irgacure® 819 na concentração de 10% em massa	70
Figura 36 – Aspecto geral das amostras contendo fotoiniciadores na concentração de 0,01% em massa. Observa-se um material gelatinoso de baixa tenacidade.	72
Figura 37 - Aspecto geral das amostras contendo fotoiniciadores com concentrações na faixa de 0,1% a 1,0 % em massa. Observa-se um material bem definido e não gelatinoso.....	72
Figura 38 – Amostra contendo 1% de PPD (amostra com maior grau de polimerização observado visualmente). Verifica-se a obtenção de um material flexível (a) porém frágil (b).	73
Figura 39 – Espectro de absorção filme fino resina base	74
Figura 40 – Espectro de absorção das amostras contendo diferentes concentrações de canforoquinona	75
Figura 41 - Espectro de absorção das amostras contendo diferentes concentrações de Irgacure® 819	76
Figura 42 - Espectro de absorção das amostras contendo diferentes concentrações de PPD...	76
Figura 43 – Grau de conversão de adesivo dental composto por (BisGMA/ TEGDMA 50%/50% em massa), coiniador EDB (concentração de 1% em massa) e canforoquinona (diferentes concentrações) em função do tempo da polimerização através de fotoativador LED 3M ESPE	77
Figura 44 - Grau de conversão de adesivo dental composto por (BisGMA/ TEGDMA 50%/50% em massa) e fotoiniciador Iracure 819 (diferentes concentrações) em função do tempo da polimerização através de fotoativador LED 3M ESPE	78
Figura 45 - Grau de conversão de adesivo dental composto por (BisGMA/ TEGDMA 50%/50% em massa) e fotoiniciador PPD (diferentes concentrações) em função do tempo da polimerização através de fotoativador LED 3M ESPE	78

Figura 46 - Grau de conversão de adesivo dental Single Bond Universal da 3M.....	79
Figura 47– Espectro de Irradiação do fotoativador utilizado	80
Figura 48 – Aferição da densidade de potência do LED utilizado (a foto apresenta um ponto de medida)	81
Figura 49 – Foto do LED utilizado no presente trabalho em que ‘a’ está o LED desligado e ‘b’ o LED ligado.	81
Figura 50 – Imagem do fotoativador utilizado no presente trabalho.....	81
Figura 51 – Densidade de potência do fotoativador 3M utilizado em função da distância.....	82
Figura 52 – Foto da geometria do corpo de prova preparado para resistência à compressão (direita) e à tensão diametral (esquerda). O ensaio de compressão é feito com corpo de prova cuja altura é duas vezes o diâmetro enquanto o ensaio de resistência à tensão diametral com corpo de prova cuja altura é a metade do diâmetro.	84
Figura 53 – Aspecto geral dos compostos preparados para testes mecânicos de resistência à fratura das amostras contendo PPD. Verifica-se uma separação de fases entre região polimerizada e não polimerizada. A região não polimerizada ocorreu preferencialmente em regiões próximas a tampa roxa do recipiente e a região polimerizada próxima a região central da amostra.....	85
Figura 54 – Diagrama ilustrativo de um box-plot	86
Figura 55 – Box-plot das medidas de diâmetro e altura obtidas para os corpos de prova preparados para o ensaio de compressão.....	86
Figura 56 - Box-plot das medidas de diâmetro e altura obtidas para os corpos de prova preparados para o ensaio de resistência à tensão diametral.....	86
Figura 57 – Resultados de resistência à compressão para os materiais estudados	87
Figura 58 – Resultado de resistência à tensão diametral para os materiais estudados	88
Figura 59 – Resultados mecânicos de resistência à fratura consolidados: cs - compressão e DTS - resistência à tensão diametral	89
Figura 60 – Comportamento geral da quebra dos corpos de prova estudados quando submetidos ao ensaio de resistência à fratura pela aplicação de tensão diametral. Verifica-se que quando a força é aplicada no material (a) o corpo se quebra do centro para conforme digrama (b) e foto do corpo fraturado (c)	90
Figura 61 – ANOVA (a) e análise de Turkey (b) para amostras de Canforoquinona (EDB 1%) para o ensaio mecânico de resistência à fratura pela aplicação de tensão diametral.....	92

Figura 62 - ANOVA (a) e análise de Turkey (b) para amostras de Canforoquinona (EDB 1%) para o ensaio mecânico de resistência à fratura por compressão.	92
Figura 63 - ANOVA (a) e análise de Turkey (b) para amostras de Irgacure® 819 para o ensaio mecânico de resistência à fratura pela aplicação de tensão diametral.	93
Figura 64- ANOVA (a) e análise de Turkey(b) para amostras de Irgacure® 819 para o ensaio mecânico de resistência à fratura por compressão.....	94
Figura 65 - ANOVA (a) e análise de Turkey(b) para amostras de PPD para o ensaio mecânico de resistência à fratura pela aplicação de tensão diametral.	94
Figura 66 - ANOVA (a) e análise de Turkey(b) para amostras de PPD para o ensaio mecânico de resistência à fratura por compressão.	95
Figura 67 – Comparação entre diferentes fotoiniciadores via ANOVA para o teste de resistência à fratura (a) por compressão e (b) pela aplicação de tensão diametral.....	95
Figura 68 – Box Plot dos resultados de dureza Barcol obtidos para amostras: EDB1% + canforoquinona em diferentes concentrações e Irgacure® em diferentes concentrações.	97
Figura 69 – Resultados Dureza Barcol para PPD.....	98
Figura 70 – Box Plot dos resultados obtidos para os parâmetros de cor (CIELab) para amostras com diferentes concentrações do fotoiniciador canforoquinona (com EDB 1%) e fotoiniciador Irgacure® 819.....	100
Figura 71 – Resultados de Cor para o parâmetro L (CIELab) para diferentes concentrações dos fotoiniciadores canforoquinona (com coiniador EDB 1% em massa) e Irgacure® 819.	100
Figura 72 - Resultados de Cor para o parâmetro a* (CIELab) para diferentes concentrações dos fotoiniciadores canforoquinona (com coiniador EDB 1% em massa) e Irgacure® 819.	101
Figura 73 - Resultados de Cor para o parâmetro b* (CIELab) para diferentes concentrações dos fotoiniciadores canforoquinona (com coiniador EDB 1% em massa) e Irgacure® 819.	101
Figura 74 - Resultados de Cor para (CIELab) para diferentes concentrações do fotoiniciador PPD com tempo de irradiação de 80 segundos.	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Evolução da População Brasileira Segundo Censos dos Anos de 2000 e 2010.	22
Tabela 2 – Diferenças de cor em função do parâmetro ΔE	33
Tabela 3 – Lista de materiais utilizados no presente trabalho	60
Tabela 4 – Valores dos parâmetros CIELab obtidos para amostras de canforoquinona em diferentes concentrações.....	103
Tabela 5 – Valores calculados de ΔE entre amostras de diferentes concentrações do mesmo fotoiniciador canforoquinona.	103
Tabela 6 - Valores dos parâmetros CIELab obtidos para amostras de Irgacure [®] 819 em diferentes concentrações.....	104
Tabela 7 - Valores calculados de ΔE entre amostras de diferentes concentrações do mesmo fotoiniciador Irgacure [®] 819.	104
Tabela 8 – Tabela com valores ΔE obtidos comparando as amostras com os fotoiniciadores Irgacure [®] 819 e Canforoquinona (EDB1%) em diferentes concentrações.....	105
Tabela 9 - Valores dos parâmetros CIELab obtidos para amostras de PPD em diferentes concentrações.....	106
Tabela 10 - Valores calculados de ΔE entre amostras de diferentes concentrações do mesmo fotoiniciador PPD.	107

SUMÁRIO

1	JUSTIFICATIVA E PROPOSIÇÃO	18
2	INTRODUÇÃO	19
2.1	Estado da Arte – O Estudo das Propriedades Mecânicas e Cor no Segmento de Materiais Dentários	19
2.2	A Odontologia no Cenário Nacional.....	21
2.3	Evolução dos Materiais Odontológicos para Restauração Dental	23
2.4	Resinas Dentais Fotopolimerizáveis	25
2.5	A Luz como Fonte de Energia e a Percepção pelo Olho Humano	29
2.5.1	Método CIELab para Caracterização de Cor	32
2.6	A Fotoquímica como Base para Materiais Dentários	33
2.7	Fotoiniciadores.....	35
2.7.1	Irgacure® 819	36
2.7.2	Canforoquinona	38
1.6.2.1	Etil-4-dimetilaminobenzoato (EDB)	40
2.7.3	1-Fenil-1,2-Propanodiona (PPD)	41
2.8	Grau de Conversão e Parâmetros Cinéticos de Polimerização de Resinas.....	42
2.9	A Influência do Oxigênio na Geração de Radicais	47
2.10	Fontes de Luz – Fotoativadores	48
2.11	Introdução à Anatomia do Dente	48
2.12	Caracterização de Resinas Fotopolimerizáveis.....	50
2.12.1	Análises Mecânicas	52
2.12.2	Teste de Cor (CIELab)	57

2.12.3 Análise do Grau de Conversão.....	58
3 MATERIAIS UTILIZADOS.....	60
4 METODOLOGIA.....	61
3.1 Preparação de Amostras.....	61
3.1.1 Resina Base	61
3.1.2 Amostras de Resinas com Fotoiniciadores	61
3.2 Espectros de Absorção.....	62
3.3 Espectro de Irradiação da Fonte.....	62
3.4 Análises de Propriedades Mecânicas	64
3.4.1 Metodologia para Análise de Resistência à Compressão e à Tensão Diametral.....	64
3.4.2 Metodologia para Análise de Dureza	66
3.5 Análise de Cor	67
3.5.1 Preparação de Amostras e Metodologia para Análises de Cor	67
3.6 Metodologia para Análises dos Graus de Conversão	68
3.6.1 Metodologia para Análise dos Graus de Conversão Via FTIR.....	68
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
5.1 Preparação do Adesivo Dental.....	70
5.2 Espectros de Absorção das Amostras Preparadas.....	74
5.3 Resultados dos Graus de Conversão	77
5.4 Espectro de Irradiação da Fonte e Densidade de Potência	80
5.5 Propriedades Mecânicas	84
5.5.1 Aspecto Geral dos Corpos de Prova.....	84
5.5.2. Controle da Geometria dos Corpos de Prova.....	85

5.5.3 Resistência à Fratura (Resistência à Compressão e Resistência à Tensão Diametral)	87
5.5.3 Dureza Barcol.....	96
5.6 Cor	99
6 CONCLUSÃO.....	108
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110

1 JUSTIFICATIVA E PROPOSIÇÃO

A odontologia é um ramo da ciência com particularidades desafiadoras e o acesso aos diversos serviços está diretamente ligado com o grau de desenvolvimento socioeconômico de um país. É interessante notar que o segmento de restaurações dentais está vinculado com a qualidade de vida da população já que esse tipo de intervenção odontológica constitui uma forma direta e eficaz de trabalhar não somente a saúde bucal, mas também a autoestima que está de alguma forma relacionada à qualidade do sorriso.

A área de restauração dental está, indubitavelmente, entre as áreas de maior demanda e relevância na odontologia e verifica-se que existe grande oportunidade para alavancar o entendimento de propriedades fundamentais das resinas compostas fotopolimerizáveis de ampla utilização nesse segmento.

Apesar das particularidades de cada resina dental, há semelhanças grandes na mistura de monômeros e fotoiniciadores que comumente são utilizados para dois fins que são i) atuar como veículo de dissolução dos demais compostos da formulação e ii) promover a fixação da resina nos dentes através da polimerização iniciada por luz. Assim, entender como as propriedades mecânicas e cor estão relacionadas com a concentração de fotoiniciadores na matriz polimérica (conhecida como resina base ou adesivo) é o ponto de referência para desenvolver produtos dentários mais eficazes que sejam capazes de tornar a restauração mais estética e duradoura sem que ocorram efeitos indesejados após a intervenção clínica como hipersensibilidade, cáries, entre outros.

A complexidade dos materiais dentários vem do fato de os dentes apresentarem características bastante singulares de forma que enquanto a parte externa em contato com a boca, o esmalte, constitui o tecido mais rígido do organismo humano (sendo constituído quase em sua totalidade de compostos inorgânicos) a parte interna, a polpa, é constituída por tecido conjuntivo mole ricamente vascularizado e innervado. Essas características únicas fazem com que o segmento dental seja bastante interdisciplinar margeando diferentes áreas do conhecimento.

A proposta do presente trabalho é prover uma revisão geral de conceitos importantes para o entendimento básico de resinas dentais fotopolimerizáveis e, também, agregar conhecimento através de análises experimentais em uma mistura particular de polímeros e monômeros de uso comum no cenário odontológico. Espera-se que o presente trabalho contribua para maior assertividade na aplicação e desenvolvimento de materiais dentários.

2 INTRODUÇÃO

2.1 Estado da Arte – O Estudo das Propriedades Mecânicas e Cor no Segmento de Materiais Dentários

A ciência dos Materiais Dentários vem passando por constante evolução de forma a tornar as intervenções clínicas mais rápidas, menos suscetíveis a erros, indolores, possibilitando ainda, a obtenção de restaurações que sejam duráveis e esteticamente semelhantes às estruturas naturais da boca. No estágio atual de desenvolvimento, para garantir a estética e durabilidade da restauração dental, várias são as características estudadas em materiais dentários tais como solubilidade, resistência à infiltração, estabilidade química, estabilidade a variações de temperatura, compatibilidade com o tecido pulpar, rugosidade da superfície, cor, translucidez, tenacidade à fratura, resistência à fratura, resistência à fadiga entre outras propriedades.

Considerando que os dentes têm como função principal atuar na mastigação promovendo a quebra mecânica dos alimentos, é esperado que qualquer característica indesejada para manutenção da saúde bucal ao longo prazo culmine na quebra ou, de forma mais grave, na perda total do dente. Dessa forma, não é difícil perceber que as propriedades mecânicas e o aspecto visual dos dentes indicam diretamente como se encontra a saúde bucal do indivíduo. Assim, ao utilizar um material dentário como substituto de uma estrutura original, as propriedades mecânicas e estéticas estão entre as de maior relevância na escolha do material. Normalmente, são essas características que direcionam a escolha do material a ser utilizado pelo dentista.

Estudos que tomam por referência as propriedades mecânicas e a cor têm sido publicados na literatura a fim de caracterizar materiais existentes ou, de outra forma, para fornecer fundamentos científicos para o desenvolvimento e obtenção de novas formulações de materiais superiores. No entanto, vários são os fatores que podem impactar na cor e resistência mecânica das resinas.

Furuse et. al. (2011) verificaram que o grau de conversão, propriedades mecânicas de dureza, tensões de polimerização e, também, propriedades óticas variam de acordo com o fotoiniciador e agentes redutores utilizados para promoção da fotopolimerização. Nesse estudo diferentes amostras foram caracterizadas utilizando uma resina base BisGMA/TEGDMA

(75%/25% em massa) com 0,25% de canforoquinona junto a várias aminas como coiniciadores e, ainda, utilizando fonte de luz halógena para promoção da polimerização.

Oliveira et. al. (2015) verificaram o efeito de alguns fotoiniciadores e agentes redutores na eficiência de cura e na estabilidade de cor usando diferentes LED's para irradiação. Nesse estudo uma combinação de monômeros (BisGMA, BisEMA, UDMA, TEGDMA) com partículas de reforço à base de sílica foram utilizadas para formulação da resina base. Amostras foram preparadas a partir dos fotoiniciadores TPO, BAPO e canforoquinona sendo a canforoquinona utilizada com coiniciadores selecionados. Entre outras características, pode-se verificar nos estudos realizados que compostos com canforoquinona e aminas aromáticas se tornaram mais amarelas em relação a resinas contendo apenas óxidos fosfínicos como iniciador.

Randolph et. al. (2014) a partir de resinas experimentais analisaram o efeito da fotopolimerização rápida no grau de conversão e encolhimento do material a fim de relacionar com a dureza e o módulo de rigidez obtidos. Verificaram que a fonte de luz e metodologia de aplicação apresentam influência significativa nas propriedades mecânicas de dureza e módulo de rigidez.

Ilie et. al. (2013) ratificaram que propriedades mecânicas podem variar significativamente quando em situação de intervenção clínica as quais se afastam das condições ideais de polimerização. Vale mencionar, por exemplo, que o ambiente bucal apresenta condições de umidade, pH, temperatura entre outros fatores externos como o preparo do material pelo dentista que podem interferir no desempenho do material.

Tauböck et al. (2015) verificaram o efeito do pré-aquecimento na conversão e propriedades mecânicas de um segmento de resinas dentais de alto incremento e viscosidade disponíveis comercialmente com a denominação "bulk-fill". Chegaram ao interessante resultado que o pré-aquecimento pode reduzir o encolhimento gerado pela polimerização sem afetar o grau de conversão nas condições e sistemas estudados. Dessa forma, faz-se importante controlar a temperatura na qual análises experimentais são realizadas conforme se encontra descrito na metodologia do presente trabalho.

Leprince et. al. (2014) e Zorzin et. al. (2015) compararam mecanicamente a classe de resinas comerciais bulk-fill de alto incremento (cuja camada de incremento indicada é de 4mm) com resinas convencionais (incremento de até 2mm) verificando que o aumento da profundidade das camadas pode ocasionar perda de propriedade mecânica e preocupações

quanto a estabilidade a longo prazo. Porém, dependendo das condições de aplicação, resinas bulk-fill podem atingir resultados iguais ou melhores às resinas convencionais pois facilitam a aplicação e apresentam potencial para obtenção de restaurações satisfatórias que se assemelham a estrutura original do dente. Analisando materiais similares disponíveis no mercado, Li et. al. (2015) confirmaram que altos graus de conversão e, também, graus de conversão baixos podem ser obtidos para resinas compostas e estão relacionados não somente com os materiais utilizados na formulação, mas também com a fonte de luz e, ainda, com a distância entre a fonte de luz e a resina durante a fotoativação. Portanto, além da formulação, é fundamental a quantidade de energia irradiada que atinge efetivamente a amostra.

Silami et. al. (2013) analisaram a estabilidade da cor de uma resina base experimental. Estudos de estabilidade em testes acelerados foram realizados em sistemas contendo uma mistura base de monômetros, cargas de reforço e fotoiniciadores de forma a fomentar o uso de fotoiniciadores alternativos a canforoquinona para evitar o amarelamento das resinas comerciais (especialmente as de cores mais claras).

A partir do acompanhamento de propriedades mecânicas, Ástvaldsdóttir et. al. (2015) buscaram verificar a longevidade de restaurações realizadas com resinas para dentes posteriores em adultos. Verificaram estatisticamente que quando o acompanhamento periódico pelo dentista é realizado, restaurações bem-sucedidas podem suportar períodos superiores a 10 anos sem necessidade de nova intervenção.

Pode-se verificar que, para sustentar o crescimento do segmento odontológico e o sucesso nas intervenções clínicas, o entendimento das propriedades mecânicas e cor é o ponto de partida para obtenção de materiais de tecnologia mais avançada. No entanto, vários são os fatores que impactam na cor e propriedade mecânica de forma que é fundamental expandir o conhecimento nessa área. Em especial, faz-se importante analisar diferentes condições de estudo entre elas o efeito da concentração de fotoiniciadores em um adesivo dental conforme se propõe o presente estudo.

2.2 A Odontologia no Cenário Nacional

A procura por tratamentos dentários nos países em desenvolvimento vem crescendo significativamente devido a diferentes fatores entre os quais está a educação preventiva, o

aumento de poder aquisitivo pelas classes de menor renda, maior facilidade de acesso a tratamentos odontológicos, programas de incentivo, aumento do número de profissionais capacitados, entre outros.

No Brasil, o crescimento do setor odontológico vem acontecendo de forma expressiva e pode ser percebido, por exemplo, pelo aumento do número de cursos de graduação em odontologia ou através da quantidade de profissionais formados no país.

É interessante perceber que, conforme dados do IBGE (tabela 1) e do Instituto de Medicina Social da Universidade Estadual do Rio de Janeiro (figura 1), no período entre os anos 2000 e 2010 houve um crescimento no número de cursos de formação profissional em odontologia de 49,6% enquanto que o aumento da população foi de 12,3%.

Tabela 1 – Evolução da População Brasileira Segundo Censos dos Anos de 2000 e 2010.

População em 2000	População em 2010	Crescimento População (%)
169.799.710	190.755.799	12,3

Fonte: IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

Figura 1 – Evolução do número de cursos de graduação em Odontologia entre os anos 2000 e 2010

Fonte: Estação de Trabalho Instituto de Medicina Social/UERJ

Conforme Morita *et al.* (2010, p.11), ao final da primeira década do século XXI, estimava-se que no Brasil estivessem aproximadamente 20% dos dentistas do mundo somando o número expressivo de aproximadamente 220.000 profissionais registrados em atividade. Em

março 2015, o Conselho Federal de Odontologia (CFO) anunciou através de publicação da 4ª. Edição do periódico “Odontologia em Revista” que a quantidade de dentistas registrados no país ultrapassa 426.117 profissionais.

Considerando que a população brasileira aumentou cerca de 7% no período entre 2010 e 2015 (de 190.755.799 para 204.492.986¹), o número se torna ainda mais expressivo ao notar que no Brasil existe ao menos um dentista em atividade para cada 930 habitantes. Para comparação, nos Estados Unidos (país referência em qualidade e número de tratamentos odontológicos) estima-se que o número de dentistas em atividade seja da ordem de 190.000² para atender a população de aproximadamente 325 127.000³ de forma que, fazendo o mesmo cálculo anterior, existe um profissional em atividade para cada 1700 habitantes. Pela comparação, é possível entender que no Brasil o segmento de odontologia tem grande potencial dado o número de profissionais atuantes na área e a crescente demanda por tratamentos.

No cenário atual, produtos e soluções diversas encontram-se disponíveis no mercado através de ao menos 190 empresas⁴ que atuam no segmento odontológico nacional. Entre as atividades de maior demanda estão àquelas relacionadas à estética, em especial restaurações diretas tais como clareamento, polimento, acabamento e, indubitavelmente, o procedimento de restauração para recuperação e manutenção da saúde bucal figura entre os procedimentos mais difundidos entre os dentistas.

2.3 Evolução dos Materiais Odontológicos para Restauração Dental

Silvia, R. H. A e Sales-Peres (2007); Carvalho, C. L. (2006); Saliba, N. A et. al. (2009); Pereira, W. (2012) entre outros autores e fontes de pesquisa concordam que no Brasil a evolução da odontologia ocorreu de forma acentuada principalmente a partir da segunda metade do século XIX após a regulamentação e criação de cursos de formação profissional de dentistas.

¹ Número extraído do IBGE em <http://www.ibge.gov.br/apps/populacao/projecao/> no qual se encontra disponível online a projeção da população do Brasil e das Unidades da federação. Acesso em: 7 Set. 2015.

² Número baseado em estudo da ADA (American Dental Association) publicado em 2011. Se encontra disponível online em http://www.ada.org/~media/ADA/Science%20and%20Research/HPI/Files/09_dod.ashx . Acesso em: 4 Ago. 2015.

³ Número extraído do site populationpyramid no qual se encontra consolidado a evolução da população por país. Se encontra disponível online em <http://populationpyramid.net/pt/estados-unidos/2015/> . Acesso em: 4 Ago. 2015.

⁴ Número extraído do site oficial do 34º Congresso Internacional de Odontologia de São Paulo (CIOSP) em <<http://www.ciosp.com.br/expositores.php>>. Acesso em: 7 Jul. 2015.

Vale ressaltar, que a profissionalização no exercício da odontologia permitiu uma importante mudança de conceito que consistiu em evitar a extração de dentes sempre que possível para priorizar a preservação de tecidos sadios ou parte desses.

Foi a partir da priorização da restauração dental e, em paralelo, do avanço no entendimento da ciência dos materiais para processamento fabril que ocorreu evolução significativa no desenvolvimento de materiais aplicados à restauração dental.

Entre diversos materiais amplamente utilizados no século XX para procedimentos de restauração citam-se aqui o amálgama (liga metálica de baixa fixação no dente e baixa biocompatibilidade), os cimentos odontológicos (materiais de melhor aderência em relação ao amálgama porém de baixa reprodutibilidade e repetibilidade devido à dificuldade na mistura manual dos diferentes compostos), as resinas dentais compostas que ao combinar materiais cerâmicos com materiais poliméricos foram os precursores das resinas compostas fotopolimerizáveis de ampla utilização no cenário atual.

A partir de Callister Jr. (2011), pode-se interpretar que materiais compósitos são formados por uma mistura de dois ou mais materiais que são diferentes em forma e composição química como, por exemplo, a mistura entre metais, polímeros e cerâmicas. Compósitos são, portanto, materiais multifásicos que exibem uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que os constituem ou, de outra forma, a partir da mistura de diferentes classes de materiais é possível trabalhar propriedades mecânicas, peso, densidade, estabilidade à temperatura, resistência à corrosão entre outras propriedades. Em um material compósito busca-se a obtenção de um composto com propriedades intermediárias entre os componentes originais, mas que possa ser empregado com aspecto superior aos materiais existentes para uma determinada aplicação.

No contexto odontológico, materiais compósitos oferecem a oportunidade de combinar características importantes para o paciente, o dentista e o fabricante. Em especial, a introdução de fotoiniciadores na formulação de resinas compostas possibilitaram o desenvolvimento de materiais de aplicação direta e simples, de fabricação lucrativa devido à significativa demanda desses materiais com alta especificidade e consequentemente alto valor agregado e, por fim, materiais cuja intervenção clínica permite a obtenção de restaurações que se assemelham aos dentes em alguns aspectos fundamentais como por exemplo estabilidade à variações de temperatura, rugosidade da superfície, insolubilidade em água, cor, resistência mecânica, compatibilidade com o tecido pulpar entre outras características desejável para o paciente.

Devido à lucratividade para os fabricantes apesar do investimento significativo, à facilidade de aplicação e o preço acessível pelo dentista e, principalmente, às propriedades do material restaurador obtido após intervenção clínica, as resinas fotopolimerizáveis estão entre os materiais odontológicos mais amplamente conhecidos e utilizados na restauração dental.

2.4 Resinas Dentais Fotopolimerizáveis

Resinas dentais são utilizadas em uma variedade de aplicações odontológicas entre as quais estão o uso em restaurações de cavidades, selantes de fósulas e fissuras, cimentação de peças protéticas, como material provisório, para colagem de braquetes ortodônticos, entre outros. As resinas dentais são classificadas de forma geral como resinas compostas por ser em sua essência um compósito que contém uma matriz polimérica (geralmente a base de dimetacrilatos), cargas de reforço inorgânicas (geralmente a base de quartzo ou silicatos), um agente para promover a ligação entre a carga de reforço e a matriz polimérica (geralmente derivados de silano) e outros químicos para promover e controlar a reação de polimerização (FERRANCE, 2011, p. 29-38).

No mercado brasileiro entre as empresas mais representativas em qualidade e diversidade de produtos que atuam no segmento de resinas compostas fotopolimerizáveis estão a FGM, 3M, Heraeus Kulzer, Kerr, Coltene, Ivoclar Vivadent, Ultradent, Dentsply. A partir da composição das resinas dentais divulgadas por esses fabricantes⁵, pode-se confirmar que não se observam grandes variações na mistura de monômeros que compõem a matriz polimérica das resinas dentais. As diferenças entre as formulações se devem às concentrações e características das cargas de reforço mecânico, à escolha dos fotoiniciadores utilizados para promover a reação de polimerização e, também, alguns químicos para controlar efeitos indesejados tais como degradação pela radiação ultravioleta, perda de propriedades mecânicas e alterações de cor.

É interessante perceber que para tornar as resinas semelhantes às cores dos dentes, diferentes pigmentos são utilizados e uma diversidade de cores se encontra disponível no

⁵ Conforme legislação brasileira vigente os dados de materiais usados na formulação de resinas dentais podem ser verificados através da Ficha de Informação de Segurança de Produtos Químicos de cada resina dental os quais devem ser disponibilizados eletronicamente por cada fabricante. Ainda, é possível verificar a função dos principais compostos através de diferentes bases de patentes.

mercado. Conforme descrito no trabalho de Phillips traduzido por ANUSAVICE, K. J. et. al. (2013), na prática odontológica normalmente a escolha de cores é feita seguindo como referência a escala VITA (empresa que se tornou referência para determinação e reprodução de cores dentais). Uma das escalas de ampla utilização é a escala Vitapan Clássica em que as cores estão organizadas de acordo com duas características sendo i) o matiz (cor primária sem efeito de saturação e luminosidade) que varia de A a D (A = marrom – avermelhado; B = amarelo – avermelhado; C = cinza e D = cinza – avermelhado) e ii) uma escala numérica que varia de 1 (mais claro) até 4 (mais escuro).

Figura 2- Escala Vitapan Classical organizada das cores mais claras (B1) para mais escuras(C4)

Fonte: Manual KTRDental para escolha de cor. Disponível em <<http://www.ktrdental.com/test%20Lab.htm>> . Acesso em: 7 Jul. 2015.

De forma geral, materiais utilizados em restaurações dentais devem ser semelhantes à cor do dente, duráveis e fortes; devem aderir à estrutura do dente e não devem requerer etapas anteriores de preparação. Portanto, o material ideal deve ser altamente estético, de aplicação direta e simples (RUEGGEBERG, 2002, p. 364-379)

No segmento de resinas dentais compostas assim como outros materiais compósitos, as propriedades mecânicas estão diretamente ligadas às características físico-químicas da carga de reforço e, em geral, aumentam de acordo com a quantidade de carga presente (ALSHARIF, 2014, p. 430-435). Diferentes propriedades mecânicas como o módulo de elasticidade, coeficiente de expansão térmica, absorção de água e resistência à compressão estão relacionados às cargas de reforço inorgânicas que normalmente são denominadas pelos profissionais do meio apenas como “fillers”. Dessa forma, quando fillers são combinados com

compostos poliméricos, propriedades mecânicas, ópticas e físicas semelhantes aos dentes podem ser obtidas.

A presença das cargas de reforço nas formulações de resinas compostas é fundamental para se obter resinas com alto desempenho mecânico, porém a escolha da carga de reforço tem como ponto de partida o conhecimento das características da resina base. A evolução do segmento de resinas na odontologia está relacionada não somente às características da carga de reforço, mas principalmente com a mistura de monômeros que compõe a resina base e com a capacidade de dissolução das cargas de reforço nessa matriz polimérica.

A resina base utilizada em materiais dentários restauradores é formada por um conjunto de diferentes monômeros cuja principal função é atuar na fixação no dente através da polimerização. Por esse motivo a resina base também é denominada adesivo dental. Ao ser constituído por uma mistura de macromoléculas com grupos metacrilatos em suas extremidades, o adesivo dental é capaz de formar uma rede tridimensional através de reação de polimerização e, dessa forma, capaz de promover a união da resina dental a estrutura danificada do dente a qual deve passar por preparação prévia da superfície. O adesivo dental, portanto, contribui significativamente na rigidez e dureza da resina dental obtida após a etapa de polimerização.

De forma secundária à adesão, mas não menos importante, o adesivo ou resina base deve atuar como veículo de dissolução dos demais materiais presentes em resinas dentárias tais como os iniciadores de polimerização, os pigmentos e as partículas inorgânicas que normalmente são utilizadas na fase sólida como particulados finos (pós).

Para a maioria dos materiais presentes no mercado, a matriz polimérica do adesivo dental é constituída de ao menos dois monômeros di-metacrilatos: o BisGMA (Dimetacrilato de glicidila bisfenol A) e o TEGDMA (Tetraetilenoglicol dimetacrilato)⁶.

⁶ Nomenclatura BisGMA e TEGDMA conforme sugerido por PHILLIPS Materiais Dentários/ ANUSAVICE; K. J.; SHEN, C.; RAWLS, H. R.; tradução BRAGA, R.; PFEIFER, C. S.; Tradução de: Phillips Science of Dental Materials, 12ª ed., Rio de Janeiro, Elsevier, 2013.

Figura 3- Estrutura molecular do (a) BisGMA (Dimetacrilato de glicidila bisfenol A) e (b) TEGDMA (tetraetilenoglicol dimetacrilato)

A análise comparativa das estruturas permite inferir o fato de o BisGMA apresentar maior peso molecular, maior viscosidade, menor contração de polimerização e menor grau de conversão em relação ao TEGDMA pois, comparando as estruturas apresentadas na figura 3, é possível perceber os seguintes aspectos:

- i) O BisGMA apresenta uma cadeia polimérica maior o que justifica o maior peso molecular e viscosidade do material.
- ii) Ligações de hidrogênio são ligações secundárias fortes e acontecem em ambas estruturas devido à possibilidade de interação do átomo oxigênio com átomos hidrogênio de moléculas vizinhas o que confere menos mobilidade a cadeia polimérica. A presença de grupos hidroxila somente no BisGMA possibilita a formação de ligações de hidrogênio em maior quantidade contribuindo para a maior viscosidade observada em relação ao TEGDMA.
- iii) O maior tamanho da cadeia, a maior quantidade de ramificações, a presença de fenilas e hidroxilas tornam o BisGMA mais reativo e, conseqüentemente, mais efetivo na iniciação de polimerização em relação ao TEGDMA. No entanto, as mesmas ramificações, grupos fenilas e hidroxilas dificultam a mobilidade do BisGMA em relação ao TEGDMA e, à medida que a reação de polimerização acontece, a baixa difusão do BisGMA dificulta a etapa de propagação da reação

e faz com que graus de conversão baixos sejam obtidos. A adição do TEGDMA, portanto, junto ao BisGMA proporciona um balanço mais efetivo entre as etapas de iniciação e propagação da polimerização de forma que graus de conversão maiores são obtidos o que, conseqüentemente, faz com que propriedades mecânicas superiores (entre outras propriedades relevantes no contexto odontológico) sejam atingidas. (LOVELL, 1999, p. 3913 – 3921)

O BisGMA apresenta características importantes para restaurações dentais (em especial a baixa contração) porém a alta viscosidade dificulta a incorporação de cargas de reforço mecânico. Também, um efeito indesejado que consiste na presença de monômeros após a polimerização ocorre devido ao baixo grau de conversão o que gera reações adversas no tecido pulpar a longo prazo. Dado esses fatores, o BisGMA é utilizado em conjunto com outros monômeros sendo o TEGDMA o mais comumente empregado.

Na odontologia verifica-se um avanço significativo no entendimento da aplicação e das características físico-químicas dos monômeros e demais materiais que compõem a formulação das resinas dentais. O apelo estético é o fator que coordena o uso e desenvolvimento de materiais dentários restauradores. Assim, anterior ao estudo da química das resinas fotopolimerizáveis e do papel dos fotoiniciadores no processo polimerização é fundamental o entendimento de conceitos básicos da luz e da interpretação dos estímulos luminosos pelo olho humano.

2.5 A Luz como Fonte de Energia e a Percepção pelo Olho Humano

O entendimento da luz como fonte de energia e radiação eletromagnética passa por importantes nomes da ciência entre eles Isaac Newton que realizou os primeiros estudos documentados a partir da decomposição da luz solar através de um prisma; James Clerk Maxwell que comprovou que a luz pode ser descrita pela oscilação de um campo magnético e outro elétrico perpendiculares entre si em relação à direção de propagação; Albert Einstein e Max Planck que fundamentaram a dualidade onda-matéria para explicar a teoria corpuscular da luz entre vários outros cientistas de bastante relevância.

No estágio atual do conhecimento, a radiação eletromagnética é interpretada como uma fonte de energia que apresenta em sua essência um comportamento dual atuando como onda

(onda essa formada pela oscilação de campos elétricos e magnéticos) e matéria ao mesmo tempo. Tal conclusão foi obtida a partir de experimentos anteriormente os quais possibilitaram verificar que a luz é capaz de sofrer por exemplo refração e reflexão (propriedades características de ondas) e, ao mesmo tempo, atuar como partícula uma vez que foi verificado que quando a luz atinge uma superfície ocorre a emissão de elétrons o que só é possível desde que existam partículas com quantidades discretas de energia (fótons). Mais recentemente, o trabalho de Piazza et. al. (2015) publicado em informativo da revista Nature ratifica o comportamento dual onda-partícula da radiação eletromagnética uma vez que os pesquisadores afirmam que foi possível observar de forma simultânea em um mesmo experimento a quantização de energia (característica de partículas) e padrões de interferência (característico de onda).

A palavra “luz” normalmente é utilizada como termo geral para a região visível do espectro de onda eletromagnética. A figura 4 apresenta o espectro eletromagnético dentro da qual, em particular, se encontra a região do visível.

Figura 4 – Espectro Eletromagnético-

Fonte: Adaptado do espectro eletromagnético publicado pela Sociedade Brasileira de Física na revista *πon*. Disponível em <<http://www.sbfisica.org.br/v1/novopion/index.php/publicacoes/imagens/130-espectro-eletromagnetico>> . Acesso em: 14 Jul. 2015.

O olho é o órgão responsável pela visão. Em especial, o olho humano é uma estrutura bastante complexa com pequenas variações entre pessoas o que pode ocasionar diferentes percepções de cor para um mesmo estímulo sensorial.

A retina é a parte do olho responsável pela formação de imagens. De forma bastante particular, os bastonetes e os cones são células muito específicas presentes na retina as quais são capazes de converter a energia luminosa em estímulos nervosos que são encaminhados para

o cérebro. Os bastonetes são responsáveis pela detecção de cores de penumbra e da visão periférica, ou de outra forma, detectam o branco, o preto e o cinza não distinguindo as demais cores. Já os cones são diferenciados em três tipos: i) os que absorvem luz vermelha, ii) verde e iii) azul. É a partir dessas três cores que o cérebro é capaz de formar qualquer outra cor do espectro do visível. O entendimento desse sistema tricromático conhecido como RGB (do inglês Red = vermelho, Green = verde, Blue = azul) tem sido utilizado como base para criação de instrumentos para interpretação de cor. (MARTINS, 2015, p. 1508–1534)

Figura 5 – Anatomia do olho humano

Fonte: Adaptado de “Luz Tecnologia e Arte” disponível em <<http://luztecnologiaearte.weebly.com/luz-e-fisiologia-da-visatildeo.html>>. Acesso em: 14 Jul. 2015.

Abaixo está apresentado o espectro de absorção típico para os bastonetes e cones do olho humano.

Figura 6 – Espectro qualitativo da absorção de (a) bastonetes e (b) cones do olho humano.

(a)

(b)

Fonte: Adaptado de Spectral Selectivity by Ed Scott and Hollis Bewley disponível em <<http://photo.net/learn/optics/edscott/vis00010.htm>> . Acesso em: 14 Jul. 2015.

2.5.1 Método CIELab para Caracterização de Cor

A metodologia CIELab foi desenvolvida pela Comissão Internacional de Iluminação (CIE) e está fundamentada em um modelo colorimétrico que considera a combinação de diferentes fatores que são i) o espectro de refletância da luz incidente do equipamento de leitura,) espectro de absorção típico dos cones do olho humano (item b da figura 6) e, por fim, iii) o espectro obtido a partir de modelo matemático o qual está fundamentado em estudos estatísticos realizados pela CIE em observadores padrão os quais estão especificados em detalhes na ISO 11664-1:2007(E)/CIE S 014-1/E:2006).

Através da metodologia CIELab a cor é localizada por três parâmetros numéricos sendo **L**, a luminância, expressa em porcentagem (de 0 para o preto a 100 para o branco), **a*** e **b*** duas faixas de cor que vão respectivamente do verde ao vermelho e do azul ao amarelo com valores que se encontram na faixa de -120 a +120.

Figura 7 – Diagrama representativo do Modelo CIELab 1976 utilizado como metodologia de referência do equipamento XRite i7 o qual foi utilizado no presente trabalho.

Fonte: Extraído de Mokrzycki, W. S., Talol M., Machine Graphics and Vision, 2011, v. 20, p. 383-411

Ao considerar diferentes espectros e as variações entre diferentes observadores o método permite descrever, com alto grau de confiança, o conjunto das cores visíveis

independentemente de qualquer tecnologia gráfica, ou de outra forma, garante que uma cor será percebida da mesma forma por qualquer observador ou equipamento. É interessante perceber que o efeito da concentração de fotoiniciadores pode ser analisado considerando cada parâmetro, L^* , a^* e b^* , separadamente (cada eixo da figura 7) ou de forma conjunta considerando o parâmetro ΔE . O parâmetro ΔE é obtido através da equação abaixo em que Δ representa a diferença entre o maior e menor valor obtido para cada parâmetro.

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (\text{Equação 1})$$

Segundo Mokrzycki, W. S. e Talol M. (2011) existem diferentes fórmulas para o cálculo de ΔE mas essa equação, em especial, permite obter uma relação de forma rápida e simples através da distância Euclidiana entre dois pontos do espaço $L^* a^* b^*$ conforme representação da figura 7. Ainda, através de estudos estatísticos Mokrzycki, W. S. e Talol M. (2011) verificaram que para um observador padrão a percepção de cor pode ser colocada em faixas relacionadas com a magnitude de ΔE conforme tabela abaixo.

Tabela 2 – Diferenças de cor em função do parâmetro ΔE

Valor ΔE	Percepção do Observador
$0 < \Delta E < 1$	O observador não percebe diferença
$1 < \Delta E < 2$	Somente observadores experientes percebem alteração na tonalidade da cor
$2 < \Delta E < 3,5$	Todos os observadores percebem alteração na tonalidade da cor
$3,5 < \Delta E < 5$	Existe uma diferença nítida entre cores
$5 < \Delta E$	Observador percebe duas cores distintas

Fonte: Mokrzycki, W. S., Talol M., Machine Graphics and Vision, 2011, v. 20, p. 383-411

2.6 A Fotoquímica como Base para Materiais Dentários

A evolução no entendimento da luz como energia permitiu sustentar o avanço da fotoquímica, ciência na qual se encontra inserida os conceitos de fotoiniciação e fotopolimerização de grande relevância no contexto odontológico.

A partir de Kagan (1993) e Wardle (2009) a fotoquímica pode ser entendida de forma simplificada como a ciência que estuda reações químicas que são resultados de interações entre a matéria e uma fonte de luz. É perfeitamente possível que a luz seja absorvida sem que qualquer fenômeno químico ou mesmo físico seja observado, porém, a fotoquímica preza o estudo de reações que são desencadeadas por espécies químicas que são sensíveis a faixas de comprimentos de onda da radiação eletromagnética. As espécies químicas em questão são denominadas cromóforos.

Os cromóforos são moléculas ou grupos moleculares capazes de interagir e absorver energia luminosa. Quando a radiação eletromagnética encontra um cromóforo apropriado, elétrons do cromóforo são elevados a um estado excitado de maior energia o qual pode interagir com outras moléculas presentes no meio, promovendo o início de reações químicas de curto ou longo alcance. A efetividade dos cromóforos para iniciação de reações está relacionada com a probabilidade de interação entre as espécies excitadas e as moléculas do meio. Para materiais dentários, os fotoiniciadores são os componentes contendo grupos cromóforos os quais interagem com os monômeros diacrilatos (presentes na matriz polimérica) promovendo, portanto, a iniciação da polimerização. Quanto mais estabilizado estiver o grupo cromóforo proveniente do fotoiniciador após a excitação pela luz, maior será o tempo de vida da espécie reativa, maior a probabilidade de interação com moléculas do meio (monômeros) e, em consequência, maior é a efetividade da espécie excitada como iniciador da reação de polimerização.

O tempo de vida das espécies reativas dependem da desativação dos estados excitados. Baseado no diagrama de Jablonski (figura 8) e conforme resumido por Correa (2003, p.30), a desativação dos estados excitados ocorre por liberação de calor (conversão interna $S_1 \rightarrow S_0$), por cruzamento entre sistemas ($S_1 \rightarrow T_1$ ou $T_1 \rightarrow S_0$) ou por meio de emissão de radiação luminosa.

Figura 8- Diagrama de Jablonski simplificado em que S0 = estado fundamental de energia; S1 = estado singleto excitado; T1 = estado tripleto. A configuração eletrônica dos spins dos elétrons estão representados por setas dentro de caixas em que * denota um orbital antiligante.

Fonte: Adaptado de Correa 2003.

Conforme sugere o diagrama, a transferência de energia e promoção de elétrons entre diferentes níveis energéticos se dá de forma discreta (quantizada) e assim somente radiações com comprimentos de onda específicos são capazes de excitar os cromóforos gerando espécies reativas capazes de desencadear reações.

No contexto odontológico a fonte de energia luminosa é o fotoativador e, conforme mencionado anteriormente, os cromóforos são provenientes do fotoiniciador. Percebe-se, portanto, que a sobreposição entre o comprimento de onda da luz irradiada pelo fotoativador com a região de absorção do fotoiniciador é uma condição necessária para a iniciação da polimerização dos monômeros presentes no meio. Pode-se perceber, portanto, que o conhecimento do espectro de absorção e características do fotoiniciador assim como o espectro de irradiação da fonte são de relevante importância.

2.7 Fotoiniciadores

As resinas compostas fotopolimerizáveis contêm em sua formulação, além de uma combinação de fillers e monômeros, um ou mais fotoiniciadores para promoção das reações de polimerização.

Os fotoiniciadores são compostos químicos, usualmente orgânicos, capazes de absorver radiação eletromagnética gerando espécies reativas (radicais livres, cátions radicais ou espécies iônicas) que iniciam a polimerização dos monômeros presentes na matriz polimérica. Os fotoiniciadores são classificados em dois tipos sendo: i) Tipo I que absorvem a luz e geram os radicais livres por fragmentação de sua molécula iniciando a polimerização em um processo unimolecular e ii) Tipo II aqueles que após a absorção de luz interagem com uma segunda substância que pode ser um aceptor ou doador de elétrons (denominada coiniciador) afim de se gerar os radicais (FOUASSIER, JEAN-PIERRE, 1995, p. 11 – 15 ; TERRIN, 2013, p.30).

Em geral, fotoiniciadores do tipo I tem absorção máxima na região UVA e o término da curva de absorção na faixa visível do espectro enquanto que os fotoiniciadores do tipo II podem apresentar absorção também na região do UVA porém a absorção na região do visível é maior em relação aos fotoiniciadores do tipo I.

Radiações com comprimento de onda iguais ou menores que a região do ultravioleta (exceto região do UVA) são classificadas como radiações ionizantes pois possuem energia suficiente para promover a ionização de átomos ou moléculas, entre as quais estão àquelas que constituem os tecidos humanos, desencadeando reações químicas. Sendo assim, no cenário odontológico existe uma considerável resistência a utilização de materiais dentários que requerem a utilização de fontes de radiação UV para promoção da polimerização. Pacientes e, em especial, dentistas podem sofrer danos permanentes à saúde quando expostos a radiação ionizante por longos períodos.

Uma evolução significativa no desenvolvimento de fotoiniciadores para aplicação dental vem acontecendo e a direção está na busca de fotoiniciadores capazes de promover altos graus de polimerização através da absorção de luz na região do visível. Entre os fotoiniciadores disponíveis até o momento, a canforoquinona, o Irgacure® 819 e a 1-fenil-1,2-propanodiona (PPD) estão entre os mais difundidos no mercado.

2.7.1 Irgacure® 819

Irgacure® é o nome comercial (marca registrada BASF) amplamente utilizado no meio industrial para diferentes materiais fotoiniciadores produzido pela empresa BASF. O Irgacure® 819, em especial é nome comercial para o Óxido bis-alkil fosfínico ou BAPO. Em condições

ambientes (temperatura de 25°C e pressão atmosférica absoluta de 1 atm) o Irgacure® 819 é um composto cristalino particulado (pó) muito levemente amarelado. A estrutura do BAPO e uma foto do material utilizado são apresentados abaixo.

Figura 9- Estrutura molecular do Óxido bis-alkil fosfínico (BAPO)

O Irgacure®819 apresenta um grupo central fosfonila (P=O) que possibilita a formação de radicais livres pela fotoclivagem capazes de iniciar o processo de fotopolimerização. Trata-se de um fotoiniciador do tipo I cuja máxima absorção ocorre na região do UVA em comprimento de onda próximo de 371nm, no entanto, é um tipo especial de Irgacure® pois também apresenta absorção significativa na região do visível. Em especial, apesar de a máxima absorção ocorrer na região UV, o Irgacure® 819 apresenta absorção considerável na região azul do espectro visível (com capacidade de absorção até comprimentos de onda próximos a 416nm) sendo assim um fotoiniciador com potencial para a aplicação odontológica.

Por ser um composto claro que não necessita da presença de coiniciador diferentemente da canforoquinona, o BAPO possibilita uma maior penetração da luz incidente de forma que o processo de polimerização ocorre mais facilmente em regiões com profundidade maior. (MEEREIS, 2014, p. 945-953).

Ao absorver energia luminosa o Irgacure® 819 é um fotoiniciador no qual diferentes radicais livres são gerados pela fragmentação de uma única molécula (reação característica de fotoiniciadores do tipo I). Abaixo está apresentada a série de reações envolvidas na geração de radicais livres.

Figura 10 – Geração de radicais a partir da absorção de energia luminosa pelo Irgacure® 819.

Vale citar que o Irgacure® (em especial o Irgacure® 819) erroneamente é considerado em alguns trabalhos como fotoiniciador potencialmente mais eficiente devido à possibilidade de formar quatro radicais livres. Conforme Neumann et. al. (2006, p. 576-584) e Kolczak (1996, p. 6477 – 6489, embora seja possível realizar a clivagem de ambas ligações C-P não há evidências da formação de birradicais com o átomo de fósforo centrado verificando na prática que um segundo par de radicais livres devem resultar de um processo sequencial envolvendo uma abstração, ou reação de transferência de cadeia. Desta forma, para o Irgacure® 819 existirá sempre no máximo dois radicais livres por fóton absorvido.

2.7.2 Canforoquinona

A canforoquinona é a denominação usualmente utilizada para a Biciclo[2.2.1]heptano-2,3-diona, 1,7,7-trimetila cuja estrutura molecular é apresentada na figura 11 junto com a foto do material utilizado no presente trabalho.

Figura 11 – Estrutura molecular da CQ e foto do material utilizado.

Conforme se observa a partir da estrutura, trata-se de uma α di-cetona que possui grupamento di-carbonílico conjugado. Na temperatura ambiente de 25°C e pressão absoluta de 1 atm é encontrada no estado sólido na forma de particulados cristalinos de cor amarela intensa.

Trata-se de um fotoiniciador tipo II que no qual se faz necessário a presença de um segundo composto denominado coiniciador (sendo as aminas os coiniciadores mais comumente utilizados). A interação entre canforoquinona e coiniciador é capaz de gerar radicais livres após absorver radiação eletromagnética no comprimento de onda visível próximo a 470nm.

De acordo com Neumman et al. (2005, 2006 e 2008), a absorção de energia faz com que a canforoquinona seja promovida a um estado de excitação tripleto capaz de interagir com uma amina (doador de elétrons) conforme descrito abaixo.

Figura 12 – Geração de radicais livres a partir da canforoquinona

Fonte: NEUMANN, M. G. et. al., **Dental Materials**, v. 22, p. 576-584, 2006.

É importante citar que dois radicais podem ser gerados a partir dos compostos iniciais. Vale ressaltar, porém, que conforme observado experimentalmente por Teshima et. al. (2003), apenas o α -radical derivado da amina é efetivo no processo de iniciação da polimerização devido à estabilidade do estado energético tripleto que confere tempo de vida consideravelmente maior em relação ao outro radical formado. Ainda, o radical proveniente da canforoquinona original é mais propenso a reagir com oxigênio presente no meio não sendo, portanto, efetivo na polimerização dos monômeros presentes na resina dental conforme será discutido na seção “2.9 A Influência do Oxigênio na Geração de Radicais” do presente trabalho.

Comparando a canforoquina com o Irgacure® 819, o primeiro apresenta algumas desvantagens como uma menor eficiência de polimerização, maior toxicidade e o amarelamento devido à necessidade de uma amina como coiniciador. Apesar desses fatores, a canforoquinona continua sendo o fotoiniciador mais difundido entre as resinas dentais uma vez que a absorção ocorre no comprimento de onda visível não necessitando que o dentista e pacientes sejam expostos a radiação ionizante capaz de desencadear fenômenos indesejados para a saúde bucal do paciente e para o profissional.

1.6.2.1 Etil-4-dimetilaminobenzoato (EDB)

A estrutura química do Etil-4-dimetilaminobenzoato está apresentada na figura 13 junto com uma foto do material utilizado. O EDB está entre as aminas amplamente utilizadas na indústria odontológica como coiniciador de polimerização. Em temperatura ambiente de 25°C e pressão de 1 atm é encontrado na forma de cristais. O EDB será utilizado como coiniciador no presente trabalho e uma foto do material é apresentada abaixo junto à estrutura molecular.

Figura 13 – Estrutura molecular do EDB e foto do material utilizado.

O EDB apresenta características importantes para um iniciador de aplicação no cenário odontológico tais como a efetividade na polimerização de metacrilatos e facilidade de acesso.

No que se refere à estrutura, o grupo amina em uma das extremidades da cadeia permite a formação de radicais livres sendo que o ciclo aromático possibilita a descentralização de carga conferindo um tempo de vida maior para o radical livre e o tornando efetivo para a iniciação da polimerização. Ainda, conforme estudos realizados por Mitambo e Loppnow (1996) o grupo éster permite que esse material seja solúvel em solventes em uma larga faixa de eletronegatividade. Em especial, os metacrilatos utilizados como adesivo (matriz polimérica) de resinas dentais podem ser utilizados como solvente do EDB.

Na indústria, o EDB é um material de fácil acesso e que não apresenta riscos significativos a saúde durante a manipulação o que torna esse material ainda mais interessante do ponto de vista comercial.

2.7.3 1-Fenil-1,2-Propanodiona (PPD)

A 1-fenil-1,2-propanodiona (PPD) é um fotoiniciador dual que pode atuar como tipo I ou tipo II quando na presença de amina. Estruturalmente é semelhante à canforoquinona por ser uma α -dicetona. Quando em temperatura de 25°C e pressão atmosférica se encontra como um líquido viscoso de coloração amarelada e odor característico.

Figura 14 – Estrutura molecular da 1-fenil-1,2-propanodiona (PPD) e foto do material utilizado.

A PPD apresenta absorção máxima na região do UVA e visível próximo a comprimentos de onda de 396nm. No caso da PPD, como as carbonilas não estão conjugadas, a difusão dos dois radicais livres dentro do meio é facilitada quando na presença de solvente mas, em contrapartida, quando em meio viscoso como os dimetacrilatos utilizados em resinas dentais, a difusão dos radicais livres pode ser dificultada provocando a união dos átomos de carbono restabelecendo a estrutura original (CORREA, 2003, p.46).

A PPD pode atuar como um fotoiniciador do tipo I ou como tipo II conforme esquema da figura 15.

Figura 15 – Geração de radicais a partir da absorção de energia luminosa pela 1-fenil-1,2-propanodiona (PPD) sem a presença de coiniciador (tipo I) e com a presença de coiniciador (tipo II)

Quando atua como fotoiniciador tipo I, a PPD apresenta potencial para que se obtenha uma polimerização sem amarelamento o que, em contrapartida, pode ou não ocorrer quando atua como tipo II na presença de uma amina (LEPRINCE, 2013, p.139-156).

Para evitar fenômenos indesejados o entendimento das propriedades fotoquímicas e fotofísicas dos materiais dentários são fundamentais. Vale ressaltar que, independentemente da quantidade de fotoiniciadores presente em uma resina composta, espera-se que ao final da reação de polimerização ainda exista uma pequena concentração de monômero não reagido o que está intimamente ligado ao grau de conversão e cinética da reação de polimerização.

2.8 Grau de Conversão e Parâmetros Cinéticos de Polimerização de Resinas

Conforme Leprince (2013, p. 139-156), o processo de fotopolimerização das resinas de dimetacrilatos se inicia através da presença de radicais livres que são capazes de abrir as duplas ligações dos grupos metacrilatos (C=C) gerando reações em cadeia. A extensão da reação de polimerização pode ser quantificada comparando a quantidade remanescente de duplas ligações

no material polimerizado em relação à quantidade inicial. A razão em % determina o grau de conversão da resina.

De acordo com Amaral (2012, p. 30), as reações de polimerização de monômeros multifuncionais apresentam características peculiares como autoaceleração, autodesaceleração, conversão limitada, ciclização e aprisionamento de radicais. De forma geral, a velocidade em que a reação ocorre (R_p) é função da velocidade de propagação ou coeficiente de propagação (k_p) e da velocidade de terminação ou coeficiente de terminação (k_t). A velocidade de propagação está relacionada à reação química entre macroradical e um monômetro que será adicionado à rede polimérica desse radical enquanto que a velocidade de terminação está relacionada à reação química que ocorre entre dois macroradicais.

Na odontologia, a fonte de luz (fotoativador) fornece energia suficiente para elevar o fotoiniciador a um estado excitado formando um radical livre que, conforme definições da IUPAC são compostos formados por um átomo ou grupo de átomos altamente reativos por apresentarem elétrons desemparelhados.

No início da polimerização, ocorre a reação entre o radical com o monômero da matriz polimérica através da quebra das ligações C=C. A quebra das ligações C=C gera como produto um radical livre de cadeia estrutural maior, porém ainda altamente reativo o qual, por sua vez, reage com outras moléculas de monômero presentes no meio dando início a etapa de propagação da polimerização.

Durante a etapa de propagação se observa uma série de reações em cadeia que viabilizam a formação de uma rede tridimensional através de ligações predominantemente covalentes. Pode-se verificar, também, a reticulação da matriz polimérica formando, portanto, um polímero termofixo. É interessante perceber que, conforme SOUZA et al. (2009, p. 319-324) e Campos et al.⁷ (2014), as moléculas de monômeros presentes na resina base apresentam uma distância intermolecular que após as reações em cadeia que ocorrem na etapa de propagação, podem sofrer redução entre 4 Å e 15 Å o que contribui para a contração (encolhimento) observada nesses materiais da ordem de 1,5-5%.

⁷ CAMPOS, L. M. P. et. al. Journal of Applied Polymer Science, v. 131, n. 6, 2014. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.40010/pdf>>. Acesso em 5 de Set. 2014.

A terminação do processo de polimerização ocorre quando após o aumento do tamanho da cadeia polimérica, as interações intramoleculares e intermoleculares reduzem a difusão das espécies reativas dificultando o acesso a outras moléculas e interrompendo assim o ciclo de reações pelo aprisionamento dos radicais livres. Ainda, a terminação da polimerização ocorre não somente pelo aprisionamento de radicais livres, mas também pela ligação entre dois radicais presentes no meio, uma vez que dessa forma se obtém a estabilização do composto devido ao emparelhamento dos elétrons livres.

Figura 16 - Fluxograma de polimerização radicalar utilizando o fotoiniciador canforoquinona (representado por CQ) e coiniciador Amina (representado por A).

Fonte: Adaptado de LEPRINCE, J. G. et. al., 2013, p. 143

Existem diferentes equipamentos para se acompanhar a cinética de reação e, em especial, as técnicas mais comumente utilizadas consideram o conceito de densidade de energia absorvida ou, de outra forma, densidade de potência absorvida pela amostra.

Conforme sugerido por Schneider et al. (2012, p. 392 – 397), a densidade de energia absorvida ou, de outra forma, densidade de potência absorvida (PDabs em mW/cm³) pode ser obtida através da expressão abaixo.

$$PD_{abs} = \int E(\lambda) \cdot \mu_a(\lambda) d\lambda \quad (\text{Equação 2})$$

$E(\lambda)$ é a energia total fornecida pela fonte de luz (irradiância espectral) e é dada em unidades de potência/área sendo $[\text{mW}/\text{cm}^2]$ a grandeza mais comumente usada e $\mu_a(\lambda)$ é o coeficiente de absorção apresenta unidades $[\text{1}/\text{cm}]$. $\mu_a(\lambda)$ está diretamente relacionado através da equação 3 com o coeficiente de extinção molar do fotoiniciador e com a concentração no meio.

$$\mu_a = -\ln(10) \cdot \varepsilon(\lambda) \cdot [c] \quad (\text{Equação 3})$$

Verifica-se, portanto, que a densidade de potência absorvida por um fotoiniciador PD_{abs} para geração de radicais livres está relacionada com o coeficiente de extinção molar $\varepsilon(\lambda)$ (propriedade termodinâmica intrínseca de cada fotoiniciador), com a concentração de fotoiniciador existente no meio $[c]$ e com a energia da fonte luminosa $E(\lambda)$.

A partir das equações acima é possível entender que a polimerização depende diretamente da quantidade de energia absorvida a qual, por sua vez, está relacionada com dois aspectos principais: i) a energia fornecida pela fonte luminosa e ii) a capacidade do sistema absorver essa energia. É possível inferir, portanto, que a velocidade da reação de iniciação da polimerização (em especial a polimerização de uma resina dental) pode ser escrita considerando um parâmetro característico de cada sistema (fotoiniciador + matriz polimérica) e, também, da fonte de luz incidente. A equação 4 expressa essa relação.

$$R_i = \phi I_a \quad (\text{Equação 4})$$

Em que R_i representa a velocidade de iniciação, ϕ o rendimento quântico de iniciação característico de cada sistema e I_a a irradiância absorvida que pode ser expressa conforme equação 5 abaixo.

$$I_a = I_0(1 - 10^{-\varepsilon[C]l}) \quad (\text{Equação 5})$$

Na equação 5, I_0 se refere a irradiância da luz incidente, ε ao coeficiente de extinção molar, $[C]$ à concentração de fotoiniciador e l ao comprimento do caminho ótico. Pode-se observar que a velocidade da iniciação da reação de polimerização apresenta um máximo teórico que ocorre quando $I_a = I_0$ (quando toda luz incidente é absorvida) e isso ocorre a medida que o produto entre $\varepsilon \cdot [C] \cdot l$ aumenta conforme se observa no gráfico abaixo.

Figura 17 – Relação assintótica da intensidade absorvida (I_a) em função dos parâmetros $\varepsilon \cdot [C] \cdot l$

É interessante notar que no contexto odontológico, a concentração de fotoiniciador é controlada pelo fabricante, porém a densidade de potência absorvida depende de diferentes fatores sendo os principais a distância entre fonte de luz e resina, o tempo de atuação e a potência do fotoativador utilizado. A distância constitui fator importante pois com aumento da distância ocorre o espalhamento da luz incidente reduzindo assim a densidade de potência absorvida na região de interesse e consequentemente a velocidade de polimerização.

Por fim, considerando que materiais odontológicos normalmente contém cargas cerâmicas e polímeros que difratam e refletem parte da a luz incidente e, ainda, que a propagação e iniciação da polimerização ocorrem simultaneamente, na prática se observa um desvio da idealidade de forma que a polimerização normalmente atinge grau de conversão menor em regiões com maior profundidade. Portanto, para materiais odontológicos existe um caminho ótico (l) máximo para que se possa obter um grau de conversão aceitável para cada aplicação. O caminho ótico máximo normalmente é definido pelo fabricante como quantidade de “incremento”.

O profissional dentista apresenta um papel extremamente importante para que se obtenha sucesso na aplicação do material dentário. Os materiais dentários serão efetivos para a aplicação para a qual foram desenvolvidos somente após uma intervenção clínica bem sucedida por um profissional capacitado e, para que isso ocorra, o profissional precisa entender a essência dos materiais com o qual trabalha.

2.9 A Influência do Oxigênio na Geração de Radicais

Conforme Correa (2003, p. 40) o oxigênio exerce um efeito negativo (inibição) no processo de geração de radicais livres e, conseqüentemente, na cinética da reação de polimerização de metacrilatos. O gás oxigênio presente no ar atmosférico pode inibir a reação de polimerização através de diferentes mecanismos entre os quais cita-se i) a interação do O_2 com o estado tripleto dos fotoiniciadores (canforoquinona, por exemplo) ocasionando uma redução na possibilidade de interação da canforoquinona com o coiniciador para formação de radicais livres ou, também, ii) o O_2 pode reagir com o radical da cadeia em propagação no meio reacional, formando radicais peróxidos bem menos reativos sobre as duplas ligações do monômero e com preferência pela abstração de átomos de hidrogênio dos monômeros ou coiniciadores.

Figura 18 – Redução do cromóforo pela interação com gás oxigênio

Figura 19 – Formação e redução de radicais peróxidos pela abstração de átomos de hidrogênio

Esse retardo na reação de iniciação é conhecido em cinética de polimerização como período de indução. O oxigênio do ar inibe a polimerização especialmente na superfície das restaurações onde a concentração de oxigênio é maior devido a maior interface em contato com a atmosfera. A medida que a polimerização ocorre o efeito de inibição é diminuído, porém na prática esse retardo pode gerar finas camadas na superfície com baixo grau de polimerização o que acarreta efeitos indesejados como redução das propriedades mecânicas entre elas dureza, resistência à fadiga, entre outros.

Vale mencionar que na mistura de monômeros e fotoiniciadores proposta no presente trabalho não há inibidores para evitar a reação não desejada com o gás oxigênio presente no ar. Portanto, podem ocorrer períodos de indução para as amostras estudadas.

2.10 Fontes de Luz – Fotoativadores

A etapa de polimerização depende não somente da formulação do material utilizado, mas também da fonte de luz incidente.

A etapa de polimerização está intimamente ligada à fonte de luz utilizada como fotoativador para promoção da etapa de cura, já que espécies químicas reativas são geradas somente após a absorção de energia em faixas estreitas de comprimentos de onda características de cada fotoiniciador. Assim, os fotoativadores (fontes de luz) têm a função de proporcionar a energia capaz de iniciar a reação de polimerização.

Ao longo dos anos houve uma evolução significativa nos fotoativadores utilizados em odontologia sendo os diodos emissores de luz (LEDs) os mais utilizados no estágio atual. Em especial, os fotoativadores denominados como terceira geração combina diferentes lâmpadas LED de forma que em um mesmo fotoativador são emitidas diferentes radiações (na região do UV e visível, por exemplo), porém em faixas de comprimento de onda e potências controladas para possibilitar o aumento do grau de conversão de resinas dentais que contém na formulação dois ou mais fotoiniciadores. (RUEGGEBERG, 2011, p. 39 -52).

A estética e as características físico-químicas da resina dental obtida através de fotopolimerização estão relacionadas a diferentes parâmetros que dependem das características específicas de cada material, da luz incidente e, principalmente, da relação entre o material e a fonte de luz incidente.

2.11 Introdução à Anatomia do Dente

Os materiais dentários têm em comum a função de ser utilizado direta ou indiretamente na obtenção de material substituto de uma estrutura danificada do dente original. Apesar dessa

definição simples, os materiais dentários apresentam em sua formulação alta complexidade pois busca-se um substituto que seja similar ao dente em todos os aspectos e, em especial, devem ser semelhantes tanto em estética quanto em propriedades mecânicas.

A complexidade dos materiais dentários tem como ponto de partida a anatomia do dente que apresenta diversos tecidos diferentes entre si em estrutura (propriedades mecânicas entre as quais dureza, rugosidade da superfície e resistência à fratura), em estabilidade (estabilidade a variações de temperatura, pH, insolúvel em água, etc.), em composição, entre outras características que conferem diferentes propriedades ao longo da profundidade do dente. Um material dentário, além de substituto para cada tipo de dano possível no dente deve necessariamente ser biocompatível e de fácil utilização pelo dentista.

Para o entendimento dos materiais dentários é fundamental o conhecimento breve da anatomia dos dentes. O diagrama abaixo traz de forma simplificada um dente e seus principais constituintes.

Figura 20 – Anatomia do dente: principais constituintes.

Fonte: Adaptado de material de comunicação Colgate profissional disponível em <http://www.colgateprofessional.com.hk/patienteducation/Tooth-Anatomy/image>. Acesso em: 4 Ago. 2015.

Tanto o esmalte quanto a dentina apresentam como estrutura básica a hidroxiapatita $[Ca_5(PO_4)_3OH]$ na qual pode ocorrer a incorporação de diferentes grupos substituintes, o que faz com que tecidos de diferentes dentes tenham pequenas variações de composição química.

A principal diferença entre os tecidos de um mesmo dente está também na composição química de forma que o esmalte é formado basicamente por uma base quase inorgânica na sua totalidade (aproximadamente 97% em peso sendo o restante material orgânico 1% e água 2%) enquanto que a dentina apresenta em sua composição uma matriz mais diversa sendo aproximadamente 69% em peso de material inorgânico, 20% orgânico e o restante água. (BACHMANN, 2005, p. 50-53)

Comparando o esmalte e a dentina, a grande diferença na composição faz com que o esmalte seja um tecido de alta dureza, de alta rigidez, transparente e polido enquanto que a dentina já é caracterizada como um tecido mais plástico, opaco e poroso.

Por fim, a polpa é a parte interna do dente a qual é formada por tecido conjuntivo mole ricamente vascularizado e innervado.

Devido a grande diferença na composição das partes constituintes do dente (por exemplo o esmalte, a dentina e a polpa) diversas características tais como propriedades mecânicas, propriedades químicas, propriedades biológicas divergem significativamente entre si. Assim, a escolha e utilização do material dentário adequado está intimamente ligada com a estrutura danificada do dente e é extremamente difícil obter apenas um material dentário global capaz de ser utilizado para reparação de danos à estrutura original.

Na prática uma combinação de materiais é utilizada nas intervenções clínicas, porém a forma de caracterização dos materiais dentários pode ser realizada a partir de ensaios e testes bastante conhecidos na ciência dos materiais.

2.12 Caracterização de Resinas Fotopolimerizáveis

Materiais dentários e, em especial as resinas dentais, são materiais bastante específicos e a assertividade da intervenção clínica para reparação do dano e restabelecimento de estrutura semelhante à estrutura original depende de uma série de fatores. A interação entre matriz polimérica e fotoiniciadores é o ponto de partida para o entendimento e promoção do conhecimento desses materiais porém, conforme sugerido por Kleverlaan (2005), é importante deixar claro que a geração de tensões de contração, o encolhimento da resina composta, fluidez, propriedades mecânicas (como módulo de elasticidade) entre outros diversos fatores estão

relacionados não somente com a matriz polimérica mas também com as cargas de reforço e demais materiais que compõem o material dentário. Trata-se de uma somatória de fatores que estão intimamente relacionados com o desenvolver da reação de polimerização.

Altas velocidades de reação proporcionam uma intervenção clínica mais rápida, porém podem ocasionar, em contrapartida, fenômenos indesejados como a geração de tensões de polimerização que aumentam a probabilidade de ocorrência da hipersensibilidade no tecido pulpar, ocorrência de cáries entre outros problemas maiores. Conforme sugerido por Yamamoto (2012) tensões geradas durante a polimerização da resina são capazes de induzir deformações entre os compósitos e dentes, de forma que se gera um descolamento na interface dente-compósito formando uma fissura. São essas quebras ou fissuras no dente que podem potencializar problemas após a intervenção clínica.

De forma geral uma resina composta fotopolimerizável de uso odontológico deve apresentar dureza semelhante ao dente, deve manter a cor desejada independentemente de fatores externos, deve ser insolúvel em água, deve apresentar modulo de rigidez elevado, deve manter a superfície lisa possibilitando o polimento, deve aderir a estrutura do dente após preparação com adesivo, deve ser resistente à fratura e à fadiga, entre outros fatores.

Entre os diversos testes utilizados na caracterização de materiais dentários, cinco análises são especialmente interessantes pois permitem obter uma visão global da viabilidade do uso de uma resina uso como material odontológico de forma simples sem que sejam necessários investimentos significativos de tempo e capital, já que os equipamentos utilizados são de uso comum no segmento de odontologia e fotoquímica. As análises estão apresentadas e discutidas nas seções seguintes.

- Análises Mecânicas:

1. Teste de resistência à tensão diametral
2. Teste de compressão
3. Teste de dureza Barcol

- Análise Ótica:

4. Teste de cor (CIELab)

- Análise Química

5. Análise do grau de conversão via FTIR.

Evidente que em um processo de desenvolvimento e aumento de escala outros testes (tais como biocompatibilidade, estabilidade, entre outros) são mandatórios, porém os testes acima citados podem ser utilizados para direcionar se alguma mudança na formulação já se faz necessária antes que sejam investidos mais esforços.

2.12.1 Análises Mecânicas

Durante a mastigação os dentes são submetidos a diferentes esforços mecânicos. De modo especial, os dentes devem ser resistentes à fratura e precisam ser duros o suficiente para que corpos estranhos não penetrem ou danifiquem o esmalte pela ação mecânica.

Wroe et. al. (2010) utilizando como fundamento a tomografia computadorizada de raios X e análises tridimensionais via elementos finitos propôs um perfil de distribuição de forças ao longo da mandíbula do qual se pode extrair que, durante a mastigação, os dentes são submetidos a forças que variam dependendo da região da mandíbula sendo que normalmente o segundo molar é o dente que sofre a maior aplicação de cargas as quais apresentam magnitude da ordem de 15 MPa e forças em torno de 1300N. As figuras abaixo apresentam a configuração dos dentes e a distribuição de cargas propostas por Wroe.

Figura 21 – (a) Nomenclatura dos Dentes e (b) distribuição de carga mecânica via análise de elementos finitos e tomografia computadorizada.

FONTE: (a) “Estudo sobre prótese dentária” disponível em <<http://protesedentariamcp.blogspot.com.br/p/numeracao-dos-dentes.html>>. Acesso em: 24 Nov. 2015; (b) Adaptado de Wroe et. al., Proceedings of the Royal Society, Disponível em: <<http://rspb.royalsocietypublishing.org/content/royprsb/early/2010/06/14/rspb.2010.0509.full.pdf>> Acesso em: 24 Nov. 2015.

Várias são as formas de caracterizar mecanicamente um material entre eles os ensaios de resistência à fratura por compressão, de resistência à fratura por aplicação de tensão diametral e dureza Barcol são indicados e normalmente utilizados no contexto odontológico.

Vale mencionar que o ensaio de tração utilizando garras para fixar o corpo de prova é usualmente o ensaio mecânico mais difundidos e empregados na caracterização mecânica de materiais. No caso de materiais dentários, porém, o ensaio de tração não deve ser utilizado uma vez que não reproduz consistentemente os esforços aos quais os materiais são submetidos na boca e, principalmente, porque pontos não polimerizados da matriz atuam como concentradores de tensões, de forma que a ruptura catastrófica do material no ensaio de tração ocorre em tensões relativamente menores que a tensão máxima suportada (ocorre a propagação de trincas no interior da resina). Ainda, a própria garra pode causar microfissuras no material comprometendo a análise. Portanto, o resultado no ensaio de tração definitivamente não é representativo para materiais dentários.

2.12.1.1 Teste de Compressão

O teste de compressão permite verificar o comportamento (tensão-deformação) quando um corpo de teste é submetido a uma tensão compressiva (esmagamento). Trata-se de uma medida especialmente importante pois permite prever o comportamento do material em diferentes condições de tensão compressiva.

No ensaio de compressão uniaxial a força compressiva é aplicada em uma única direção de forma que se pode analisar esquematicamente como se dá a distribuição de carga mecânica ao longo da extensão do corpo de prova. O diagrama a seguir representa de forma esquemática o ensaio de compressão uniaxial.

Figura 22 – Diagrama esquemático de corpo de prova submetido ao ensaio de compressão uniaxial em que (a) está apresentada uma foto do ensaio realizado, (b) descrito as dimensões do corpo de prova em que $h > D$ e (c) a direção da força e representação das componentes ao longo do corpo de prova.

A resistência à compressão consiste na relação entre a carga aplicada e a área transversal do corpo de prova no ponto de máxima carga suportada e pode ser escrita conforme equação abaixo em que F é a força aplicada sobre o corpo de prova e D o diâmetro do cilindro. Para ensaios de compressão, no presente estudo utilizou-se a altura do corpo de prova como 2 vezes o diâmetro.

$$R_{compressão} = \frac{F}{\frac{\pi \cdot D^2}{4}} \quad (\text{Equação 6})$$

Abaixo está apresentado um gráfico que representa o comportamento geral das amostras caracterizadas no presente estudo. Para cálculo resistência à compressão o ponto de máximo de carga suportada (identificado com triângulo) é tomado como referência.

Figura 23 - Gráfico que representa o aspecto geral das amostras com concentração de fotoiniciadores na faixa de 0,1% a 1% quando submetidas a ensaios de compressão cuja altura do corpo de prova é o dobro do diâmetro.

No presente estudo será verificado a resistência máxima anterior a fratura suportada pelo material formulado.

2.12.1.2 Teste de Resistência à Tensão Diametral

Assim como o teste de compressão, o teste de resistência à tensão diametral é uma análise mecânica que permite obter o comportamento do material, porém em outra geometria sendo que nesse caso é mandatório que o diâmetro seja maior que a espessura. Para resinas dentais, assim como no teste de compressão a carga máxima (anterior à fratura) suportada constitui um parâmetro de grande relevância.

É importante destacar que o ensaio de compressão diametral é usado para obter de forma indireta a resistência à tração do material ensaiado.

O teste ocorre sobre um disco no qual a aplicação da força se dá na direção perpendicular à espessura. O aparato experimental é semelhante ao teste de compressão, porém o esmagamento não se dá pela face circular do corpo de prova. Na figura 24 está apresentado um corpo de prova preparado para análise e, esquematicamente, a distribuição da componente de tensão cisalhante a que o corpo está submetido (espera-se que a tensão seja máxima quando o ângulo ϕ seja 45°).

Figura 24 – Representação do ensaio mecânico de resistência à tensão diametral (DTS – Diametral Tensile Strength). Em (a) se verifica uma foto da análise realizada, em (b) a representação do diâmetro D e espessura h e em (c) uma representação genérica de como se espera que ocorra a distribuição das tensões cisalhantes no material.

Abaixo está apresentado um gráfico típico obtido para as análises de resistência à tensão diametral de algumas amostras do presente estudo.

Figura 25 – Gráfico que representa o aspecto geral das amostras com concentração de fotoiniciadores na faixa de 0,1% a 1%.

A partir da figura 25, observa-se que o ponto identificado com triângulo corresponde a carga máxima suportada pelo corpo de prova. Observa-se que ocorre uma quebra bem definida do material nesse ponto e de forma semelhante ao ensaio de compressão a resistência é calculada a partir da carga aplicada pelo equipamento (L), do diâmetro (D) e da espessura (h) através da equação escrita abaixo.

$$R = \frac{2L}{\pi \cdot D \cdot h} \quad (\text{Equação 7})$$

Para análises mecânicas de resistência à compressão e de resistência à tensão diametral, serão usadas como referência a norma 27 da Associação Dental Americana e Instituto Nacional Americano de Padrões (ADA/ANSI – American Dental Association/American National Standards Institute) e, também, a ISO4049 já que essas normas são de uso comum para caracterização mecânica de resinas dentais.

2.12.1.3 Análise de Dureza

A análise está relacionada à resistência a deformação plástica oferecida por um dado material de forma que quanto mais duro o material menos susceptível é o material à deformação plástica (deformação permanente). Entre outras definições, pode-se afirmar que a dureza de um material é a capacidade de resistência à penetração por um outro material de forma que quanto maior a dureza maior a resistência oferecida pelo material à penetração.

A dureza se faz importante na odontologia pois espera-se que durante a mastigação nenhum alimento seja capaz de penetrar e danificar a estrutura mais externa do dente (o esmalte). Caso ocorra a penetração de qualquer material no interior do dente, uma dor aguda poderá ser observada devido ao contato direto com o sistema nervoso.

Existem diferentes metodologias para análises de dureza sendo a dureza Barcol uma medida simples bastante utilizada para borrachas, resinas acrílicas e, também, em resinas dentais. A dureza Barcol é normatizada pela AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) D 2583 – 13a e a medida é feita através de um durômetro dentro do qual existe uma ponta metálica de dureza superior em relação ao material medido. Coloca-se o material embaixo da ponteira e o resultado desejado é a carga máxima suportada antes do início da deformação plástica.

Figura 26 – Durâmetro Barcol utilizado no presente trabalho

2.12.2 Teste de Cor (CIELab)

O teste de cor via metodologia CIELab foi anteriormente apresentado na seção “2.5.1 Método CIELab para Caracterização de Cor” do presente trabalho.

2.12.3 Análise do Grau de Conversão

Através de diversos autores e fontes de pesquisa é bastante conhecido e difundido na literatura que o grau de conversão pode ser obtido através de espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Como a absorção no infravermelho é proporcional à concentração de monômero as curvas de conversão em função do tempo podem ser obtidas indiretamente a partir da variação da banda do espectro relacionada com a ligação C=C. (STANSBURY, 2001, p. 71 – 79; GOI, 2006, p. 44 ; MORAES, 2008, p. 145 – 149; TONETTO, 2013, p. 76 -79)

A banda com absorção em 815 cm^{-1} está relacionada com a ligação vinílica (C=C) dos monômeros e pode ser escolhida para verificação do grau de conversão uma vez que a redução da intensidade da banda em função do tempo está diretamente ligada com a conversão dos monômeros durante a polimerização. Quanto mais acentuada a variação da banda C=C do espectro espera-se que maior seja também o grau de conversão.

A medida de grau de conversão via FTIR é uma medida simples, rápida e de baixo custo o que faz com que seja bastante usada para verificações iniciais de grau de conversão. Porém, é conhecido que existem erros associados ao experimento que fazem com que o grau de conversão verificado via FTIR seja menor em relação a conversão real medida em análises mais precisas como, por exemplo, a calorimetria exploratória diferencial fotocalorimétrica (DSC-PCA). Entre os fatores que geram tais erros estão a menor precisão e sensibilidade do equipamento de infravermelho uma vez que, entre outros fatores, a leitura do grau de polimerização se dá na face do material oposta a fonte de luz na qual podem ocorrer menores graus de conversão devido à profundidade e, também, é difícil manter a quantidade de material constante visto que o cristal de leitura do FTIR é pequeno e a quantidade de amostra utilizada é muito menor que no DSC-PCA. Ainda, existem diferenças na fonte de luz pois normalmente o DSC-PCA atua com fonte luminosa de potência maior e de maior abrangência na região do UV-Visível do espectro. Por fim, a dificuldade de controle sobre a repetibilidade do experimento contribui para que o resultado de conversão observado seja menor que o real.

Visando a redução de alguns erros experimentais, na análise de grau de conversão via FTIR, usa-se como referência uma outra banda na qual não se esperam alterações. No presente trabalho o estiramento da ligação C-O em 1054 cm^{-1} foi utilizado como padrão interno. Assim o grau de conversão α foi calculado segundo a equação:

$$\alpha = \left\{ 1 - \left(\frac{A_{815;t}}{A_{815;t_0}} x \frac{A_{1054;t_0}}{A_{1054;t}} \right) \right\} \quad (\text{Equação 8})$$

em que $A_{815;t}$ é a absorvância em 815 cm^{-1} no tempo t e $A_{815;t_0}$ a absorvância em 815 cm^{-1} no tempo inicial (anterior ao início da polimerização). De forma semelhante, $A_{1054;t_0}$ é a absorvância em 1054 cm^{-1} no tempo inicial (anterior ao início da polimerização) e $A_{1054;t}$ a absorvância em 1054 cm^{-1} no tempo t após o início da polimerização.

3 MATERIAIS UTILIZADOS

Os materiais utilizados no presente trabalho são listados a seguir.

Tabela 3 – Lista de materiais utilizados no presente trabalho

Material	Estrutura	Fornecedor	Pureza
BisGMA (Dimetacrilato de glicidila bisfenol A)		Sigma Aldrich	98%
TEGDMA (Tetraetilenoglicol dimetacrilato)		Sigma Aldrich	95%
CQ (Canforoquinona)		Flukan	98%
EDB (Etil-4-dimetilaminobenzoato)		Sigma Aldrich	99%
Irgacure® 819 (Óxido bis-alquil fosfínico)		Sigma Aldrich	97%
PPD (1-Fenil-1,2-propanodiona)		Sigma Aldrich	99%

4 METODOLOGIA

As análises do presente estudo foram realizadas nos laboratórios de fotoquímica do Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo e, também, na empresa 3M do Brasil conforme disponibilidade de equipamentos.

3.1 Preparação de Amostras

3.1.1 Resina Base

No presente estudo os monômeros BisGMA e TEGDMA de uso comercial foram misturados na proporção de 50%/50% em massa para a obtenção de uma resina base. Para promoção da mistura, os monômeros foram mantidos na temperatura de referência de 25°C ($\pm 5^\circ\text{C}$) por ao menos 24 horas antes da mistura visando garantir uma maior fluidez dos monômeros, em especial o BisGMA.

A mistura foi realizada em frascos e a agitação feita através de um equipamento de agitação de frascos modelo Reax 2 do fabricante Heidolf até que não fosse possível observar a separação de fases.

3.1.2 Amostras de Resinas com Fotoiniciadores

Visando analisar o efeito da concentração de fotoiniciadores nas propriedades da resina base foram preparadas, para cada fotoiniciador, amostras nas concentrações de 0,01%, 0,1%, 0,25%, 0,5%, 0,75%, 1% e 10% em massa.

Os fotoiniciadores estudados foram a canforoquinona, o Irgacure[®] 819 e a PPD.

Para as amostras contendo canforoquinona, utilizou-se o EDB na concentração constante de 1% em massa. A escolha de 1% de coiniador foi realizada visando verificar o comportamento do material em três situações: i) quando a quantidade em massa de iniciador é menor que a quantidade de coiniador, ii) quando a concentração em massa de iniciador é igual

à quantidade de coiniador e, por fim, iii) quando a concentração mássica de iniciador é maior que a concentração de coiniador.

3.2 Espectros de Absorção

Uma vez que foram utilizados diferentes iniciadores em diversas concentrações o conhecimento do perfil de absorção de cada amostra é de grande relevância dado que a fotopolimerização somente ocorre quando a emissão de energia luminosa do fotoativador e absorção de energia luminosa pela substância iniciadora ocorrem na mesma faixa de comprimento de onda.

Para obtenção do espectro de absorção foi utilizado o equipamento espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu UV-2550. Foi analisado o espectro de absorção na faixa de varredura de comprimento de onda entre 200 nm – 800nm. A faixa entre 350nm – 500nm foi especialmente analisada uma vez que se espera que a absorção dos fotoiniciadores utilizados nesse estudo esteja nessa região.

Figura 27 – Aparato experimental para obtenção dos espectros de absorção

3.3 Espectro de Irradiação da Fonte

Uma vez que a fotoiniciação depende não somente do espectro de absorção da mistura de fotoiniciadores mas também do comprimento de onda e da potência da fonte de luz é importante que esses parâmetros sejam medidos.

O espectro de irradiação do fotoativador foi medido utilizando espectroradiômetro SPR 4001 – 235 -850nm do fabricante Luzchem. Uma foto do equipamento é apresentada abaixo.

Figura 28 – Espectroradiômetro utilizado para determinação do espectro de irradiação da fonte de luz.

A densidade de potência irradiada pela fonte de luz [potência/área] pode ser medida indiretamente pela integração da curva obtida, porém nesse trabalho para essa medição foi utilizado o radiômetro para LED odontológico modelo RT111/LM-100 do fabricante Digirate. Não foi utilizada o valor de potência irradiada obtido indiretamente pela integração do espectro pois o resultado obtido pela integração da curva considera a potência ao longo de todo espectro (do comprimento de onda de 235nm até 850nm) e não somente na região de comprimento de onda que efetivamente atua na iniciação da polimerização contribuindo para geração de radicais livres a partir da absorção de luz pelos fotoiniciadores. No contexto odontológico, a quantidade de luz irradiada está relacionada com a potência dos fotoativadores LED em comprimentos de onda que compõem a região do azul do espectro de luz e o radiômetro citado é o equipamento convencionalmente utilizado como referência nesse tipo de medida. O radiômetro RT111/LM-100 além de fornecer uma medição direta - basta aplicar a luz sobre o leitor – fornece o resultado em unidades de potência sobre área [mW/cm^2] de forma que se torna mais simples a comparação com os dados informados pelo fabricante.

Figura 29 – Radiômetro para medição de densidade de potência

3.4 Análises de Propriedades Mecânicas

Para cada análise de testes mecânicos foram realizados três ensaios de forma que a média dos resultados e desvios padrões encontrados foram comparados entre as várias amostras visando identificar como a concentração de fotoiniciador interfere na propriedade mecânica do material.

3.4.1 Metodologia para Análise de Resistência à Compressão e à Tensão Diametral

Para preparação das amostras para análises mecânicas de resistência à compressão e de resistência à tensão diametral foram usadas como referência a norma 27 da Associação Dental Americana e Instituto Nacional Americano de Padrões (ADA/ANSI – American Dental Association/American National Standardts Institute) e, também, a ISO4049 já que essas normas são de uso comum para caracterização mecânica de resinas dentais. A resina foi inserida em um tubo de vidro de aproximadamente 4 mm de diâmetro interno em que as extremidades foram fechadas por uma tampa de borracha. No presente estudo foi aplicada pressão de aproximadamente 0,05MPa por e sob compressão, as amostras foram irradiadas por 80 segundos utilizando em modo contínuo o fotopolimerizador LED 3M ESPE® cuja densidade de potência irradiada é de $1200 \pm 200 \text{ mW/cm}^2$ e se encontra preferencialmente no comprimento de onda de 420 – 480 nm conforme informado pelo fabricante. Após a etapa de cura, o tubo de resina foi cortado em uma serra de alta dureza para obtenção de discos com altura de 2 mm (para teste de tensão diametral) e de 8mm (para teste de compressão). Os discos foram mantidos em água destilada em estufa por 37°C por 24 horas para simular o contato com o ambiente bucal e depois, os discos foram finalmente submetidos a testes mecânicos em equipamento universal de ensaio mecânico Instron modelo 5966 usando uma célula de carga de 10 kN e velocidade de 1 mm por minuto. As dimensões dos discos foram conferidas utilizando paquímetro digital calibrado e os valores obtidos introduzidos no software para que ele fizesse o autoajuste de forma a tornar válida a comparação entre os diferentes corpos de prova ao final do experimento. Vale citar que toda preparação e análises foram realizadas próximo a temperatura de referência de 25°C.

É importante mencionar que a densidade de energia absorvida pelas amostras será diferente devido às propriedades termodinâmicas de cada fotoiniciador e devido à concentração do fotoiniciador em cada amostra. Uma vez que o foco do presente estudo está na análise do efeito do fotoiniciador e da concentração nas propriedades mecânicas do material polimerizado, é importante que a densidade de potência irradiada pela fonte de luz seja mantida constante para não interferir nos resultados. Assim, visando eliminar erros devido à metodologia foi utilizado um aparato experimental para garantir que a distância entre a fonte de luz e amostra se mantivesse constante durante os testes. LEDs com potência calibradas foram utilizados como fonte de luz.

Figura 30 – Aparato experimental para fotopolimerização de amostras para análise mecânica. Primeiramente faz-se a injeção da amostra em tubo de vidro de diâmetro constante utilizando uma seringa para evitar a presença de bolhas (a) de forma a obter o material para iniciar a etapa de fotopolimerização (b). O material é introduzido em um aparato experimental contendo um furo central e dois furos laterais (c) nos quais são colocados fotoativadores dos dois lados (d) para que seja realizada a fotopolimerização.

3.4.2 Metodologia para Análise de Dureza

A análise de dureza foi realizada através de um durômetro Barcol o qual fornece a resistência à penetração de uma ponta de aço forçada por uma mola. O procedimento realizado é normatizado pela norma ASTM D2583.

Conforme figura 31 abaixo, para realização do teste de dureza primeiramente (a) o aparato experimental é colocado sobre uma placa de vidro e filme de poliéster branco cujas funções são respectivamente garantir que o preenchimento da amostra em superfície plana e aumentar o contraste para facilitar a visualização. Na etapa seguinte (b), o aparato experimental que contém um orifício com diâmetro do durômetro Barcol é preenchido com a resina e faz-se a cura do material usando o fotoativador 3M ESPE aplicando luz azul por 15 segundos em modo contínuo. A análise é então realizada após 5 minutos (c) pressionando o durômetro calibrado sobre a amostra e fazendo a leitura no visor (d).

Conforme sugere a norma utilizada, é importante que as análises sejam realizadas com discos de espessura maior ou igual a 1,5mm e diâmetro maior ou igual a 3 mm e deve-se trabalhar em condições de temperatura e umidade relativa controladas de $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ e $50 \pm 10\%$. No presente trabalho foram utilizados espessuras e diâmetros constantes de 2,5mm e 6 mm, respectivamente.

Figura 31 – Fluxograma do procedimento realizado para o teste de dureza Barcol contendo preparação (a), fotopolimerização (b), análise (c) e leitura dos dados (d).

3.5 Análise de Cor

Para o uso odontológico, as resinas fotopolimerizáveis utilizadas em restaurações devem ser altamente estéticas apresentando cores semelhantes aos dentes. Entre as várias formas de se analisar cor a metodologia CIELab que será utilizada no presente trabalho está entre os métodos mais avançados.

3.5.1 Preparação de Amostras e Metodologia para Análises de Cor

No presente trabalho, os parâmetros L, a^* e b^* serão obtidos para cada amostra através de um espectrofotômetro X-Rite i7 do fornecedor X-Rite. Foram realizadas quatro medidas para cada concentração de forma a se obter a média e desvio padrão. No presente estudo através dos valores médios de L, a^* e b^* espera-se ser possível comparar o efeito na cor pelo aumento da concentração de um mesmo fotoiniciador e, também, através do cálculo de ΔE espera-se verificar quantitativamente entre os três fotoiniciadores estudados qual apresenta maior interferência na cor da resina base composta pela mistura de monômeros. Além dos parâmetros de cor L, a^* e b^* , o X-Rite i7 fornece um quarto parâmetro denominado CR (“contrast ratio”) que consiste na razão entre o branco e preto a partir dos quais se obtém o parâmetro de luminância (L). O parâmetro CR é uma forma indireta de verificar a opacidade do material, mas não foi utilizado no presente estudo pois se discutiu detalhadamente o parâmetro L de cada material.

O espectrofotômetro X-Rite i7, a partir da análise de um corpo de prova com espessura padrão, é capaz de fornecer dados com alto grau de confiança uma vez que o equipamento realiza a própria calibração e configuração sem que sejam necessárias intervenções manuais. Dessa forma foram preparados discos de espessura constante de 1,0 ($\pm 0,1$)mm aferido via paquímetro digital calibrado e evitando a presença de bolhas na região central do disco.

Conforme figura 32 abaixo, para obtenção dos discos utilizou-se um aparato experimental (a) feito de metal que contém um orifício de 25 mm. A resina foi adicionada entre dois filmes transparentes (b) e em seguida o conjunto colocado entre duas barras de metal (c) por 1 minuto apenas para garantir a uniformidade do material. A fotopolimerização foi feita durante 20

segundos em uma luminária de LED modelo CF2000 UV-Vis do fabricante Clearston (c) o qual apresenta potência calibrada via radiômetro referência de forma que a luminária fornece densidade de potência constante e uniforme durante os testes. Por fim, os discos fotopolimerizados tiveram a espessura conferida em paquímetro digital (d) e foram inseridos no espectrofotômetro (e) para leitura dos parâmetros L, a^* e b^* os quais são fornecidos através do software denominado netprofile desenvolvido pelo fabricante do equipamento (f).

Figura 32 - Fluxograma para análise de cor evidenciando o aparato metálico utilizado (a) no qual a resina é colocada entre filmes transparentes (b) seguido pela compressão entre duas Chapas (c). Em seguida faz-se a fotopolimerização (d), aferição da espessura do disco obtido (e) e leitura no XRite i7(f).

3.6 Metodologia para Análises dos Graus de Conversão

3.6.1 Metodologia para Análise dos Graus de Conversão Via FTIR

No presente trabalho a obtenção da curva de conversão foi realizada via espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier em tempo real (RT-FTIR). Utilizou-se o espectrofotômetro de infravermelho (FTIR) modelo Frontier do fabricante PerkinElmer

acoplado ao acessório de refletância especular sobre o qual foi colocado diretamente a amostra. Para polimerização a amostra foi irradiada durante 160 segundos utilizando o próprio fotoativador LED (densidade de potência de $1200 \pm 200 \text{ mW/cm}^2$ conforme informado em seções anteriores do presente trabalho) mantido em pedestal durante todo tempo para que não houvesse variações entre a distância da amostra e da fonte de luz. A distância mantida entre fonte de luz e amostra foi de 2 mm mantida constante ao longo dos experimentos.

O fotoativador foi acionado em modo contínuo de irradiação sobre a amostra cuja espessura aproximada foi mantida em 2 mm. A temperatura da sala mantida próximo ao valor de referência de 22°C .

Figura 33 - Aparato experimental para verificação do grau de conversão

Abaixo está apresentada uma foto do aparato experimental.

Figura 34 – Foto do aparato experimental para análise do grau de conversão via FTIR

Os resultados foram avaliados em conjunto para entender como se relaciona a conversão com as demais propriedades mecânicas e cor estudadas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Preparação do Adesivo Dental

Para iniciação da polimerização é importante que os fotoiniciadores estejam solubilizados de forma homogênea visando evitar a geração de pontos concentradores de tensão os quais potencializam a probabilidade de quebra catastrófica devido à polimerização não uniforme ao longo da extensão da resina. Visando evitar a geração de tensões de polimerização não faz sentido a utilização de resinas com fotoiniciadores não solubilizados homogeneamente no contexto da odontologia. Quando fotoiniciadores estão distribuídos em regiões preferenciais ao longo da extensão do material espera-se como consequência que a cinética de reação seja diferente ao longo da amostra de forma que a polimerização não ocorra de forma homogênea gerando, por sua vez, uma resina cuja resistência mecânica não é uniforme ao longo da geometria da amostra.

Através da metodologia adotada as amostras foram obtidas para as diferentes concentrações de fotoiniciadores. Para as amostras contendo fotoinicidores em concentração de 10% em massa foi possível comprovar de forma prática a inviabilidade da utilização como material odontológico uma vez que a solubilização dos fotoiniciadores na matriz polimérica ocorreu apenas parcialmente (Irgacure® 819) ou demandou tempo demasiado de agitação mecânica (Canforoquinona e PPD).

Para o Irgacure® 819 ficou evidente pela presença de cristais no fundo da amostra que o coeficiente de solubilidade foi ultrapassado conforme se pode observar na foto abaixo.

Figura 35 – Foto da amostra contendo Irgacure® 819 na concentração de 10% em massa

Para a CQ e a PPD na concentração de 10% em massa a solubilização ocorreu, porém demandou tempo demasiado de agitação. Ainda, após a polimerização para preparação dos corpos de prova para os testes mecânicos e teste de cor foi possível verificar visualmente a existência de regiões nitidamente diferentes em alguns trechos. Foi observado regiões mais cristalinas em partes do material e em outros trechos regiões com baixo grau de polimerização. Essas falhas de polimerização também atuam como concentradores de tensão capazes de potencializar a quebra da resina dental e, portanto, essas amostras também não são viáveis para utilização odontológica.

Devido à não polimerização (ou polimerização não uniforme) as amostras contendo 10% em massa de fotoiniciadores (independentemente do fotoiniciador utilizado) nas foram descartadas para uso no adesivo dental experimental do presente estudo e não tiveram outras propriedades caracterizadas. Vale destacar também que, mesmo para os fotoiniciadores nos quais a polimerização ocorreu, já era esperado que a obtenção de um material não homogêneo após a polimerização ocorresse visto que para a condição de concentrações altas de fotoiniciadores, como é o caso da condição contendo 10% em massa, ocorre um afastamento da lei de absorção de Beer-Lambert.

No que se refere à preparação de amostras para os testes de cor e teste mecânicos, os corpos de prova foram obtidos conforme metodologia proposta. Faz-se importante ressaltar que na preparação de corpos de prova para análise de cor, o tempo de irradiação utilizado foi de 20 segundos e foi perceptível, mesmo sem realizar análises mecânicas, a obtenção de um material com baixo módulo de elasticidade e baixa tenacidade à fratura. As amostras com concentração de 0,01% ficaram gelatinosas e extremamente frágeis o que indica que essa concentração não é viável para prática odontológica uma vez que 20 segundos é o tempo de irradiação usualmente utilizado para promover a polimerização de materiais restauradores. A exceção na condição de concentração de 0,01% em massa foi a CQ com EDB 1% que apesar de ainda muito frágil possibilitou a caracterização.

Abaixo está apresentada uma foto que representa o aspecto geral dos materiais obtidos para o fotoiniciador Irgacure® 819 na concentração de 0,01%. Foi possível observar de forma visual que o material apresentou baixa rigidez, uma pequena deformação plástica e muito baixa tenacidade pois uma pequena quantidade de energia foi capaz de promover a quebra do material.

Figura 36 – Aspecto geral das amostras contendo fotoiniciadores na concentração de 0,01% em massa. Observa-se um material gelatinoso de baixa tenacidade.

Para as amostras dos fotoiniciadores CQ e Irgacure[®] 819 com concentrações na faixa entre 0,1% e 1% foi possível obter os corpos de prova necessários para os testes do presente estudo. Abaixo é apresentada uma foto que representa o aspecto geral dos materiais obtidos nessa faixa de concentração para a Canforoquinona e Irgacure[®] 819.

Figura 37 - Aspecto geral das amostras contendo fotoiniciadores com concentrações na faixa de 0,1% a 1,0 % em massa. Observa-se um material bem definido e não gelatinoso.

Para a PPD, quando utilizado tempo de 20 segundos de irradiação, foi verificado que todas as amostras, sem exceção, ficaram com propriedades mecânicas baixas independentemente da

concentração. Para concentrações iguais ou menores a 0,75% em massa observou-se a não polimerização da resina. Mesmo a concentração de 1% o material obtido não possibilitou a caracterização. As fotos abaixo representam o comportamento geral das amostras contendo 1% de fotoiniciador PPD.

Figura 38 – Amostra contendo 1% de PPD (amostra com maior grau de polimerização observado visualmente). Verifica-se a obtenção de um material flexível (a) porém frágil (b).

Visando apenas viabilizar a caracterização dos compostos contendo a PPD adotou-se um tempo de irradiação maior em relação aos materiais contendo Irgacure[®] 819 e o conjunto CQ/EDB para as análises de cor e dureza. Dessa forma, para análise de dureza enquanto para o Irgacure[®] 819 e sistema CQ/EDB o tempo de irradiação utilizado foi de 20 segundos, para as amostras contendo PPD o tempo de irradiação foi de 80 segundos. Para as demais análises mecânicas de resistência à fratura (resistência à compressão e à tensão diametral) o tempo de 80 segundos foi mantido para todas as amostras conforme metodologia prevista no início do estudo.

Resumidamente, a partir da preparação das amostras foi possível antecipar que o trabalho com concentrações próximas de 0,01% e 10% em massa são inviáveis do ponto de vista da prática odontológica e, ainda, para essas condições não foi possível obter materiais para caracterização seguindo a metodologia proposta. Para as amostras contendo os fotoiniciadores CQ e Irgacure[®] 819 na faixa concentração de 0,1% a 1% um material vítreo característico de adesivos dentais foi obtido e, assim, para essas amostras foi possível realizar as diversas análises propostas no presente estudo. Por fim, para a PPD foi possível constatar que tempos prolongados de irradiação e condições diferentes aos demais fotoiniciadores do presente estudo são necessárias.

5.2 Espectros de Absorção das Amostras Preparadas

Para obtenção do espectro de absorção, normalmente, os fotoiniciadores são solubilizados em solventes escolhidos de forma a não interferir na absorção da amostra nas regiões de interesse do espectro. Como o objetivo nesse tipo de análise é geralmente apenas observar o comportamento do fotoiniciador ao receber a incidência de luz em diferentes comprimentos de onda, usualmente são utilizados solventes com alta transmitância como álcoois, éteres, ésteres, entre outros.

Visando a obtenção de resultados com maior relevância para o contexto odontológico no presente trabalho o solvente utilizado foi a própria resina base composta pela mistura 50%/50% em massa de BisGMA e TEGDMA.

Para a resina base o espectro de absorção foi obtido através de um filme fino com resina entre as lâminas apenas para uma interpretação qualitativa.

Figura 39 – Espectro de absorção filme fino resina base

O espectro de absorção foi medido através de um filme de resina muito fino preparado com a resina base entre folhas de PVC. A espessura estimada do filme de resina preparado está na ordem de grandeza de 1 milímetro, porém uma vez que existe uma grande incerteza na medida de espessura, o espectro acima foi obtido visando apenas inferir (de forma grosseira)

que a amostra de resina base entre filmes de PVC apresenta absorção significativa apenas para regiões de comprimentos de ondas menores que 300 nm. Vale ressaltar que essa medida é relevante no entendimento do comportamento das amostras preparadas no presente trabalho uma vez que a curva foi obtida para a resina base sem fotoiniciadores. Por fim, é importante reforçar que a utilização de um filme muito fino em vez da utilização de uma cubeta padrão na análise de absorção foi necessária devido à resolução de absorbância do equipamento.

Com exceção da lâmina utilizada para o entendimento da matriz polimérica, todas os espectros de absorção para as demais amostras foram obtidos utilizando uma cubeta de espessura de 1 cm (comprimento ótico). Abaixo estão apresentados os espectros de absorção para as amostras para cada fotoiniciador (Irgacure[®] 819, canforoquinona e PPD) nas concentrações de 0,01%, 0,10%, 0,25%, 0,50%, 0,75%, e 1,00% em massa. Para a canforoquinona foi utilizado o EDB como coiniciador na proporção constante de 1,00% em massa.

Figura 40 – Espectro de absorção das amostras contendo diferentes concentrações de canforoquinona

Figura 41 - Espectro de absorção das amostras contendo diferentes concentrações de Irgacure[®] 819

Para a PPD a menor quantidade de preparo foi amostra com concentração de 0,05% e abaixo está apresentado o espectro de absorção.

Figura 42 - Espectro de absorção das amostras contendo diferentes concentrações de PPD.

5.3 Resultados dos Graus de Conversão

As curvas com os graus de polimerização foram obtidas para um tempo de irradiação total de 160 segundos. Os dados foram obtidos através da análise da variação da banda com absorção em 815 cm^{-1} (ligação vinílica C=C) e da ligação C-O em 1054 cm^{-1} (utilizado como padrão interno) conforme equação 8 apresentada na seção “2.12.3 Análise do Grau de Conversão”.

As curvas para cada fotoiniciador estudado são apresentadas a seguir.

Figura 43 – Grau de conversão de adesivo dental composto por (BisGMA/ TEGDMA 50%/50% em massa), coiniaciador EDB (concentração de 1% em massa) e canforoquinona (diferentes concentrações) em função do tempo da polimerização através de fotoativador LED 3M ESPE

Figura 44 - Grau de conversão de adesivo dental composto por (BisGMA/ TEGDMA 50%/50% em massa) e fotoiniciador Iracure 819 (diferentes concentrações) em função do tempo da polimerização através de fotoativador LED 3M ESPE .

Figura 45 - Grau de conversão de adesivo dental composto por (BisGMA/ TEGDMA 50%/50% em massa) e fotoiniciador PPD (diferentes concentrações) em função do tempo da polimerização através de fotoativador LED 3M ESPE .

Para efeito de comparação dos resultados, o adesivo dental “Single Bond Universal” comercializado pela 3M foi analisado seguindo a mesma metodologia.

Figura 46 - Grau de conversão de adesivo dental Single Bond Universal da 3M.

Faz-se importante documentar que a distância entre fonte de luz e a amostra foi mantida em 2 mm ao longo de todo experimento.

A análise dos graus de conversão permite o entendimento global das demais propriedades observadas. Em especial, as propriedades mecânicas estão diretamente relacionadas com o grau de conversão obtido para o material de forma que quanto maior o grau de conversão maior a rigidez do material e maior a resistência dos materiais à fratura.

O valor absoluto do grau de conversão medido via FTIR pode variar de acordo com o padrão interno escolhido como referência para o cálculo, porém visando eliminar essa variável mediu-se também um adesivo comercial de referência em tratamentos odontológicos para efeito de comparação.

Comparando os graus de conversão obtidos para as diferentes amostras preparadas com o adesivo comercial foi possível verificar que todas amostras apresentaram grau de conversão da mesma ordem de grandeza, porém para a PPD a velocidade de polimerização foi bastante inferior em relação às demais amostras de forma que tempos superiores a 80 segundos foram necessários para obter um resultado semelhante aos demais fotoiniciadores quando irradiados por 20 segundos (tempo 4 vezes menor). Para a PPD foi possível observar um tempo de indução significativo (da ordem de 10 segundos) para o início da reação de polimerização o que justifica a dificuldade na obtenção de amostras conforme discutido na seção anterior.

Os gráficos permitem concluir que as amostras contendo diferentes concentrações de CQ com EDB (1% em massa) foram as que proporcionaram maior velocidade de reação. Mantendo

como referência que na prática odontológica o tempo de irradiação utilizado pelos dentistas é de aproximadamente 20 segundos por incremento de adesivo, pode-se dizer que nessas condições a CQ oferece a possibilidade de obter um adesivo com grau de conversão maior em relação aos demais fotoiniciadores.

Por fim, conforme esperado, foi possível verificar experimentalmente que a velocidade de reação e o grau de conversão estão intimamente relacionados com a concentração de fotoiniciador de forma que quanto maior a concentração maior a velocidade para atingimento do máximo grau de conversão. Ainda, foi possível verificar que a velocidade de polimerização das amostras contendo Irgacure® 819 foram as que mostraram maior dependência com a concentração na faixa de concentração estudada.

5.4 Espectro de Irradiação da Fonte e Densidade de Potência

Para fotopolimerização foi utilizado o fotoativador LED da 3M ESPE. Conforme informado no manual do fabricante, o equipamento fotopolimerizador LED 3M ESPE apresenta como fonte de luz um 1 LED com semiconductor (InGaN) com densidade de potência de $1200 \pm 200 \text{ mW/cm}^2$ (medido a 0 mm da fonte ou irradiância sob a fibra ótica do equipamento). Abaixo estão apresentados, respectivamente, o espectro de emissão medido, a densidade de potência medida, fotos do LED de InGaN e uma foto do fotoativador utilizado.

Figura 47– Espectro de Irradiação do fotoativador utilizado

Verificou-se que a densidade de potência medida diretamente no radiômetro RT111 conforme descrito na seção de metodologia foi de $950 \pm 100 \text{ mW/cm}^2$ quando a luz é irradiada sob o sensor (distância zero entre fonte de luz e sensor de densidade de potência) o que concorda com os resultados fornecidos pelo fabricante.

Figura 48 – Aferição da densidade de potência do LED utilizado (a foto apresenta um ponto de medida)

Figura 49 – Foto do LED utilizado no presente trabalho em que ‘a’ está o LED desligado e ‘b’ o LED ligado.

Figura 50 – Imagem do fotoativador utilizado no presente trabalho

Fonte: Manual do usuário equipamento fotopolimerizador LED 3M ESPE versão 1 de 1/7/2012 extraído de [http://solutions.3m.com.br/3MContentRetrievalAPI/BlobServlet?lmd=1402406273000&locale=pt_BR&assetTy](http://solutions.3m.com.br/3MContentRetrievalAPI/BlobServlet?lmd=1402406273000&locale=pt_BR&assetType=MMM_Image&assetId=1361802411937&blobAttribute=ImageFile) pe=MMM_Image&assetId=1361802411937&blobAttribute=ImageFile em 23/6/2015

O espectro de irradiação do fotoativador utilizado fornece irradiância maior em comprimentos de onda próximo a 468 nm, porém existe uma emissão significativa na faixa de comprimento de onda entre aproximadamente 425nm e 510nm conforme verificado através do espectro medido.

Vale mencionar que experimentalmente observou-se que a densidade de potência varia significativamente com a distância entre a fonte de luz e a amostra o que acontece devido ao espalhamento da luz conforme citado ao longo do trabalho. Através do radiômetro RT111/LM-100 pode-se verificar o comportamento da densidade de potência fornecida pelo equipamento em função da distância.

Figura 51 – Densidade de potência do fotoativador 3M utilizado em função da distância.

Pode se observar que a densidade de potência sobre o sensor do radiômetro reduz de forma rápida e não linear. O gráfico acima permite quantificar o decaimento da energia real aplicada sobre a área de interesse. Uma leitura particular do gráfico é que, mesmo utilizando um fotoativador capaz de fornecer densidade de potência de $950 \pm 100 \text{ mW/cm}^2$, quando posicionado a uma distância de aproximadamente 10 mm (1cm) da amostra, a energia real para promover o início da polimerização é a metade da energia fornecida pelo equipamento.

Conforme apresentado na introdução e observado nos espectros de absorção, o Irgacure® 819 apresenta absorção significativa em comprimentos de onda próximos a 416nm, a canforoquinona em regiões do espectro próximas a 470nm e a PPD em regiões próximas a 396 nm. Assim o fotoativador 3M ESPE de uso bastante difundido no meio odontológico foi

capaz de promover a fotopolimerização das amostras contendo CQ e Irgacure[®] 819, pois as faixas de emissão da fonte e absorção do fotoiniciador são coincidentes o que concorda com os maiores graus de conversão medidos para esses fotoiniciadores quando submetidos a aplicação de luz para fotoiniciação.

Para a PPD a região de sobreposição entre os espectros de irradiação da fonte e espectro de absorção existe, mas com menor intensidade. Dessa forma, as curvas de grau de conversão revelaram que para a PPD graus de polimerização satisfatórios são obtidos somente após aplicação de luz por tempo prolongado.

O espectro de absorção obtido para o filme fino preparado com a resina base entre lâminas de PVC permite observar de forma qualitativa (devido ao erro associado à medida) que a absorção da mistura de BisGMA e TEGDMA não ocorre em regiões cujo comprimento de onda é superior a 350 nm ou, de outra forma, a absorção da resina base ocorre somente abaixo de 350 nm. Assim nos demais espectros de absorção obtidos para as diferentes amostras contendo fotoiniciadores espera-se que absorções abaixo de 350nm sejam influenciadas pelos componentes da matriz polimérica ou material das lâminas e não necessariamente pelo fotoiniciador utilizado. De outra forma, é importante evidenciar que as regiões de absorção acima de 350nm estão relacionadas aos fotoiniciadores.

Comparando os espectros de absorção entre os diversos fotoiniciadores, uma vez que foi utilizado o mesmo comprimento ótico (o tamanho da cubeta utilizada na análise foi mantido constante em 1cm), é possível verificar que para uma mesma concentração em massa, o Irgacure[®] 819 apresenta absorção significativamente maior, porém essa absorção se dá em regiões de comprimento de onda menores em relação a canforoquinona. Apesar da absorção do Irgacure[®] 819 ocorrer preferencialmente na região do UV do espectro de luz é importante ressaltar que essa absorção acontece de forma significativa até a região azul do espectro em comprimento de onda próximos a 450 nm.

5.5 Propriedades Mecânicas

5.5.1 Aspecto Geral dos Corpos de Prova

Para ilustração abaixo está apresentada uma foto dos corpos utilizados para análise de resistência à ruptura para os ensaios de compressão e diametral.

Figura 52 – Foto da geometria do corpo de prova preparado para resistência à compressão (direita) e à tensão diametral (esquerda). O ensaio de compressão é feito com corpo de prova cuja altura é duas vezes o diâmetro enquanto o ensaio de resistência à tensão diametral com corpo de prova cuja altura é a metade do diâmetro.

Os corpos de prova foram preparados conforme metodologia proposta. Para obtenção dos corpos de prova para ensaios de resistência à ruptura (resistência à tensão diametral e resistência à compressão), as amostras foram irradiadas por 80 segundos e, visualmente, foi possível verificar que a polimerização do material se deu de forma uniforme para os fotoiniciadores Irgacure[®] 819 e CQ ao longo de toda amostra. No entanto, para a PPD a polimerização ocorreu preferencialmente na região central (na qual a fonte de luz fica em contato direto por maior tempo) não se estendendo para toda amostra de forma que não se verificou a uniformidade na polimerização.

Figura 53 – Aspecto geral dos compostos preparados para testes mecânicos de resistência à fratura das amostras contendo PPD. Verifica-se uma separação de fases entre região polimerizada e não polimerizada. A região não polimerizada ocorreu preferencialmente em regiões próximas a tampa roxa do recipiente e a região polimerizada próxima a região central da amostra.

Conforme revelam as fotos, para a PPD embora a irradiação tenha ocorrido ao longo de toda amostra verifica-se nitidamente uma separação de fases entre região polimerizada e região não polimerizada. Verifica-se, portanto, que para a PPD a polimerização ocorreu preferencialmente em algumas regiões o que revela a dificuldade de polimerização desse material nas condições do presente estudo.

5.5.2. Controle da Geometria dos Corpos de Prova

De forma geral para os testes mecânicos incluindo o ensaio de compressão, ensaio de tensão diametral e dureza é importante que se faça o controle da geometria do corpo de prova a fim de se obter resultados que possam ser comparados. Dessa forma além dos resultados mecânicos a variação de cada parâmetro capaz influenciar na geometria (diâmetro e altura) dos corpos cilíndricos foi aferida através de micrômetro digital calibrado.

Para análise de dureza o aparato experimental e metodologia de prensagem foram suficientes para garantir que as medidas dos corpos de prova para testes de dureza se mantivessem com espessura de $2,5 \pm 0,1$ mm ao longo de todo estudo.

O resultado das medições dos corpos de prova para teste de compressão está apresentado na figura 55 e para teste de resistência à tensão diametral na figura 56. No entanto, primeiramente o diagrama da figura 54 resgata a correta interpretação estatística do gráfico “box-plot” para facilitar as análises e interpretação de resultados.

Figura 54 – Diagrama ilustrativo de um box-plot

Figura 55 – Box-plot das medidas de diâmetro e altura obtidas para os corpos de prova preparados para o ensaio de compressão.

Figura 56 - Box-plot das medidas de diâmetro e altura obtidas para os corpos de prova preparados para o ensaio de resistência à tensão diametral.

Pode-se verificar através dos resultados apresentados que foi possível controlar a geometria do corpo de prova ao longo dos diversos ensaios. A exatidão das medidas de altura, diâmetro e espessura em relação às medidas sugeridas na metodologia foi alta pois analiticamente verificou-se um desvio baixo (inferior a 3%) o que do ponto de vista prático pode ser considerado irrelevante para as análises mecânicas estudadas. No que se refere a precisão, os baixos desvios padrões obtidos revelam que foi possível controlar as variáveis externas ao experimento.

5.5.3 Resistência à Fratura (Resistência à Compressão e Resistência à Tensão Diametral)

Abaixo está apresentado na figura 57e na figura 58, respectivamente, os resultados de resistência à compressão e resistência à tensão diametral obtidos para os diferentes fotoiniciadores nas concentrações estudadas.

Figura 57 – Resultados de resistência à compressão para os materiais estudados

Figura 58 – Resultado de resistência à tensão diametral para os materiais estudados

De forma geral pode-se perceber através da extensão das caixas ao longo dos gráficos que houve uma grande dispersão dos resultados mecânicos encontrados. Conforme já mencionado, como foi possível controlar a geometria dos corpos de prova ao longo dos experimentos pode-se dizer, portanto, que a dispersão dos resultados não se deve à fatores externos durante a preparação dos corpos de prova e sim às características das diversas amostras preparadas e a complexidade do fenômeno fotoquímico que ocorre no material.

A dispersão observada para cada condição de concentração e cada fotoiniciador estudados entre outros fatores está associada à polimerização. Conforme apresentado na seção “2.8 Grau de Conversão e Parâmetros Cinéticos de Polimerização de Resinas” a propagação das reações de polimerizados dependem de diversos fatores como a sobreposição da banda de absorção do fotoiniciador com o espectro da fonte de luz emitida, da concentração e dispersão dos radicais livre gerados ao longo da amostra, da densidade de potência fornecida pela fonte de luz, da concentração de oxigênio no meio, entre outros. Apesar de se propor uma metodologia para minimizar influências externas e garantir a repetibilidade nos experimentos vale mencionar que existem fatores de difícil controle como a real densidade de potência fornecida pelo equipamento e consequentemente o controle da taxa de polimerização. Ainda, a extensão das reações de propagação e crescimento da cadeia polimérica depende de questões probabilísticas como a interação entre radicais livres com monômeros, depende da mobilidade das cadeias, da difusão das espécies reativas no meio, entre outros fatores que podem causar

pequenas diferenças no grau de cristalinidade em locais específicos. No entanto, essas pequenas variações resultantes do processo de polimerização que ocorrem ao longo do material são capazes de gerar variações significativas na análise de propriedades mecânicas. Portanto, era esperado uma dispersão inerente ao processo estudado o que se confirmou através dos resultados obtidos. Vale ressaltar ainda que a análise de 5 amostras permite ter uma visão geral das propriedades estudadas e algumas tendências, porém uma quantidade de amostras maior seria desejável para reduzir a variação entre os resultados obtendo assim resultados com menor dispersão.

Comparando a resistência à fratura entre as análises de compressão e tensão diametral pode-se observar que a magnitude da máxima carga suportada para o ensaio de resistência à tensão diametral é menor que o ensaio de compressão. Abaixo, os resultados dessas duas análises foram consolidados em um único gráfico no qual se podem verificar 3 regiões distintas.

Figura 59 – Resultados mecânicos de resistência à fratura consolidados: cs - compressão e DTS - resistência à tensão diametral

*1 – Região abaixo da qual quebras indicam que o material não deve ser utilizado em restaurações pois conforme apresentado na seção “2.12.1 Análises Mecânicas” do

presente trabalho a carga mecânica exercida sobre os dentes durante a mastigação atinge pressões de até 15Mpa.

*2 – Região na qual se concentraram os resultados de resistência à tensão diametral obtidos

*3 – Região na qual se concentraram os resultados de resistência à compressão

Os resultados revelam que a fratura resultante da aplicação de tensão ao longo do diâmetro (resistência à tensão diametral) irá ocorrer anteriormente a quebra devido à compressão. Ainda, se pode observar que em geral os resultados de compressão apresentaram uma dispersão maior em relação aos resultados de resistência à tensão diametral. Pode-se inferir pela análise conjunta dos dados que quanto maior o corpo de prova maior a variação na propriedade mecânica do material polimerizado, porém a medida que se reduz o tamanho do corpo de prova até a escala de alguns milímetros (o que ocorre normalmente em pequenas intervenções odontológicas) menor se torna essa dispersão e, também, menor é a magnitude da resistência do material pois a resistência à fratura se torna menor.

Pode-se inferir, portanto, que de forma geral restaurações dentais pequenas são mais susceptíveis a fratura em relação a restaurações maiores e a fratura normalmente ocorre do centro para fora do material devido a componente cisalhante da tensão.

Abaixo está um fluxo que apresenta de forma esquemática o comportamento verificado experimentalmente ao longo das análises de resistência à fratura pela aplicação de tensão diametral.

Figura 60 – Comportamento geral da quebra dos corpos de prova estudados quando submetidos ao ensaio de resistência à fratura pela aplicação de tensão diametral. Verifica-se que quando a força é aplicada no material (a) o corpo se quebra do centro para conforme digrama (b) e foto do corpo fraturado (c)

Comparando os resultados entre diferentes fotoiniciadores observa-se que, em uma primeira análise, não existe um padrão de resultados bem definido à medida que ocorre a variação na concentração de fotoiniciador. A exceção foi a canforoquinona para a qual pode-se dizer que de forma geral os resultados de resistência à fratura pela aplicação de tensão diametral se mantiveram em um patamar próximo a 50 MPa independentemente da concentração de fotoiniciador.

Através de análise via teste de hipótese de ANOVA e Turkey para identificar possíveis grupos de resultados é possível verificar de forma estatística se um conjunto de resultados são iguais ou diferentes entre si levando em conta os desvios obtidos nas medidas. O teste de ANOVA considera uma hipótese conhecida como “hipótese nula” na qual se define que os resultados são iguais entre si (pertencentes a um mesmo grupo de valores). Assumindo um nível de significância de 0,05 (ou de outra forma uma margem de segurança de 95%) a interpretação usualmente utilizada é que se p-valor for menor que o nível de significância (5%) a hipótese nula é rejeitada (o que significa que o grupo de resultados são diferentes entre si) e, opostamente, se p-valor $> 0,05$ a hipótese nula é verdadeira. Por fim, quanto mais o valor se afasta do nível de significância menor é a probabilidade de a hipótese nula ser falsa ou, de outra forma, mais assertivo é a afirmação que os resultados são iguais entre si.

O teste de ANOVA por definição deve ser empregado em grupo de dados desde que sigam uma distribuição normal. No presente trabalho os dados se mostraram normais e por isso o teste de ANOVA pode ser aplicado e interpretado diretamente.

A partir de teste de ANOVA foi possível confirmar com margem de confiança de 95% que para a canforoquinona os resultados de resistência à tensão diametral são iguais independentemente da concentração de canforoquinona utilizada. Através da análise dos gráficos abaixo verifica-se pelo valor do p-valor de 0,598 que os resultados realmente são iguais entre si e a análise de Turkey confirma que não existe grupos diferentes. A análise de Turkey indica que se um intervalo não contém o zero, a média correspondente ao grupo de valores são significativamente diferentes.

Figura 61 – ANOVA (a) e análise de Turkey (b) para amostras de Canforoquinona (EDB 1%) para o ensaio mecânico de resistência à fratura pela aplicação de tensão diametral.

De forma semelhante fazendo testes de hipótese ANOVA para as amostras de canforoquinona considerando o ensaio de compressão verifica-se que os resultados podem ser considerados pertencentes a um mesmo grupo pois p-valor é 0,116 (p-valor>0,05), porém há uma diferença entre a concentração de 0,01% com as demais estudadas (por esse motivo p-valor ficou menor em relação ao outro ensaio). A partir da análise do gráfico verifica-se que nessa concentração obteve-se o melhor resultado de resistência à fratura para a canforoquinona.

Figura 62 - ANOVA (a) e análise de Turkey (b) para amostras de Canforoquinona (EDB 1%) para o ensaio mecânico de resistência à fratura por compressão.

Conclui-se, portanto, que para a canforoquinona não se observaram variações significativas nos resultados de resistência à tensão diametral e resultados de compressão em função da concentração pois obteve-se apenas um grupo de resultados para cada análise

conforme análise estatística de ANOVA. No entanto, o ponto com 0,01% se mostrou relativamente superior no resultado de compressão o que concorda com a literatura uma vez que se espera que concentrações menores de fotoiniciador proporcionem uma polimerização mais uniforme com menor geração de pontos concentradores de tensão os quais potencializam a probabilidade de quebra catastrófica especialmente no teste de compressão em que o comprimento do corpo de prova é maior. Por fim, é fundamental destacar que todos os resultados de canforoquinona foram obtidos fixando-se a concentração do coiniaciador EDB em 1% em massa. Pelas análises realizadas não se podem fazer inferências sobre como seria o comportamento mecânico das amostras para outras concentrações de coiniaciador, no entanto, se pode afirmar que nessa condição estudada a concentração de fotoiniciador foi indiferente no que se refere à resistência máxima à fratura.

Para o Irgacure[®] 819 os testes de ANOVA confirmam que não houveram resultados significativos para amostras com 0,01% conforme já se sabia pois não foi possível preparar amostras nessa concentração, porém para ambos os testes de resistência à fratura um comportamento superior foi observado na condição de concentração de 0,1% a partir da qual ocorreu uma relativa queda de desempenho para as demais concentrações. De forma geral, em ambos os testes foi possível obter 3 grupos de resultados conforme tabela no canto inferior direito no gráfico de Turkey.

Figura 63 - ANOVA (a) e análise de Turkey (b) para amostras de Irgacure[®] 819 para o ensaio mecânico de resistência à fratura pela aplicação de tensão diametral.

(a)

(b)

Figura 64- ANOVA (a) e análise de Turkey(b) para amostras de Irgacure[®] 819 para o ensaio mecânico de resistência à fratura por compressão.

(a)

(b)

Para a PPD verificou-se resultados de resistência à fratura por compressão superiores em relação aos demais fotoiniciadores porém não se obteve um padrão de resultados nos ensaios de resistência à fratura por tensão diametral conforme revelam as figuras abaixo.

Figura 65 - ANOVA (a) e análise de Turkey(b) para amostras de PPD para o ensaio mecânico de resistência à fratura pela aplicação de tensão diametral.

(a)

(b)

Figura 66 - ANOVA (a) e análise de Turkey(b) para amostras de PPD para o ensaio mecânico de resistência à fratura por compressão.

(a)

(b)

Por fim fazendo uma comparação geral entre os três fotoiniciadores estudados obtém-se, respectivamente, os seguintes gráficos para resistência a compressão e resistência à tensão diametral.

Figura 67 – Comparação entre diferentes fotoiniciadores via ANOVA para o teste de resistência à fratura (a) por compressão e (b) pela aplicação de tensão diametral.

(a)

(b)

O p-valor para o ensaio de compressão e de resistência à tensão diametral revela que os resultados podem ser considerados pertencentes a um mesmo grupo em cada análise. Para o ensaio de resistência à tensão diametral a PPD apresentou resultados relativamente melhores mas vale ressaltar que os corpos de prova foram escolhidos utilizando apenas a região polimerizada conforme apresentado na figura 53 (“Seção 5.5.1 Aspecto Geral dos Corpos de Prova”) já que para a PPD obteve-se nitidamente uma diferença entre região polimerizada e não

polimerizada. O que se observa pela comparação e análise conjunta dos dados é que independentemente do fotoiniciador a fratura ocorre primeiramente pela aplicação da tensão diametral e se utilizado um tempo de irradiação de 80 segundos a PPD pode apresentar um comportamento igual ou superior aos demais fotoiniciadores. Importante ratificar que é mandatório que ocorra um tempo de irradiação igual ou superior 80 segundos pois para tempos menores a PPD se transforma em um material gelatinoso conforme sugerido pelo baixo grau de polimerização nos gráficos de conversão da PPD em relação aos demais e as fotos apresentadas e discutidas anteriormente na seção “5.1 Preparação do Adesivo Dental”.

Visto que na prática odontológica não seria possível escolher a região polimerizada para qualquer fotoiniciador (em particular a PPD) pois o ambiente bucal não permite essa verificação visual e, ainda, que a PPD se mostrou de difícil manuseio e difícil controle na preparação das amostras, espera-se que ocorra uma maior suscetibilidade a erros externos para esse fotoiniciador e definitivamente não se aconselha o seu uso como fotoiniciador único ou principal na composição de materiais restauradores.

5.5.3 Dureza Barcol

As medidas de dureza foram obtidas utilizando discos com espessura de $2,5 \pm 0,1$ mm e preparados conforme a metodologia proposta.

Abaixo são apresentados os resultados obtidos nos testes de dureza Barcol para as amostras contendo Canforoquinona e Irgacure® 819.

Figura 68 – Box Plot dos resultados de dureza Barcol obtidos para amostras: EDB1% + canforoquinona em diferentes concentrações e Irgacure[®] em diferentes concentrações.

Pelos gráficos de dureza Barcol apresentados pode-se verificar que houve um comportamento diferente entre os fotoiniciadores canforoquinona e Irgacure[®] 819. Para a canforoquinona, a dureza apresentou um ponto máximo próximo a 55 Barcol na concentração de 0,5% enquanto que para o Irgacure[®] 819 a dureza apresentou um comportamento assintótico próximo a 50 Barcol com o aumento da concentração.

Para referência foi verificado a dureza típica de um material cerâmico (vidro) quando analisada com durômetro Barcol está na faixa de 85 – 95 Barcol, a dureza de resinas dentais com cargas de reforço normalmente se encontra no valor mínimo de 70 Barcol e, por fim, dureza de adesivos dentais em valores próximos a 60 Barcol.

Considerando que no presente trabalho a formulação adotada não continha qualquer tipo de carga de reforço diferentemente de adesivos odontológicos convencionais de mercado, pode-se dizer que o material cumpre a função de adesivo para as concentrações iguais ou maiores que 0,5% pois nesses casos ambos fotoiniciadores (Irgacure[®] 819 e CQ) apresentaram uma dureza típica desse tipo de material. Importante deixar claro que o material poderia ser usado na prática odontológica visto que necessariamente sob o adesivo sempre é aplicado o material restaurador (a resina com carga de reforço por exemplo) e, portanto, não é mandatório que o adesivo tenha a mesma dureza do material restaurador. O adesivo tem por função promover a

ancoragem do material restaurador sobre o dente e durezas da ordem de grandeza de 50 Barcol são aceitáveis.

As análises de dureza Barcol para a PPD foram zero em todos os casos o que significa que o material não ofereceu qualquer resistência a penetração através da metodologia adotada. Na prática não houve polimerização quando utilizado o mesmo tempo de irradiação de 15 segundos dos demais fotoiniciadores conforme metodologia proposta. Assim para que fosse possível observar algum comportamento dos compostos contendo PPD um tempo 4 vezes maior (60 segundos) foi utilizado para irradiação.

Figura 69 – Resultados Dureza Barcol para PPD

Pelos resultados acima apresentados para a PPD pode-se observar que não foi possível obter um padrão de comportamento mesmo quando utilizado tempo de irradiação de 60 segundos. Esse resultado ratifica que a PPD, se utilizada, deve ser exposta ao tempo igual ou superior a 80 segundos de irradiação para que graus de conversão semelhantes aos demais fotoiniciadores estudados sejam atingidos e para que propriedades mecânicas semelhantes as demais amostras sejam obtidas.

Ao longo das análises de dureza do presente estudo, a leitura realizada com durômetro Barcol se deu na face do material que sofreu aplicação direta da luz irradiada pelo fotoativador. É interessante perceber que o material polimerizado apresentava uma profundidade de 2,5 mm e para algumas condições de concentração (concentrações baixas) dos fotoiniciadores Irgacure® 819 e CQ e, também, para todas as amostras contendo PPD quando a leitura era realizada na

face oposta o resultado de dureza era um pouco menor. Esse comportamento ratifica que muito provavelmente deve existir um gradiente de conversão ao longo da profundidade do material de forma que graus de conversão menores podem ser obtidos com aumento da profundidade.

Esse gradiente de dureza ao longo de algumas amostras indicam um possível motivo para os baixos valores dos graus de conversão (graus de conversão máximo ao longo do experimento se mantiveram próximos a 40%). O motivo está na densidade de luz efetiva para promover a polimerização pois vale ressaltar que na análise de conversão via FTIR o LED foi posicionado a 2mm da amostra e a leitura do equipamento FTIR ocorre na face oposta à qual não está em contato com a luz (da ordem de 0,5 mm de espessura) e, no teste de dureza, a distância entre a fonte de luz e a amostra é zero (o fotoativador é posicionado em cima da amostra) porém a espessura do material também é de 2,5 mm.

Pode-se confirmar, portanto, que resultados de dureza satisfatórios foram obtidos para as amostras contendo o Irgacure[®] 819 e a canforoquinona, porém para as amostras contendo o fotoiniciador PPD não foi possível obter nenhum corpo de prova para realização das análises seguindo a metodologia adotada.

5.6 Cor

A preparação dos corpos de prova para os testes de cor foi realizada conforme metodologia proposta. Procurou-se analisar todas as condições de concentrações de fotoiniciadores estudadas, porém para algumas condições de concentrações não foi possível obter amostras para caracterização conforme apresentado na seção “5.1 Preparação do Adesivo Dental”.

Para os resultados de cor foram medidos os parâmetros L, a* e b* de 4 repetições (foram preparadas 4 amostras e realizado 1 análises de cor por amostra) para cada concentração de fotoiniciador utilizada.

Somente para as amostras contendo o fotoiniciador PPD o tempo de 20 segundos de irradiação proposto no presente trabalho não possibilitou a obtenção de corpos de prova para análise de cor. Assim, a comparação de cor será realizada apenas entre as amostras contendo canforoquinona e Irgacure[®] 819.

Figura 70 – Box Plot dos resultados obtidos para os parâmetros de cor (CIELab) para amostras com diferentes concentrações do fotoiniciador canforoquinona (com EDB 1%) e fotoiniciador Irgacure[®] 819.

Para facilitar a visualização e comparação entre CQ e Irgacure[®], o gráfico da figura 70 foi separado por parâmetro de cor nas figuras seguintes.

Figura 71 – Resultados de Cor para o parâmetro L (CIELab) para diferentes concentrações dos fotoiniciadores canforoquinona (com coiniador EDB 1% em massa) e Irgacure[®] 819.

Figura 72 - Resultados de Cor para o parâmetro a^* (CIELab) para diferentes concentrações dos fotoiniciadores canforoquinona (com coiniador EDB 1% em massa) e Irgacure[®] 819.

Figura 73 - Resultados de Cor para o parâmetro b^* (CIELab) para diferentes concentrações dos fotoiniciadores canforoquinona (com coiniador EDB 1% em massa) e Irgacure[®] 819.

Os resultados de cor obtidos para as amostras contendo canforoquinona e Irgacure[®] 819 revelaram um padrão pois, ao analisar os parâmetros L, a^* e b^* , pode-se observar que

independentemente do fotoiniciador ocorre uma redução no parâmetro L, redução no parâmetro a^* e aumento no parâmetro b^* . Portanto, o escurecimento e amarelamento da resina ocorre em todos os casos independente do fotoiniciador utilizado.

O parâmetro L (luminância) está relacionado com a opacidade do material de forma que uma redução nesse parâmetro indica que o material tende a ficar mais escuro reduzindo a transmitância do material. Interessante perceber que quantitativamente houve redução na transmitância para ambos fotoiniciadores mas, de forma geral, essas alterações foram insignificantes para as amostras contendo concentrações acima de 0,25% de fotoiniciador.

O parâmetro a^* está relacionado com as colorações verde e vermelho de forma que quanto maior o valor do parâmetro a^* maior a percepção da cor vermelha e, opostamente, quanto menor o valor do parâmetro a^* maior a percepção da cor verde. Assim, a redução observada no parâmetro a^* indica que o composto se afasta da coloração vermelha (se aproxima da coloração verde) com o aumento da concentração de fotoiniciador.

O parâmetro b^* está relacionado com as colorações amarela e azul de forma que quanto maior o valor do parâmetro b^* maior a percepção da cor amarela e, opostamente, quanto menor o valor do parâmetro b^* maior a percepção da cor azul. O aumento no parâmetro b^* indica que houve um amarelamento com o aumento da concentração para ambos fotoiniciadores, porém esse aumento de coloração deu de forma mais intensa para a canforoquinona.

Analisando de forma conjunta verifica-se que mudanças na tonalidade de cor estão associadas à polimerização dos monômeros da matriz de forma que quanto maior a concentração de fotoiniciador maior é a alteração na cor do material independentemente do fotoiniciador usado. Ainda, uma característica interessante é que na faixa de concentração entre 0,1% e 1,0% a percepção de alteração de cor se torna menos evidente a medida que ocorre o aumento na concentração de fotoiniciador pois a variação na inclinação das curvas se torna menores. Por fim, a percepção da magnitude da alteração de tonalidade está associada ao fotoiniciador e observa-se que as alterações são mais evidentes para a canforoquinona em relação ao Irgacure[®] 819: o aumento da percepção do amarelo foi a característica mais marcante e a grandeza dos parâmetros de cor revelaram que a percepção do amarelo nas amostras de canforoquinona está entre duas e três vezes maior que o Irgacure[®] 819 para uma mesma concentração de fotoiniciador.

Abaixo estão apresentados os valores de ΔE calculados conforme cálculo apresentado na seção “2.5.1 Método CIELab para Caracterização de Cor” – equação 1.

Os valores obtidos para as amostras contendo canforoquinona são apresentados na tabela 4 na qual o resultado de ΔE permite verificar a variação entre as amostras com a mesma concentração de fotoiniciador. A tabela 5 traz os resultados de ΔE para comparação entre amostras de diferentes concentrações.

Tabela 4 – Valores dos parâmetros CIELab obtidos para amostras de canforoquinona em diferentes concentrações

	Canforoquinona / EDB 1%				
% em massa / Parâmetro de Cor	0,10%	0,25%	0,50%	0,75%	1,00%
L	94,0 ± 0,2	91 ± 1	91,7 ± 0,5	91,6 ± 0,6	91 ± 1
a*	-1,5 ± 0,1	-3,2 ± 0,5	-3,3 ± 0,2	-4,3 ± 0,1	-4,3 ± 0,5
b*	10 ± 1	26 ± 3	26 ± 2	33 ± 2	36 ± 4
ΔE	2,0	6,4	4,1	4,2	8,3

Tabela 5 – Valores calculados de ΔE entre amostras de diferentes concentrações do mesmo fotoiniciador canforoquinona.

	Canforoquinona / EDB 1%				
	0,10%	0,25%	0,50%	0,75%	1,00%
ΔE 0,10% - 0,25%	21,0				
ΔE 0,25% - 0,50%			6,5		
ΔE 0,50% - 0,75%					11,1
ΔE 0,75% - 1,00%					9,3
ΔE 0,10% - 1,00%	31,8				

De forma semelhante as tabelas anteriores os resultados obtidos para o Irgacure[®] 819 são apresentados na tabela 6 e na tabela 7.

Tabela 6 - Valores dos parâmetros CIELab obtidos para amostras de Irgacure® 819 em diferentes concentrações

	Irgacure 819				
% em massa / Parâmetro de Cor	0,10%	0,25%	0,50%	0,75%	1,00%
L	94,6 ± 0,2	94,9 ± 0,1	94,4 ± 0,2	94,3 ± 0,3	94,0 ± 0,2
a*	-1,4 ± 0,1	-2,0 ± 0,2	-3,5 ± 0,4	-4,7 ± 0,2	-5,3 ± 0,5
b*	6,1 ± 0,6	7,0 ± 0,5	10,7 ± 0,9	14,3 ± 0,5	16 ± 2
ΔE	1,3	1,1	2,0	1,2	4,1

Tabela 7 - Valores calculados de ΔE entre amostras de diferentes concentrações do mesmo fotoiniciador Irgacure® 819.

	Irgacure 819				
	0,10%	0,25%	0,50%	0,75%	1,00%
ΔE 0,10% - 0,25%	2,3				
ΔE 0,25% - 0,50%		5,6			
ΔE 0,50% - 0,75%			5,3		
ΔE 0,75% - 1,00%				4,5	
ΔE 0,10% - 1,00%	13,3				

Além da comparação entre diferentes amostras do mesmo fotoiniciador é possível comparar o parâmetro ΔE entre amostras de diferentes fotoiniciadores. Para isso, os pontos médios de cada condição foram tomados como referência conforme exemplo abaixo no qual se mostra a obtenção entre o valor de ΔE obtido na comparação entre a amostra de Irgacure® 0,1% e Canforoquinona 0,1%.

Exemplo:

$$L_{\text{IRGACURE}} = 94,6$$

$$a_{\text{IRGACURE}}^* = -1,4$$

$$b_{\text{IRGACURE}}^* = -6,1$$

$$L_{\text{CANFOROQUINONA}} = 94,0$$

$$a_{\text{CANFOROQUINONA}}^* = -1,5$$

$$b_{\text{CANFOROQUINONA}}^* = 10$$

$$\Delta L = 0,6$$

$$\Delta a^* = 0,1$$

$$\Delta b^* = 3,9$$

$$\Delta E = 3,9 \approx 4 \text{ (arredondamento)}$$

Abaixo está apresentada a tabela com todos os valores calculados.

Tabela 8 – Tabela com valores ΔE obtidos comparando as amostras com os fotoiniciadores Irgacure[®] 819 e Canforoquinona (EDB1%) em diferentes concentrações.

Irgacure 819	Canforoquinona				
	0,10%	0,25%	0,50%	0,75%	1,00%
0,10%	4	20	20	27	30
0,25%	3	19	19	26	29
0,50%	2	16	16	22	26
0,75%	5	12	12	19	22
1,00%	7	11	10	17	20

Conforme literatura era esperado que a percepção do amarelo e a percepção das alterações de cores fosse mais evidente para as amostras de canforoquinona devido à presença da amina como coiniciador. Isso se confirmou experimentalmente pois valores de b^* e do parâmetro ΔE são significativamente maiores para a canforoquinona em relação ao Irgacure[®] 819.

Em especial, considerando as tabelas com os valores dos parâmetros ΔE pode-se verificar que para a canforoquinona diferenças nítidas de cor e até colorações diferentes (conforme tabela 2 da seção “2.5.1 Método CIELab para Caracterização de Cor”) puderam ser percebidas mesmo comparando amostras com concentrações iguais de fotoiniciadores. Esse fato revela que pequenas variações entre as amostras (como espessura do corpo de prova, grau de conversão, entre outros fatores) podem causar mudanças significativas na cor. Para o Irgacure[®] 819, de forma geral, as mudanças de cor entre amostras com mesma concentração foram menos pronunciadas o que revela a maior repetibilidade da preparação desses corpos de prova o que, no contexto odontológico, pode indicar que adesivos contendo Irgacure[®] 819 são menos sensíveis a erros de preparação do dentista.

Comparando a alteração na cor entre amostras com diferentes concentrações de um mesmo fotoiniciador pode-se comprovar através do parâmetro ΔE que o aumento da concentração gera materiais com cores diferentes e que essa diferença é mais pronunciada para a canforoquinona.

Para que fosse possível realizar análises da variação de cor nos compostos contendo PPD optou-se por realizar testes irradiando as amostras de PPD por 80 segundos (tempo 4 vezes maior que o utilizado para os demais fotoiniciadores) uma vez que 20 segundos foi insuficiente para atingir graus de conversão significativos para as amostras contendo esse fotoiniciador.

Assim, foi possível obter os valores dos parâmetros de cor para a PPD, porém, é importante mencionar que a comparação entre PPD com os demais fotoiniciadores não deve ser realizada pois as condições experimentais utilizada para a PPD foi diferente. Provavelmente se os fotoiniciadores Irgacure® e Canforoquinona fossem polimerizados por 80 segundos resultados diferentes seriam observados e, ainda, do ponto de vista prático no segmento de restaurações não faz sentido irradiação por tempo demasiado no ambiente bucal.

Figura 74 - Resultados de Cor para (CIELab) para diferentes concentrações do fotoiniciador PPD com tempo de irradiação de 80 segundos.

Os resultados da PPD usando o tempo de irradiação de 80 segundos (4 vezes maior que o tempo utilizado para os demais fotoiniciadores) são apresentados abaixo.

Tabela 9 - Valores dos parâmetros CIELab obtidos para amostras de PPD em diferentes concentrações

% em massa / Parâmetro de Cor	PPD				
	0,10%	0,25%	0,50%	0,75%	1,00%
L	94,4 ± 0,2	94,3 ± 0,2	93,9 ± 0,5	93,1 ± 0,1	93,3 ± 0,4
a*	-7,4 ± 0,8	-2,9 ± 0,4	-4,9 ± 0,6	-6 ± 1	-7 ± 1
b*	23 ± 3	11 ± 1	19 ± 4	23 ± 3	24 ± 6
ΔE	6,2	2,2	8,2	6,3	12,2

Tabela 10 - Valores calculados de ΔE entre amostras de diferentes concentrações do mesmo fotoiniciador PPD.

	PPD				
	0,10%	0,25%	0,50%	0,75%	1,00%
ΔE 0,10% - 0,25%	17,0				
ΔE 0,25% - 0,50%		13,4			
ΔE 0,50% - 0,75%			11,4		
ΔE 0,75% - 1,00%				10,5	
ΔE 0,10% - 1,00%	20,9				

Com relação a PPD, também foi verificado variação da significativa (diferentes cores) conforme se pode verificar na tabela 9 e na tabela 10 sendo necessário, porém um tempo de fotoiniciação 4 vezes maior.

6 CONCLUSÃO

O presente trabalho foi capaz de prover uma revisão geral sobre conceitos relacionados às resinas dentais fotopolimerizáveis desde sua relevância no cenário nacional atual até o entendimento da complexidade envolvida em uma restauração dental. Foram apresentados e discutidos conceitos em tópicos básicos para o desenvolvimento e aplicação de materiais dentários os quais margeiam diferentes áreas do conhecimento tais como química, física, ciência dos materiais e biologia.

Os materiais dentários apresentam alta especificidade e existe uma relação estreita entre os materiais utilizados na formulação, a estética obtida após aplicação durante intervenção clínica e as características da fonte de luz. Nesse sentido, características primárias como grau de conversão, propriedades mecânicas e cor foram verificadas para amostras contendo diferentes concentrações de três tipos de fotoiniciadores: Canforoquinona com o coiniciador EDB (1% em massa), Irgacure® 819 e PPD. Os testes realizados revelaram que graus de conversão semelhantes a adesivos dentais comerciais podem ser obtidos para todos os fotoiniciadores porém para a PPD faz-se necessário tempo de irradiação superior a 80 segundos para obtenção de graus de conversão da mesma ordem de grandeza (grau de conversão próximos a 40% segundo metodologia adotada). Considerando que em aplicações odontológicas 20 segundos é o tempo de irradiação normalmente utilizado pelos dentistas, verificou-se que nessas condições o Irgacure® 819 e a Canforoquinona em concentrações que variam de 0,1% a 1% podem ser utilizados como adesivos dentais pois apresentam dureza e resistência à fratura suficientemente alta para não comprometer a restauração dental. Vale ressaltar que as inclinações das curvas de conversão revelam que, para tempos de até 20 segundos, a canforoquinona possibilitou a maior velocidade de polimerização entre os fotoiniciadores porém, em contrapartida, o amarelamento foi significativamente maior (cerca de 3 vezes o amarelamento observado no Irgacure® 819). Para a PPD não foi possível realizar comparações pois não foram obtidas amostras utilizando o mesmo tempo de irradiação das amostras contendo Irgacure® 819 e CQ.

Com relação a cor, verificou-se que o escurecimento e amarelamento das resinas ocorre independentemente do fotoiniciador e que a cor se torna mais acentuada e a percepção de mudança menor a medida que se aumenta a concentração de fotoiniciador. No entanto a

canforoquinona realmente provoca o amarelamento mais intenso em relação ao Irgacure® 819. Para a PPD a caracterização foi possível somente utilizando um tempo 4 vezes superior aos demais fotoiniciadores mas pode-se verificar o escurecimento e amarelamento com aumento da concentração.

No que se refere a propriedades mecânicas verificou-se que PPD tem potencial para fornecer resultados mecânicos superiores em relação aos demais fotoiniciadores, porém a dificuldade de preparação de amostras com polimerização homogênea junto ao demasiado tempo de irradiação fazem com que a PPD seja de mais difícil utilização na prática odontológica.

Ficou evidente que a resistência à tensão diametral é bastante inferior à resistência à compressão o que revela que a quebra do material irá ocorrer preferencialmente quando tensões ao longo do diâmetro são aplicadas. Resultados revelaram que devido à complexidade do fenômeno da polimerização das resinas pode existir uma grande dispersão dos resultados mesmo controlando variáveis externas. Por fim, testes de ANOVA permitiram verificar que concentrações menores forneceram compostos com propriedades mecânicas ligeiramente superiores as demais concentrações e que não houve grandes variações de resultados mecânicos entre os fotoiniciadores estudados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

INSTITUTO DE MEDICINA SOCIAL DA UNIVERSIDADE DO RIO DE JANEIRO (IMS-UERJ). **Odontologia**: estação de trabalho IMS/UERJ. Rio de Janeiro, 2013. Disponível em: <http://www.obsnetims.org.br/uploaded/4_7_2013__0_Odontologia.pdf>. Acesso em: 1 set. 2014.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Censo demográfico 2010**. Rio de Janeiro, 2012. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/imprensa/ppts/000000008473104122012315727483985.pdf>>. Acesso em: 1 set. 2014.

CONSELHO FEDERAL DE ODONTOLOGIA (CFO). Temos 426.117 motivos para nos orgulhar em representar uma das maiores categorias de profissionais de saúde do Brasil. **Odontologia em Revista**, v. 4, 2015. Disponível em: <<http://cfo.org.br/wp-content/uploads/2015/04/Revista4.pdf>>. Acesso em: 1 jul. 2015.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). **Compendium of chemical terminology**. Oxford, 1997. Disponível em: <<http://goldbook.iupac.org/R05066.html>>. Acesso em: 5 set. 2014.

MORITA, M. C.; HADDAD, A. E.; ARAÚJO, M. E. **Perfil atual e tendências do cirurgião-dentista brasileiro**. Maringá: Dental Press International, 2010. p. 11 – 98.

CALLISTER JR., W. D. **Ciência e engenharia de materiais**: uma introdução. Tradução de Sérgio Murilo Stamile Soares. 7ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011. p. 422 – 455.

FOUASSIER, J. P. **Photoinitiation, photopolymerization, and photocuring**: fundamentals and applications. New York: Hanser, 1995. p 11- 15.

KAGAN, J. **Organic photochemistry**: principles and applications. San Diego: Academic Press, 1993. p. 1 – 25.

WARDLE, B. **Principles and applications of photochemistry**. Chicester: John Wiley, 2009. p. 1 – 6.

BACHMANN, L.; ZECELL, D. M. **Estrutura e composição do esmalte e da dentina**: tratamento térmico e irradiação laser. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2005. p. 50 - 53.

ANUSAVICE; K. J.; SHEN, C.; RAWLS, H. R. **Phillips materiais dentários**. Tradução de R. BRAGA e C. S. PFEIFER. 12ª ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2013. p. 3 - 47.

SILVA, R.H.A.; SALES-PERES, A. Odontologia: um breve histórico. **Odontologia Clínica Científica**, v. 6, n. 1, p. 7 -11, 2007.

FURUSE, A. Y.; MONDELLI, J.; WATTS, D. C. Network structures of Bis-GMA/TEGMA resins in DC, shrinkage-strain, hardness and optical properties as a function of reducing agent. **Dental Materials**, v. 27, p. 497 - 506, 2011.

- OLIVEIRA, D. C. R. S.; ROCHA, M. G.; GATTI, A.; CORRER, A. B.; FERRANCE, J. L.; SINHORETI, M. A. Effect of different photoinitiators and reducing agents on cure efficiency and color stability of resin-based composites using different LED wavelengths. **Journal of Dentistry**, v. 43, p. 1565 - 1572, 2015.
- RANDOLPH, L. D.; PALIN, W. M.; WATTS, D. C.; GENET, M.; DEVAUX, J.; LELOUP, G.; LEPRINCE, J. G. The effect of ultra-fast photopolymerization of experimental composites on shrinkage stress, network formation and pulpal temperature rise. **Dental Materials**, v. 30, p. 1280 - 1289, 2014.
- ILIE, N.; KEßLER, A.; DURNER, J. Influence of various irradiation processes on the mechanical and polymerization kinetics of bulk-fill resin based composites. **Journal of Dentistry**, v. 41, p. 695 - 702, 2013.
- PIAZZA, L.; LUMMEN, T. T. A.; QUIÑONEZ, E.; MUROOKA, Y.; REED, B. W.; BARWICK, B.; CARBONE, F. Simultaneous observation of the quantization and the interference pattern of a plasmonic near-field, **Nature Communications**, v.6, n. 6407, p. 1 - 7, 2015.
- TAUBÖCK, T. T.; TARLE, Z.; MAROVIC, D.; ATTIN, T. Pre-heating of high-viscosity bulk-fill resin composites: Effects on shrinkage force and monomer conversion. **Journal of Dentistry**, v. 43, p. 1358 - 1364, 2015.
- LEPRINCE, J. G.; PALIN, W. M.; VANACKER, J.; SABBAGH, J.; DEVAUX, J. Physico-mechanical characteristics of commercially available bulk-fill composites. **Journal of Dentistry**, v. 42, p. 993 - 1000, 2014.
- ZORZIN, J.; MAIER, E.; HARRE, S.; FEY, T.; BELL, R.; LOHBAUER, U.; PETSCHLT, A.; TASCHNER, M. Bulk-fill resin composites: Polymerization properties and extended light curing. **Dental Materials**, v. 31, p. 293 - 301, 2015.
- SILAMI, F. D. J.; MUNDIM, F. M.; GARCIA, L. F. R.; SINHORETI, M. A. C.; PIRES-DE-SOUZA, F. C. P. Color stability of experimental composites containing diferente photoinitiators. **Journal of Dentistry**, v. 41, p. e62 - e66, 2013.
- ÁSTVALDSDÓTTIR, A.; DAGERHAMN, J.; DIJEN, J. W. V.; NAIMI-AKBAR, A.; SANDBORGH-ENGLUND, G.; TRANAEUS, S.; NILSSON, M. Longevity of posterior resin composite restoration in adults – A systematic review. **Journal of Dentistry**, v. 43, p. 934 – 954, 2015.
- LI, X.; PONGPRUEKSA, P.; MEERBEEK, B. V.; MUNCK, J. Curing profile of bulk-fill resin-based composites. **Journal of Dentistry**, v. 43, p. 664 - 672, 2015.
- PEREIRA, W. Uma história da odontologia no Brasil. **Histórias e perspectivas, Uberlândia**, v. 25, n. 47, p. 147 - 173, 2009.
- CARVALHO, C. L. The transformation of the dental services market and the battle over a monopoly in 19th century dental practice. **História, Ciências, Saúde – Manguinhos**, v. 13, n. 1, p. 55 - 76, 2006.

SALIBA, N. A.; MOIMAZ, S. A. S.; GARBIN, C. A. S.; DINIZ, D. G. D. Dentistry in Brazil: its history and current trends. **Journal of Dental Education**, v. 73, n. 2, p. 225 - 231, 2009.

FERRANCE, J. L. Resin composite – state of the art. **Dental Materials**, v. 27, n. 1, p. 29-38, 2011.

RUEGGERBERG, F. A. From vulcanite to vinyl, a history of resins in restorative dentistry. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 87, n. 4, p. 364 - 379, 2002.

TERRIN, Marina. **Efeito da concentração de argila nas propriedades termomecânicas de uma resina dentária modelo**. 2013. 77f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica e Inorgânica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

BERNARDO, D. R. **Fotofísica e fotoquímica de tioxantonas aneladas e avaliação de sua eficiência como fotoiniciador na polimerização de diacrilatos**. 2011. 87f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

CORRÊA, I. **Análise do grau de conversão de uma resina experimental fotopolimerizável: um estudo espectrométrico em função de diferentes fotoiniciadores e fontes de luz**. 2003. 151f. Tese (Doutorado em Materiais Dentários) – Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

LIMA, G. B. **Síntese, caracterização e polimerização de bis(metacrilamida)s**. 2011. 89f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Faculdade de Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

NEUMANN, M. G.; MIRANDA JÚNIOR, W. G.; SCHMITT, C. C.; RUEGGERBERG, F. A.; CORREA, I. C. Molar extinction coefficients and the photon absorption efficiency of dental photoinitiators and light curing units. **Journal of Dentistry**, v. 33, p. 525 - 532, 2005.

NEUMANN, M. G.; SCHMITT, C. C.; FERREIRA, G. C.; CORRÊA, I. C. The initiating radical yields and the efficiency of polymerization for various dental photoinitiators excited by different light curing units. **Dental Materials**, v. 22, p. 576 - 584, 2006.

LOVELL, L. G.; STANSBURY, J. W.; SYRPES, D. C.; BOWMAN, C. N. Effects of composition and reactivity on the reaction kinetics of dimethacrylate/dimethacrylate copolymerizations. **Macromolecules**, v. 32, p. 3913 - 3921, 1999.

NEUMANN, M. G.; SCHMITT, C. C.; CORREA, I. C.; GOI, B. E. The effect of using mixed initiator systems on the efficiency of photopolymerization of dental resins. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, n. 7, p. 1413 - 1417, 2008.

MORAES, L. G. P.; ROCHA, R. S. F.; MENEGAZZO, L. M.; ARAÚJO, E. B.; YUKIMITU, K.; MORAES, J. C. S. Infrared spectroscopy: a tool for determination of the degree of conversion in dental composites. **Journal of Applied Oral Science**, v. 16, n. 2, p. 145 - 149, 2008.

TONETTO, M. R.; PINTO, S. C.; RASTELLI, A. N.; BORGES, A. H.; PEDRO, F. L. Degree of conversion of polymer-matrix composite assessed by FTIR analysis. **The Journal of Contemporary Dental Practice**, v. 14, p. 76 - 79, 2013.

STANSBURY, J. W.; DICKENS, S. H. Determination of double bond conversion in dental resins by near infrared spectroscopy. **Dental Materials**, v. 17, p. 71 - 79, 2001.

YAMAMOTO, T; KUBOTA, Y.; MOMOI, Y.; FERRANCE, J. L. Polymerization stresses in low-shrinkage dental resin composites measured by crack analysis. **Dental Materials**, v. 28, n. 9, p. 143 - 149, 2012.

LEPRINCE, J. G.; PALIN, W. M.; HADIS, M. A.; DEVAUX, J.; LELOUP, G. Progress in dimethacrylate-based dental composite technology and curing efficiency. **Dental Materials**, v. 29, p. 139 - 156, 2013.

SOUZA, F. C. P. P.; DRUBI FILHO, B.; GARCIA, L. F. R.; CONSANI, S. Polymerization shrinkage stress of composites photoactivated by different light sources. **Brazilian Dental Journal**, v. 20, n. 4, p. 319-324, 2009.

AMARAL, Aline. **Avaliação do grau de conversão monomérica, parâmetros de cinética de polimerização e determinação de monômeros residuais em resinas experimentais**. 2012. 115f. Tese (Dourado em Química Analítica e Inorgânica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

MARTINS, G. B. C.; SUCUPIRA, R. R.; SUAREZ, P. A. Z. A Química e as cores. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 4, p. 1508 - 1534, 2015.

ALSHARIF, S. O.; AKIL, H. B. M.; EL-AZIZ, N. A. A.; AHMAD, Z. A. B. Effect of alumina particles loading on the mechanical properties of light-cured dental resin composites. **Materials and Design**, v. 54, p. 430 - 435, 2014.

MITAMBO, M. M.; LOPPNOW, G. R. Raman spectroscopy: a structural probe of solute-solvent interactions in ethyl 4-(dimethylamino)benzoate. **Chemical Physics Letters**, v. 261, p. 691 - 697, 1996.

KLEVERLAAN, C. J.; FEILZER, A. J. Polymerization shrinkage and contraction stress of dental resin composites. **Dental Materials**. v. 21, n. 12, p. 1150 - 1157, 2005.

OZCAN, M.; DUNDAR, M.; ÇOMLEKOGLU, M. E. Adhesion concept in dentistry: tooth and material aspects. **Journal of Adhesion Science and Technology**. v. 26, n. 24, p. 2661 - 2681, 2012.

MEREEIS, C. T. W.; LEAL, F. B.; LIMA, G. S.; CARVALHO, R. V.; PIVA, E.; OGLIARI, F. A. BAPO as an alternative photoinitiator for the radical polymerization of dental resins. **Dental Materials**, v. 30, p. 945 - 953, 2014.

WROE, S.; FERRARA, T. L.; MCHENRY, C. R.; CURNOE, D.; CHAMOLI, U. **The craniomandibular mechanics of being human**. Proceedings of the Royal Society, 2010. Disponível em:

<<http://rspb.royalsocietypublishing.org/content/royprsb/early/2010/06/14/rspb.2010.0509.full.pdf>>. Acesso em: 24 nov. 2015.

RUEGGERBERG, F. A. State-of-the-art: dental photocuring – A review. **Dental Materials**, v. 27, p. 39-52, 2011.

MOKRZYCKI, W. S.; TALOL M., Color difference Delta E - A survey, **Machine Graphics and Vision**, v. 20, p. 383-411, 2011.

CAMPOS, L. M. P.; LUGÃO, A. B.; VASCONCELOS, M. R.; PARRA, D. F., Polymerization shrinkage evaluation on nanoscale-layered silicates: Bis-GMA/TEGMA nanocomposites, in photo-activated polymeric matrices, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 6, 2014. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.40010/pdf>>. Acesso em: 5 set. 2014.

GÓI, BEATRIZ. **Estudo de polimerização fotoiniciada por corantes em diferentes meios**. 2006. 169f. Tese (Dourado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

KOLCZAK, U.; RIST, G.; DIETLIKER, K.; WIRZ, J. Reaction mechanism of monoacyl- and bisacylphosphine oxide photoinitiators studied by ³¹P-, ¹³C-, and ¹H-CIDNP and ESR. **Journal of the American Chemical Society**, v. 118, p. 6477 - 6490, 1996.

TESHIMA, W.; NOMURA, Y.; TANAKA, N.; URABE, H.; OKAZAKI, M.; NAHARA, Y.; ESR study of camphorquinone/amine photoinitiator systems using blue light-emitting diodes. **Biomaterials**, v. 24, p. 2097 - 2103, 2003.

AMERICAN DENTAL ASSOCIATION/AMERICAN NATIONAL STANDARDS INSTITUTE (ADA/ANSI). **Resin based filling materials**, 1993. 1v. (standard n. 27)

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **D 2583 – 13a Standard test method for indentation hardness of rigid plastic by means of a barcol impressor**, West Conshohocken, 2013. p. 1 – 4.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). **EN ISO4049 Dentistry – Polymer-based filling, restorative and luting materials**, Geneva, 2014. p. 1 – 28.