UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

DENIS PABLO JACOMASSI

Estudo e otimização da fotocura de resinas compostas de emprego odontológico

São Carlos
2010

DENIS PABLO JACOMASSI

Estudo e otimização da fotocura de resinas compostas de emprego odontológico

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências e Engenharia de materiais.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Vanderlei Salvador Bagnato

São Carlos
2010

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

Jacomassi, Denis Pablo.

Estudo e otimização da fotocura de resinas compostas de emprego odontológico. / Denis Pablo Jacomassi; orientador Vanderlei Salvador Bagnato.-edição revisada- São Carlos, 2010.

103 p.

Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais. Área de Concentração:Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo.

1. Pré-aquecimento. 2. Ultrassom. 3. Fotoativação. 4. Compósito Dental. 5. Polimerização. I. Título.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação a versão original, sob a exclusiva responsabilidade do autor.

São Carlos, _____ de _____ de 2010.

AGRADECIMENTOS

À Deus por iluminar meu caminho e me dar forças para seguir sempre em frente.

A minha esposa Ana Paula e ao meu Filho Juan, que sempre me incentivaram nos momentos de dificuldade.

Ao Prof. Vanderlei Salvador Bagnato, meu orientador, pela orientação. Pela oportunidade e confiança, que depositou em mim para obtenção do título de Doutorado. Obrigado por permitir que eu faça parte do prestigiado grupo de Óptica. Obrigado pelos exemplos de honestidade, dedicação e trabalho.

Aos meus Pais João e Helena, aos meus irmãos Fabio e Charles. A todos os meus familiares que me ajudaram e me incentivaram a correr atrás das minhas metas pessoais.

Às minhas amigas, Cristina Kurachi, Alessandra Rastelli, Juliana Ferreira, Lilian Moriyama, Natália Inada, Carla Fontana, Juçaíra Giusti, Vitória Maciel, Fernanda, Paula Amaral, Raquel Rego, Larissa, Micheli pelo apoio que sempre me deram e por serem sempre companhias tão agradáveis em tantos momentos.

Aos meus amigos, Clóvis Grecco (smurf Zangado), Emery Lins (Baiano), José Dirceu (Felícia), Fernando Florez (Pagodeiro), Augusto Figueiredo (Bola de meleca), Gustavo Sabino (Grilo), Gustavo Nicolodeli (Gaúcho), Mardoqueu (Pangaré), Sebastião Pratavieira (Tatu), Jeison Tribioli (Diego), Ewerton (o Boto), Ruy Matosinho (Ruym), Leandro Minatel (Cravinho) pelo apoio que sempre me deram e por serem sempre companhias tão agradáveis em tantos momentos. Aos demais amigos e colegas de laboratório não citados.

A GNATUS por permitir o doutorado. Aos amigos do Liepo, LAT e Átomica. Ao quadrado mágico CO e seus membros.

A todos os professores e funcionários do IFSC-USP, em especial aos que fazem parte do Grupo de Óptica, pela dedicação, carinho e respeito.

Ao Professor João Rollo por permitir medições em seu laboratório

RESUMO

JACOMASSI, D. P. **Estudo e otimização da fotocura de resinas compostas de emprego odontológico**. 2010. 103 p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

O objetivo deste trabalho foi investigar a otimização da fotocura de uma resina composta odontológica por meio da fotoativação conjugada. A fotoativação foi realizada com LED e ultrassom e LED em resina pré-aquecida. Foi utilizado LED com comprimento de onda centrado em 470 nm com densidade de potência de 600 mW/cm^2 para os testes com ultrassom e pré-aquecimento associados. A aplicação de ondas mecânicas (ultrassom) ocorreu com frequência de 30 kHz (modo contínuo) e 1 MHz (modo contínuo e pulsado), e o pré-aquecimento foi feito com as temperaturas de 37°C, 50°C e 60°C. Foi avaliada também a influência da irradiância de luz na contração de polimerização por meio da técnica de variação de contraste Speckle. A resina composta utilizada foi a Filtek Z250TM (3M ESPE) na cor A₂. Foram realizados os testes de microdureza Vickers e grau de conversão para a aplicação de ultrassom conjugado com LED. Para a resina pré-aquecida fotoativada com LED foram realizados os testes de microdureza Vickers, grau de conversão, fluorescência, estabilidade de cor, contração e adaptação marginal. Os resultados mostraram-se promissores para a otimização da fotocura.

Palavras-Chave: Pré-aquecimento. Ultrassom. Fotoativação. Compósito dental. Polimerização.

ABSTRACT

JACOMASSI, D. P. **Study and optimization of photocuring processes of composite resins to dental jobs.** 2010. 103 p. Thesis (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

The aim of this study was to investigate the optimization of photo-cure of dental composite resin by combined curing methods. The curing was performed associating ultrasound and LED and LED with pre-heating composite resin. The irradiation performed was centered at 470 nm with power density of 600 mW/cm² for the ultrasound and pre-heating association. The application of mechanical waves (ultrasound) was performed using 30 kHz (continuous mode) and 1 MHz (continuous and pulsed), and pre-heating with temperatures of 37°C, 50°C and 60°C. The influence on polymerization shrinkage was also evaluated through the variation of speckle contrast. The composite resin used was Filtek™ Z250 (3M ESPE) shade A₂. Vickers microhardness and degree of conversion for the application of ultrasound in conjunction with LED were investigated. For the pre-heating composite resin and LED photo-activation, the *Vickers* microhardness, degree of conversion, fluorescence, color stability, shrinkage and marginal adaptation were performed. The results showed to be promising for the optimization of photo-cure of dental resins.

Keywords: Pre-heating. Ultrasound. Photo-activation. Dental composite. Polymerization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Esquema da classificação dos materiais compostos	18
Figura 2 -	BisGMA - 2,2-bis-[4-(2-hidroxi-3-metacriloxiprop-1-oxi)fenil]propano]	20
Figura 3 -	BisEMA - 2,2-Bis[4-(2-metacrilóiloxietoxi)-fenil]propano	20
Figura 4 -	UDMA- 1,6-bis-(metacrilóiloxi-2-etoxicarbonilamino)-2,4,4-trimetilhexano	21
Figura 5 -	TEGDMA - Trietilenoglicol dimetacrilato	21
Figura 6 -	Esquema dos mecanismos de formação da rede polimérica, adaptado de Andrzejewska (22)	28
Figura 7 -	Curvas típicas das cinéticas de reação de polimerização de dimetacrilatos multifuncionais: (a) auto-aceleração observado no gráfico R_p em função do tempo; (b) conversão p em função do tempo e (c) R_p em função da conversão. Adaptado de Andrzejewska (22)	30
Figura 8 -	<i>Speckle</i> no plano de Fraunhofer (Adaptado de Silva (58))	36
Figura 9 -	Formação de <i>Speckle</i>	37
Figura 10 -	Fotoativação com LED e Ultrassom	40
Figura 11 -	(A) Protótipo e fonte elétrica. (B) Protótipo para aquecimento de resina composta odontológica	41
Figura 12 -	Calibração do termistor. Temperatura em função da resistência.	41
Figura 13 -	Taxa de aquecimento do protótipo para as Tensões de 127, 100, 80, 70 e 60 V	42
Figura 14 -	Temperatura Final de aquecimento do protótipo para as Tensões de 127, 100, 80, 70 e 60 V.	42
Figura 15 -	Taxa de aquecimento para as temperaturas de 40, 50 e 60 °C	43
Figura 16 -	Esquema da Medição de contração por interferência <i>Speckle</i>	44
Figura 17 -	Padrões <i>Speckle</i> com seis máscaras com variação temporal	45
Figura 18 -	Aparelho de microdureza Vickers e esquema das impressões no corpo de prova	47
Figura 19 -	(A) corpo de prova sendo mascerado e (B) pastilhador utilizado	48
Figura 20 -	(A) corpo de prova sendo prensado e (B) corpo de prova pronto.	49
Figura 21 -	Espectrofômetro modelo Nexus-470 FT-IR produzido pela Thermo Nicolet	49
Figura 22 -	Espaço de cores CIE ($L^*a^*b^*$). (Disponível em: < http://www.iffonl/temp/index.php/techniek/kleurbeheer >. Acesso em: 10 jul. 2009.)	50
Figura 23 -	Espectrofotômetro Pocket SPec	52
Figura 24 -	Esquema do sistema para coleta de fluorescência	53
Figura 25 -	Microdureza Vickers versus Modo de Fotoativação 1, onde 1 - LED, 2- LED e US (P30), 3 - LED e US (P40), 4 - LED e US (P60) e 5 - LED e US (P100) com frequência de 30 kHz	55
Figura 26 -	Microdureza Vickers versus modo de fotoativação com frequência de 1 MHz	56

Figura 27 -	Grau de Conversão versus Modo de Fotoativação ¹ , onde 1 - LED, 2- LED e US (P30), 3 - LED e US (P40), 4 – LED e US (P60) e 5 – LED e US (P100) com frequência de 30 kHz.	57
Figura 28 -	Grau de conversão versus modo de fotoativação com frequência de 1 MHz.	57
Figura 29 -	Microdureza Vickers versus temperatura para a resina	58
Figura 30 -	Grau de Conversão versus temperatura de fotoativação para a resina	59
Figura 31 -	ΔE^* versus modo de fotoativação para a resina	59
Figura 32 -	Espectro de fluorescência para a resina Filtek TM Z250. Em 22 °C, 37 °C, 50 °C, 60 °C	60
Figura 33 -	Espectro de fluorescência para a resina Filtek TM Z250. Em 22 °C, 37 °C, 50 °C, 60 °C	60
Figura 34 -	Taxa de contração <i>Speckle</i> em função do tempo para Resina Filtek TM Z250.com intensidade de 600 mW/cm ² nas temperaturas ambiente, 37 °C, 50 °C e 60 °C	61
Figura 37 -	Micrografia de restauração em dentes bovinos com resina pré-aquecida a temperatura de 37 °C, com aumento de 500X.	64
Figura 36 -	Micrografia de restauração em dentes bovinos com resina pré-aquecida a temperatura de 37 °C, com aumento de 50X	63
Figura 37 -	Micrografia de restauração em dentes bovinos com resina pré-aquecida a temperatura de 37 °C, com aumento de 50X	64
Figura 38 -	Micrografia de restauração em dentes bovinos com resina pré-aquecida a temperatura de 50 °C, com aumento de 20X	64
Figura 39 -	Micrografia de restauração em dentes bovinos com resina pré-aquecida a temperatura de 50 °C, com aumento de 20X	65
Figura 40 -	Micrografia de restauração em dentes bovinos com resina pré-aquecida a temperatura de 50 °C, com aumento de 500X.	65
Figura 41 -	Micrografia de restauração em dentes bovinos com resina pré-aquecida a temperatura de 60 °C, com aumento de 20X	66
Figura 42 -	Micrografia de restauração em dentes bovinos com resina pré-aquecida a temperatura de 60 °C, com aumento de 50X	66
Figura 43 -	Micrografia de restauração em dentes bovinos com resina pré-aquecida a temperatura de 60 °C, com aumento de 500X.	67
Figura 44 -	Taxa de contração <i>Speckle</i> em função do tempo para resina Filtek TM Z250.para intensidades de 100 a 500 mW/cm ² em temperatura ambiente	68
Figura 45 -	Taxa de contração <i>Speckle</i> em função do tempo para Resina Filtek TM Z250 para intensidades de 600 a 1000 mW/cm ² em temperatura ambiente	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Classificação dos compósitos de acordo com o tamanho médio das partículas	22
Tabela 2 -	Velocidade de contração em função da temperatura de fotoativação	62
Tabela 3 -	Velocidade de contração em função da intensidade de fotoativação	69

LISTA DE ABREVIATURAS

BisGMA = 2,2-bis-[4-(2-hidroxi-3-metacriloxiprop-1-oxi)fenil]propano]

BisEMA = 2,2-Bis[4-(2-metacrilooioxietoxi)-fenil]propano

UDMA = 1,6-bis-(metacrilooiox-2-etoxicarbonilamino)-2,4,4-trimetilhexano

TEGDMA = Trietilenoglicol dimetacrilato

T_g = Temperatura de transição vítrea

h = constante de Planck

ν = frequência

R_i = Taxa de iniciação

k_i = Constante de iniciação

R_p = Taxa de propagação

k_p = Constante de propagação

R_t = Taxa de terminação

K_t = Constante de terminação

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	14
--------------------------	-----------

2 REVISÃO DO TEMA	18
--------------------------------	-----------

2.1 Material compósito.....	18
2.2 Resina composta	19
2.2.1 Matriz polimérica.....	19
2.2.2 Cargas	22
2.2.3 Fotoiniciador	23
2.3 Polimerização em cadeia.....	24
2.4 Cinética de polimerização.....	24
2.5 Temperatura de transição Vítreia.....	33
2.5.1 Fatores que influenciam os movimentos moleculares.....	34
2.6 Ultrassom	34
2.7 <i>Speckle</i>	35
2.7.1 Estatísticas <i>Speckle</i>	37

3. MATERIAIS E METÓDOS.....	39
------------------------------------	-----------

3.1 Materiais e aparelho fotoativador	39
3.2 Fotoativação conjugada LED e Ultrassom.....	39
3.3 Fotoativação de resina pré-aquecida com LED	40
3.4 Medição da contração de polimerização por contraste <i>Speckle</i>	43
3.5 Microdureza Vickers	46
3.6 Grau de conversão	47
3.7 Medida de estabilidade de cor	49
3.8 Medida de estabilidade de fluorescência	52
3.9 Teste de adaptação marginal em função da temperatura.....	53

4 RESULTADOS	55
---------------------------	-----------

4.1 Resultados de fotoativação com LED e Ultrassom conjugado.....	55
---	----

4.1.1 Microdureza <i>Vickers</i>	55
4.1.2 Grau de conversão	56
4.2 Resultados de fotoativação com LED de resina pré-aquecida	58
4.2.1 Microdureza <i>Vickers</i>	58
4.2.2 Grau de conversão	58
4.2.3 Determinação da estabilidade de cor em função da temperatura	59
4.2.4 Determinação da estabilidade de fluorescência em função da temperatura	60
4.2.5 Contração de polimerização e cinética de cura em função da temperatura	61
4.2.6 Teste de adaptação marginal em função da temperatura.....	62
4.3 Estudo da contração de polimerização em função da intensidade	67

5 DISCUSSÃO 70

6 CONCLUSÃO 89

REFERÊNCIAS..... 89

ANEXO A – PUBLICAÇÃO EM PERIODICO REFERENTE AO TRABALHO DESENVOLVIDO..... 103

1 INTRODUÇÃO

A resina composta é um material à base de monômeros de dimetacrilatos, que vem sendo usada no tratamento restaurador em odontologia por mais de 40 anos. Desde a introdução das primeiras resinas compostas fotoativadas por luz visível, numerosos tipos de materiais foram constantemente introduzidos no mercado odontológico, sempre com a finalidade de proporcionar propriedades mecânicas e estéticas satisfatórias, aumentando dessa forma, a longevidade das restaurações. Assim, em função do aprimoramento das resinas compostas, face à modificação de sua composição, tipo, formato e quantidade das partículas inorgânicas, bem como modificações na porção orgânica, esses materiais tem demonstrado um desempenho satisfatório (1).

Mesmo com essa evolução, problemas como sensibilidade pós-operatória, desgaste, contração de polimerização e microinfiltração marginal, persistem até os dias de hoje e ainda não foram minimizados de forma relevante (2, 3). A grande maioria desses problemas está diretamente relacionada à polimerização inadequada das resinas compostas (4). A resina composta não se polimeriza completamente à temperatura ambiente ou intrabucal. A incompleta polimerização ocorre, entre outros motivos, devido à natureza química dos monômeros, que ao promover a formação de um sólido densamente reticulado em poucos segundos, provoca também o aumento da viscosidade em toda a matriz orgânica. A alta viscosidade observada logo nos estágios iniciais da reação química impede que a polimerização ocorra completamente (4).

Com a finalidade de aumentar as propriedades mecânicas e a durabilidade, foram incorporados maior volume de carga em algumas formulações comerciais o que em contrapartida, aumentou a viscosidade da pasta de compósito não polimerizado. A maior viscosidade do material com alto conteúdo de carga dificulta a inserção de resina composta e a adaptação marginal.

As propriedades mecânicas e físicas das resinas compostas são fortemente influenciadas pelo grau de polimerização e principalmente pelo arranjo estrutural ou distribuição espacial das cadeias poliméricas, oligômeros e monômeros. Os quais dependem de vários fatores intrínsecos e externos como: espectro ou comprimento de onda, intensidade de luz ou densidade de energia emitida, tempo de exposição à luz, cor, tipo e tamanho das partículas inorgânicas, tipo e quantidade de fotoiniciador, atmosfera presente, temperatura e umidade do ar (5, 6).

As primeiras fontes de iluminação visível foram os aparelhos de lâmpadas halógenas. Esses aparelhos são constituídos de lâmpada com filamentos de tungstênio, gás halogênio e filtros (7). Devido à degradação da lâmpada halógena e principalmente dos filtros, esses aparelhos apresentam vida útil curta. Objetivando-se melhor polimerização e maior durabilidade dos aparelhos, outras fontes de iluminação foram testadas, dentre elas: arco de plasma de xenônio, laser de argônio e LEDs. Os aparelhos à base de LEDs por apresentarem vida útil maior do que as lâmpadas halógenas, maior pureza espectral o que dispensa o uso de filtros, menor aquecimento e principalmente menor custo, tem sido cada vez mais utilizados (7, 8). Atualmente os LEDs encontrados no mercado possuem um intervalo espectral de aproximadamente 40 nm, com máximo de emissão próximos ao máximo de absorção do fotoiniciador, a canforoquinona (CQ), e intensidade luminosa variando entre 400 a 1300 mW/cm².

Para um material restaurador objetiva-se: altas propriedades mecânicas, alta resistência à fratura e ao desgaste, alto grau de conversão, baixa contração de polimerização, baixa sorção de água, coeficiente de expansão térmica e radiopacidade similar ao da estrutura dental, alta força de adesão ao esmalte e à dentina, boa combinação de cor com a estrutura dental, fácil manipulação, bom acabamento e polimento (4).

Atualmente, a maioria das resinas compostas possui matriz polimérica com monômeros Bis-GMA e Bis-EMA (diacrilatos alifáticos), TEGDMA (diluente), uma amina terciária DMAEMA (dimetilaminoetil metacrilato), fotoiniciador, cargas de reforços silanizadas, inibidores, estabilizantes e modificadores ópticos. O fotoiniciador mais utilizado é a canforoquinona, cuja absorção está na faixa de 400 a 520 nm com pico próximo a 470 nm (9).

O processo de polimerização é desencadeado pelo fotoiniciador que absorve fótons. O fotoiniciador é excitado ao estado singlete, em um tempo muito curto (da ordem de nanossegundos), ocorre a transição para o estado tripleto. Nesse estado, o fotoiniciador colide com a amina terciária, ocorrendo uma reação de oxi-redução. Dois radicais livres são formados; o radical cetila e o radical amino. Somente o radical derivado da amina dá início à reação. O radical cetila, derivado da canforoquinona é inativo e, geralmente, se une a outro radical semelhante ou a uma cadeia em propagação, podendo levar à terminação da cadeia. O radical cetila é uma molécula extremamente reativa, com um elétron livre na região externa. Para se estabilizar, forma uma ligação covalente com um carbono do monômero, que possui uma ligação dupla de carbono (C=C), isso faz com que inicie a reação em cadeia, na qual a ligação dupla do

carbono, após reação com o radical, passa a ter um elétron livre disponível para reação com outra ligação dupla. A reação de polimerização só termina quando dois radicais complexos colidirem ou na presença de um oxigênio (inibidor) que forma um peróxido (4).

O grau de conversão é medido pelo percentual de ligações duplas de carbono reagidas. O grau de conversão para compósitos à base de Bis-GMA é de 50 a 60% na temperatura ambiente. Além disso, um ou dois grupos metacrilato por moléculas de dimetacrilato podem reagir covalentemente (10). Contudo, alguns monômeros e até oligômeros superficiais remanescentes podem ser extraídos quando em contato com a saliva. O TEGDMA pode causar reações tóxicas (11).

De acordo com a literatura, o grau de conversão aumenta quando se utiliza resinas pré-aquecidas (12). Isto ocorre pelo maior espaçamento entre as cadeias poliméricas, devido à maior energia vibracional, conferindo maior mobilidade aos fotoiniciadores e monômeros, resultando em maior grau de conversão (13). Contudo, durante uma fotoativação não pode haver elevação térmica excessiva, pois, essa variação pode prejudicar o tecido pulpar irreparavelmente (14).

Com o objetivo de amenizar a contração testou-se a fotoativação com métodos contínuo, irradiadas com vários tempos e densidades de potências, *ramped* com densidade de energia inicialmente baixa com aumento exponencial, luz intermitente que alternam períodos iluminados e não iluminados, dupla intensidade que irradiam um período com densidade de potência baixa e outro período com alta (4, 15).

A contração de polimerização é atribuída ao rearranjo molecular que ocorre no processo de polimerização. Os monômeros reagem por meio de adição do tipo vinílica formando ligações covalentes, resultando em cadeias poliméricas (15). O volume molar do material é maior enquanto monômero, o volume do mero é geralmente 20 a 30% menor. A densidade do material aumenta ocasionando a contração volumétrica. Sendo este processo intrínseco e inevitável (4). A contração de polimerização é responsável por tensões que fragilizam o material e pela formação de fendas na interface do material restaurador com o tecido remanescente, que são também chamadas de estresse de polimerização. A presença de fendas propicia a microinfiltração de resíduos e bactérias, descoloração marginal e sensibilidade pós-operatória, reduzindo o tempo de vida útil da restauração.

Atualmente, a busca por melhores propriedades, ou em outras palavras melhor polimerização, tem se direcionado a fotoativação com combinação de técnicas. A fotoativação de resinas pré-aquecidas, ciclagem térmica e aparelhos fotoativadores que

utilizam intensidades diferentes numa mesma fotoativação são exemplos dessa tendência (12, 13, 16).

As ondas de ultrassom foram utilizadas para polimerização de metacrilatos (17). Limin et al (18), demonstraram ser possível a iniciação da polimerização de resinas compostas. Ultrassom são vibrações sonoras de frequências superiores a vinte mil hertz, não audíveis pelo homem. Há diversas maneiras de gerar ultrassom, sendo a mais comum por transdutores piezelétricos (geralmente cristais). A associação da fotoativação convencional com ultrassom pode aumentar o grau de conversão.

A resina composta é um material visco-elástico, e o aquecimento propicia a diminuição da viscosidade. O pré-aquecimento pode aumentar a fluidez das resinas compostas significativamente (19). Essa condição poderia melhorar a capacidade de adaptação do compósito às paredes do preparo cavitário. Além desse fator, o aumento da temperatura que, em geral, acelera reações químicas, também poderia aumentar o grau de conversão dos monômeros.

Com o intuito de maximizar o grau de conversão e minimizar os problemas provocados pela contração, mostraremos a viabilidade e implicações dos métodos alternativos de polimerização.

2 REVISÃO DO TEMA

2.1 Material compósito

Um material compósito pode ser considerado como qualquer material multifásico que exibe uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, intencional ou não. É obtida uma melhor combinação das propriedades de ambas as fases que o constituem. De acordo com esse princípio da ação combinada, melhores combinações de propriedades são criadas pela combinação criteriosa de dois ou mais materiais distintos. O equilíbrio de propriedades também é obtido para muitos materiais compósitos. Muitos materiais compósitos são constituídos por apenas duas fases; uma denominada matriz, a qual é contínua e envolve a outra fase, chamada com frequência de fase dispersa.

Os materiais compósitos podem ser classificados em três grupos principais: os compósitos reforçados com partículas, os compósitos reforçados com fibras e compósitos estruturais; há várias subdivisões para cada grupo. A Figura 1 mostra a classificação para materiais compósitos.

Figura 1 - Esquema da classificação dos materiais compostos.

Compósitos partícula-grande e compósito fortalecido por dispersão são 2 subclassificações de compósitos reforçados por dispersão. A distinção entre essas se baseia no mecanismo de reforço e aumento de resistência mecânica. O termo "grande" é usado para indicar que as interações partícula-matriz não podem ser tratadas nos níveis atômicos ou moleculares; em vez disso, mecânica do contínuo é usada. Para muitos destes compósitos, a fase particulada é mais dura e rígida do que a matriz. Estas partículas reforçantes tendem a restringir o movimento da fase matriz na vizinhança de cada partícula. Em essência, a matriz transfere alguma tensão aplicada às partículas, que suportam uma fração da carga. O grau de reforço ou melhoria do comportamento mecânico depende da forte ligação na interface matriz-partícula.

Para compósitos reforçados por dispersão, partículas são normalmente muito menores, tendo diâmetros entre 0,01 e 0,1 μm (10 a 100 nm). Interações partícula-matriz que conduzem ao fortalecimento ocorrem num nível atômico ou molecular. O mecanismo de fortalecimento é similar ao endurecimento por precipitação.

2.2 Resina composta

Os materiais compósitos para uso odontológico são constituídos de matriz polimérica (fase contínua), cargas de reforço (reforço por dispersão), agente união, sistema iniciador (fotoiniciador e co-iniciador) e pigmentos.

2.2.1 Matriz polimérica

Os principais monômeros utilizados são BisGMA, BisEMA, UDMA e TEGDMA. A concentração em peso de cada monômero varia para cada resina comercial. A resina comercial Filtek™ Z250 (3M ESPE), por exemplo, utiliza BisGMA 34%; BisEMA 29%; UDMA 29%; TEGDMA 7%. (20)

O monômero BISGMA é caracterizado por ser uma molécula longa e rígida. O extenso comprimento da cadeia molecular faz com que a contração de polimerização seja menor, comparado com as resinas acrílicas (odontológicas) e a estrutura aromática no centro da molécula confere rigidez ao monômero. O BisGMA é um monômero

bifuncional com longa separação entre os grupamentos reativos vinílicos, presentes em ambas as extremidades da molécula, promove maior reatividade (21).

O BisGMA é um monômero de alto peso molecular 512 g/mol e altamente viscoso à temperatura ambiente, com viscosidade de 1200 Pa.s. Sua temperatura de transição vítrea (T_g) é em torno de -7°C . O grau de conversão máximo a temperatura ambiente é da ordem de 39% e concentração de ligações duplas de 3,90 mol/kg. O índice de refração é 1,5497. A Figura 2 mostra o monômero BisGMA (21).

Figura 2 - BisGMA - 2,2-bis-[4-(2-hidroxi-3-metacriloxiprop-1-oxi)fenil]propano]

O BisEMA (bisfenol A dimetacrilato etoxilado) é outro monômero bifuncional. Este monômero é estruturalmente análogo ao BisGMA, possuindo os anéis benzênicos no centro da molécula, o que conferem rigidez à cadeia. O BisEMA é obtido por uma modificação na molécula de BisGMA através da substituição dos grupamentos pendurados de hidroxila por um átomo de hidrogênio. Os grupamentos hidroxila são responsáveis pela sorção de água e principalmente pela viscosidade extremamente alta do Bis-GMA, pois formam ligações moleculares por ligações de hidrogênio. Estas ligações aumentam a interação intermolecular do Bis-GMA, dificultando a mobilidade ou o deslizamento entre as cadeias. (21)

O BisEMA se caracteriza pelo alto peso molecular 540 g/mol e viscosidade à temperatura ambiente de 0,9 Pa.s. A temperatura de transição vítrea (T_g) é próxima a $-46,1^\circ\text{C}$. O grau de conversão máximo a temperatura ambiente é aproximadamente 52,2 % e concentração de ligações duplas de 3.70 mol/kg. Seu índice de refração é 1,5320. A Figura 3 mostra o monômero BisEMA (21).

Figura 3 - BisEMA - 2,2-Bis[4-(2-metacrililoiloxietoxi)-fenil]propano

Outro monômero utilizado é o UDMA (Uretano dimetacrilato) que é um líquido pouco viscoso à temperatura ambiente e obtido como produto da reação entre a porção

alifática do Bis-GMA com um di-isocianato. Esse monômero tem peso molecular próximo ao Bis-GMA, porém baixa viscosidade e pode ser utilizado sem a necessidade de adicionar um diluente. A cadeia alifática de alto peso molecular produz baixa contração de polimerização, além de ser altamente flexível devido à ausência dos anéis aromáticos (22).

O UDMA é caracterizado pelo peso molecular 470,0 g/mol e viscosidade à temperatura ambiente de 7,054 Pa.s. A temperatura de transição vítrea (T_g) é próxima a $-35,3\text{ }^{\circ}\text{C}$. O grau de conversão máximo é aproximadamente 69,6% e concentração de ligações duplas de 4,25 mol/kg. Seu índice de refração é 1,485 (21). (2) A Figura 4 mostra o monômero UDMA.

Figura 4 - UDMA - 1,6-bis-(metacriloiloxi-2-etoxicarbonilamino)-2,4,4-trimetilhexano

O TEGDMA (trietilenoglicol dimetacrilato), uma molécula linear relativamente flexível, que assim como o Bis-GMA possui ligações insaturadas de carbono nas duas extremidades. Esse monômero é um dos mais usados como diluente do Bis-GMA. O TEGDMA funciona não somente como um diluente, mas também como um agente de ligação cruzada, melhorando a polimerização do monômero e as propriedades físicas da resina (21).

O TEGDMA é caracterizado pelo peso molecular 286,3 g/mol e viscosidade à temperatura ambiente de $1,1 \cdot 10^{-2}$ Pa.s. A temperatura de transição vítrea (T_g) é próxima a $-83,4\text{ }^{\circ}\text{C}$. O grau de conversão máximo é aproximadamente 75,7% e concentração de ligações duplas de 6,69 mol/kg. Seu índice de refração é 1,460 (21). A Figura 5 mostra o monômero TEGDMA.

Figura 5 - TEGDMA - Trietilenoglicol dimetacrilato

A proporção de cada um dos monômeros em uma formulação resinosa é crítica às propriedades do compósito. A concentração de BisGMA influencia na quantidade de monômeros residuais após a fotopolimerização. Em contrapartida, se é incorporado

diluyente em excesso para facilitar a manipulação da resina, a contração de polimerização é maior. Entretanto, como a densidade de ligações cruzadas é maior, a sorção de água e o escoamento viscoso serão diminuídos.

2.2.2 Cargas

As principais cargas de reforços das resinas comerciais são Dióxido de Sílcio, fosfato de cálcio, fluoreto de apatita, silicato de bário-boro-alumínio, Triflúor de istérbio, vidro de silicato de flúor-boro-alumínio, vidro de bário, dióxido de silício, Vidro de zircônia e Vidro de estrôncio (23). A quantidade de cargas varia de 40 a 75 % em massa (23). As cargas são previamente silanizadas, com a finalidade obter afinidade química entre a matriz polimérica e a carga de reforço. Os fabricantes não informam quais são os agentes silanizadores das resinas comerciais. Na literatura são utilizados vários agentes silanizadores como: trifluoropropilsilano, nonafluorohexilsilano, tridecafluorooctilsilano, γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano, henicosafuorododeciltrimetoxisilano, heptadecafluorodecilsilano, 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano e glicidilpropiltrimetoxi-silano (24 - 26).

Um dos sistemas de classificação das resinas compostas é baseado no tamanho médio das partículas e encontra-se na Tabela 1.

Tabela 1 - Classificação dos compósitos de acordo com o tamanho médio das partículas.

Categoria	Tamanho médio
Macropartículas	Acima de 15 μ m
Intermediária média	5 a 15 μ m
Intermediária pequena	1 a 5 μ m
Micropartículas	0,01 a 0,1 μ m
Nanopartículas	1 a 100 nm

2.2.3 Fotoiniciador

O fotoiniciador é uma molécula, normalmente orgânica, que por meio da absorção de fótons gera espécies ativas para a etapa de iniciação da polimerização. Estas espécies ativas podem ser, por exemplo, radicais livres, cátions radicais ou espécies iônicas (20).

Os fotoiniciadores são classificados em *Tipo I* e *Tipo II*. Os do *Tipo I* absorvem fótons e sofrem uma cisão homolítica ou heterolítica de alguma ligação. Assim, o iniciador do *Tipo I* produz diretamente a espécie ativa que irá iniciar a polimerização, em um processo unimolecular (20).

Os fotoiniciadores do *Tipo II* absorvem fótons e em seu estado excitado interage com outra molécula, doadora ou aceptora de elétrons, para que a espécie ativa seja obtida. A molécula doadora de elétrons é denominado co-iniciador, definido como uma espécie que não absorve fótons, contudo participa do mecanismo de geração de radicais. O iniciador de *Tipo II*, comumente reage a partir do estado tripleto (de mais baixa energia), e sua eficiência depende do cruzamento intersistemas. Os co-iniciadores, por exemplo, as aminas terciárias, devem possuir alto potencial de oxirredução, alta reatividade de adição radicalar ao monômero, não absorver luz no mesmo comprimento de onda em que o fotoiniciador é irradiado e não interagir com as outras espécies presentes (monômeros, fotoiniciadores) no estado fundamental (27).

As propriedades fotoquímicas e fotofísicas dos fotoiniciadores são extremamente importantes para desencadear o processo reacional e, se possível, devem preencher alguns requisitos como; alta absorção na região espectral; alta capacidade de gerar espécies ativas; ser solúvel no meio reacional; ter baixa degradação química antes e após a reação; ser inodoro e não provocar amarelamento, ser atóxico e de fácil manuseio (28).

Nas reações de polimerização por adição, as espécies ativas geradas a partir das substâncias fotoiniciadoras são os radicais livres, caracterizados pela presença de um elétron livre em um dado orbital. Na reação, o radical livre age sobre o monômero presente no meio reacional induzindo a formação, o crescimento e terminação das cadeias poliméricas (28).

2.3 Polimerização em cadeia

A polimerização em cadeia é classificada em função da natureza da espécie propagante. Os tipos de polimerização são: radicalar, catiônica, aniônica, por coordenação e aniônica por coordenação (27 - 29). As polimerizações por crescimento em cadeia caracterizam-se por serem processos muito rápidos, nos quais são obtidos polímeros de alta massa molar. No transcorrer da polimerização há sempre uma mistura de polímero e monômero, diferentemente das polimerizações por crescimento em etapas, nas quais o aumento da massa molar ocorre durante todo o tempo de reação (27 - 29).

As reações de fotopolimerização são de dois tipos básicos: reações de foto-entrelaçamento, nas quais a irradiação motiva a formação de ligações cruzadas entre polímeros, resultando materiais de maior massa molecular, e polimerizações em cadeia fotoiniciadas. O processo em cadeia apresenta três estágios: (a) iniciação; (b) propagação da cadeia; e (c) terminação da cadeia (29).

2.4 Cinética de polimerização

A iniciação é descrita como produção de radicais livres $R^\cdot$ após absorção de luz, seguida de adição a uma primeira molécula de monômero M para produzir as espécies iniciadoras da cadeia, $M^\cdot$ (radical iniciador ou radical primário).

A etapa de iniciação da reação de polimerização pode ser representada por:

$$R_d = K_d[C] \quad (2.2)$$

$$R_i = K_i[M][R^\cdot] \quad (2.4)$$

Onde C é Fotoiniciador, k_d é o coeficiente de absorção do fotoiniciador, R_d é Taxa de absorção do fotoiniciador, $R^\cdot$ é Radical livre, M é monômero, $M^\cdot$ é radical primário, k_i é o coeficiente de iniciação de polimerização e R_i é Taxa de iniciação de polimerização

Na etapa de iniciação tem-se a formação de radicais livres no meio reacional, que reagem com o monômero formando um novo radical monomérico. Os processos de fotoiniciação podem ser divididos em unimoleculares e bimoleculares. Na unimoleculares a produção de radicais livres envolve somente o fotoiniciador. Na bimoleculares a produção de radicais livres é resultante da interação entre uma molécula excitada e uma molécula no estado fundamental.

No caso das resinas compostas, geralmente, a α dicetona (canforquinona) absorve os fótons, sendo elevado a um estado excitado singleto e posterior tripleto. O espectro de absorção da canforquinona tem os maiores valores próximo a 470 nm (22).

A canforquinona excitada no estado tripleto interage com a amina terciária alifática no estado fundamental. Dessa interação, resultam dois radicais livres: o radical cetila e o radical amino (9). Somente o radical amino dá início à reação. Esse radical livre é extremamente reativo, pois possui um elétron desemparelhado na sua camada de valência, em seu carbono secundário, que se adiciona a uma dupla ligação de um monômero, formando um radical iniciador. O radical cetila, derivado da canforquinona é inativo, e geralmente, se liga a outro radical semelhante ou a uma cadeia em propagação, podendo levar à terminação da cadeia.

A propagação é o crescimento de $M^\cdot$ por adições sucessivas de moléculas do monômero M, que é reagido rapidamente.

A etapa de propagação da reação de polimerização pode ser representada por:

$$R_p = k_p [M^\cdot] [M] \quad (2.6)$$

onde k_p é o coeficiente de propagação, R_d é Taxa de propagação, $M_n^\cdot$ é um radical cadeia e n é o número de monômeros que formam a cadeia.

Para evitar a autopolimerização do sistema são adicionados agentes inibidores, que combinam preferencialmente com radicais livres. A taxa de propagação k_p depende diretamente da quantidade e reatividade de inibidores (4).

Nas resinas compostas, os agentes inibidores são consumidos, os radicais livres são adicionados as moléculas de monômeros. Ocorre a formação de um macrorradical que continua a reagindo com outros monômeros.

O macrorradical pode ser entendido como a união de vários monômeros (polímero) arranjados em cadeia linear ou unidos por ligações cruzadas, que possuem um elétron desemparelhado na sua camada de valência e por isso procuram formar ligações com outras moléculas com a finalidade de tornarem estáveis. Conforme a polimerização prossegue, as cadeias vão formando estruturas emaranhadas. A habilidade dos radicais em encontrar duplas ligações vai diminuindo progressivamente. Com sua estrutura rígida, o monômero BisGMA não consegue girar e expor suas duplas ligações para que a reação ocorra, esse fenômeno é chamado de impedimento estérico (22). O comonômero e também diluente TEGDMA é mais flexível e consegue se dobrar e reagir mais. A maioria das moléculas de BisGMA se ligaram ou estão presas em função da diminuição da mobilidade do sistema.

A terminação é a reação química que ocorre entre dois macrorradicais. A terminação bimolecular ocorre com o encontro de dois macrorradicais. A terminação bimolecular pode ser dividida em: combinação de cadeia longa e desproporcionamento. A combinação de cadeia longa ocorre pela combinação de dois macrorradicais resultando na formação de uma longa cadeia. O desproporcionamento ocorre quando o encontro dos macrorradicais forma dois polímeros mortos, um com ligação insaturada e o outro com ligação saturada.

A transferência de cadeia ocorre quando um radical encontra um monômero e transfere o seu elétron para o mesmo. O monômero passa a ser radical enquanto que o radical vira um polímero morto (22). Os mecanismos de terminação podem ser descritos por:

$$R_t = k_t [M\cdot]^2 \quad (2.8)$$

onde $M_n\cdot$ é um radical cadeia, $M_m\cdot$ é um radical cadeia k_{tc} é o coeficiente de terminação bimolecular por combinação, k_{td} é o coeficiente de terminação bimolecular por desproporcionamento, k_{te} é o coeficiente de terminação transferência de cadeia, R_t é taxa de terminação e n e m são o número de monômeros que formam a cadeia.

A polimerização dos compósitos para uso odontológico fotoativados ocorre via radicais livres (polimerização radicalar) e promove a formação de uma rede polimérica resistente por meio de ligações cruzadas. Muitos fatores podem afetar a cinética, como: a concentração de fotoiniciador, a taxa de produção de radicais, a quantidade ou concentração de monômero, a mudança na viscosidade do sistema, a densidade de potência incidente no material restaurador e o tempo de exposição à irradiação, a espessura do material, a diferença nos índices de refração das partículas de carga e da matriz resinosa, o tipo e tamanho de partícula, a opacidade da resina e a sua cor. (30-34)

A cinética da reação de polimerização de monômeros multifuncionais à base de dimetacrilatos é um processo complexo e apresenta características próprias como: auto-aceleração, autodesaceleração, ciclização, aprisionamento de radicais e conversão final limitada. Este comportamento complexo ocorre devido à formação da rede polimérica e consequente perda de mobilidade por parte dos radicais do meio reacional no decorrer da polimerização (21).

A Figura 6 mostra os mecanismos de formação da rede polimérica.

Figura 6 - Esquema dos mecanismos de formação da rede polimérica, adaptado de Andrzejewska (22).

Começado o processo de propagação, a localização do monômero que é adicionado à rede polimérica é importante para o tipo de ligação formada. Se o monômero adicionado for o mais próximo (caminho a) é chamado de ligação carbônica linear. O monômero adicionado pode ser por ataque intramolecular (caminho b) que é chamado de reação de ciclização ou intermolecular. Já o caminho c é chamado de ligação cruzada (22, 35).

A transição sol-gel influencia o processo de polimerização. O termo sol é geralmente empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais estáveis em um fluido, enquanto o gel pode ser visto como o sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios (36).

O ponto gel em polimerizações divinílicas é o estágio da reação no qual se forma uma fração insolúvel do polímero (gel), estável mesmo em temperaturas elevadas, desde que inferiores a sua temperatura de degradação, e ocorrem baixas conversões (de 1 a 2%), já as regiões de microgel se unem formando uma rede muito grande (22, 37).

A parte central dos radicais tem a mobilidade extremamente prejudicada em sistemas poliméricos que formam ligações cruzadas, radicais envolvidos por gel tendem a se aprisionar. Esse fato ocorre no início da fase de propagação, indicando que há regiões com maior densidade de ligações cruzadas, os chamados microgéis (38). As

regiões microgel também podem ser formadas como resultado do entrelaçamento das cadeias, onde surgem algumas regiões mais densamente unidas por ligações cruzadas envolvidas por matriz menos densa (22).

Outro fato, que também deve ser observado, é que estruturas de microgel se formam principalmente à ciclização excessiva, em virtude da maior concentração de duplas ligações adicionadas próximas aos radicais cadeias. Esse fato é chamado de aumento da reatividade aparente, onde há uma maior concentração de duplas ligações em comparação às duplas ligações monoméricas (35). As regiões de microgel são estruturas compactas e internamente reticuladas que se formam nas adjacências dos locais de iniciação (22). Por isso, formam-se vários centros de iniciação, que resultam em microgéis. Em consequência, mobilidade das espécies reativas é reduzida, a matriz resinosa resultante da polimerização não é homogênea. Muitas duplas ligações adicionadas ficam presas nas regiões de microgel, e por isso, possui um menor potencial reativo (22). A união química das partículas de microgel é chamada de macrogeleificação (22).

A taxa de reação de polimerização (R_p) é função dos parâmetros k_p (coeficiente de propagação) e k_t (coeficiente de terminação) (22). A propagação indica à reação química entre macrorradical e um monômero que é adicionado à rede polimérica deste macrorradical. Já a terminação, simplificado, é a reação química que ocorre entre dois macrorradicais. Os modos de terminação já foram descritos. A terminação desempenha um papel importante na cinética da reação. Os efeitos topográficos e a formação da rede polimérica tridimensional em monômeros multifuncionais, como no caso dos monômeros à base de dimetacrilato, implicam uma restrição nos mecanismos, tanto de terminação, quanto de propagação. Esse fato é atribuído ao aumento da viscosidade ou dificuldade de mobilidade molecular. Assim, no início da reação, com a formação da rede polimérica através de ligações cruzadas, a k_t é muito dificultada (pouco provável), pois para que o mecanismo de terminação ocorra é preciso que dois macrorradicais se desloquem fisicamente por difusão e se aproximem. Entretanto, para que a propagação ocorra, é preciso apenas que uma interação entre um monômero com um macrorradical (mais provável) (9, 10, 31). Nesta concepção, pode-se dizer que a terminação é controlada por difusão, enquanto a propagação é controlada pela interação entre as moléculas, ou seja, a própria reação química. A baixa taxa de terminação faz com que a taxa de propagação aumente e o que se observa então é um aumento abrupto na taxa da reação R_p , apesar da concentração de monômeros esteja diminuindo.

Este aumento é verificado por um desvio acentuado no gráfico R_p em função do tempo e chama-se auto-aceleração (Figura 7). A taxa da reação aumenta em função do tempo até atingir ponto máximo e então cai abruptamente. O ponto máximo é nomeado de taxa máxima de conversão ou polimerização ($R_{p\max}$). A subsequente inversão na taxa de reação ocorre em função da alteração na mobilidade molecular. O meio reacional se tornou mais viscoso e o mecanismo de terminação, que antes era controlado por difusão, passa agora a ser controlado por difusão reacional (9, 22).

Figura 7 - Curvas típicas das cinéticas de reação de polimerização de dimetacrilatos multifuncionais: (a) auto-aceleração observado no gráfico R_p em função do tempo; (b) conversão p em função do tempo e (c) R_p em função da conversão. Adaptado de Andrzejewska (22).

Ao mesmo tempo em que os mecanismos de terminação passam de difusão controlada para difusão reacional, os mecanismos de propagação também sofrem uma mudança em função do aumento da viscosidade. Estes passam então a ser controlados por difusão e, a partir deste momento, a conversão de monômeros só ocorre se um monômero ou radical de cadeia curta conseguir se difundir até próximo a um macrorradical. Neste momento, então, as constantes k_t e k_p se equivalem, pois k_t passa a ser igual à constante de reação (k_p). A queda na taxa de reação é referida como autodesaceleração (22, 31). A partir deste estágio, conforme a mobilidade dos grupos funcionais reativos se reduz, estes grupos se tornam menos reativos até que a reação pára devido à vitrificação do polímero (38). O término da reação de polimerização antes que todo o monômero disponível seja reagido tem sido observado em polimerizações de redes poliméricas que se vitrificam (39). Esta característica ocorre em função das limitações de difusão do processo de polimerização quando a T_g se aproxima da temperatura de polimerização. O material passa a ter a característica de um vidro (sólido amorfo) (30). A T_g do polímero é dependente da conversão, ou seja, quanto mais duplas ligações tiverem convertido, mais alto é o valor T_g e, em consequência, maior o grau de conversão atingido (39).

Além da mudança na viscosidade do sistema, a queda abrupta da R_p após a $R_{p\max}$ também é correlacionada a outros fatores: diminuição da concentração de monômeros,

diminuição da mobilidade dos monômeros não reagidos (por dificuldades de difusão), mobilidade reduzida das ligações C=C que reagiram e diminuição da eficiência da dissociação do fotoiniciador (22, 30, 34, 39, 40). Dos fatores apresentados, talvez, a mudança na viscosidade é o fator que mais influencia. Pois, quando a viscosidade aumenta subitamente, a capacidade dos radicais de reagir com outras espécies também diminui rapidamente, resultando em uma diminuição na taxa de conversão (22).

A reação de polimerização de materiais restauradores fotoativados à base de dimetacrilatos apresenta conversão incompleta das duplas ligações carbônicas, deixando uma porção significativa de grupos metacrilatos não reagida (9). O grau de conversão de uma resina composta comercial é, aproximadamente, de 45 a 75%, dependendo da composição dos monômeros e das partículas de carga, tipo de fotoiniciador e dos parâmetros de fotoativação (41).

A incompleta conversão dos monômeros em polímeros durante a reação de polimerização implica em monômeros residuais, isto é, que foram não reagidos. Estes monômeros, assim como fotoiniciadores não reagidos (e seus produtos fotoreativos) podem ser extraídos da resina pela saliva, podendo, em decorrência, produzir reações alérgicas (11) ou facilitar o crescimento bacteriano ao redor de restaurações (38).

Monômeros residuais imergidos na matriz da resina composta, podem também agir como plastificantes, reduzindo assim a resistência mecânica da restauração e também aumentando a sorção de água (38, 40). A oxidação de metacrilatos insaturados, presentes nos monômeros, pode resultar também em formação de formaldeído, substância com potencial alergênico. Grupamentos de cadeias não reagidas também podem ser responsáveis por alteração de cor devido à oxidação do material (42).

O grau de conversão é obtido pela relação entre as ligações monoméricas C=C convertidas em ligações poliméricas C-C (43). O grau de conversão influencia as propriedades físicas do material. Em geral, quanto maior o grau de conversão, melhores são as propriedades do material. O aumento do grau de conversão da resina leva a um aumento a dureza superficial, a resistência à flexão e módulo de elasticidade também são aumentados, há uma melhora na tenacidade à fratura, resistência à tração diametral e resistência ao desgaste (31). Contudo, as propriedades mecânicas dependem muito da formação e densidade de da rede polimérica, o que não é equivalente a conversão (42). A formação desta rede acontece durante a polimerização, na fase de propagação, e contém uma mistura de cadeias lineares, ligações cruzadas e segmentos de cadeia interpenetrados, formando um grande embaraçado, que em conjunto, determina as

propriedades do material. A densidade de ligações cruzadas é atribuída com as propriedades mecânicas e a estabilidade da resina. Entretanto, é possível que um polímero tenha grau de conversão similar, mas densidade de ligações cruzadas diferente (41).

A taxa na qual um compósito fotoativado converte depende da densidade de potência e da distribuição espectral da fonte de luz, e ambos podem influenciar nas propriedades finais de uma restauração com compósito (44, 45). A intensidade de luz ou a densidade de potência influencia a taxa de polimerização, quanto maior a intensidade mais rápida é a taxa de polimerização. Essa maior taxa de polimerização pode acarretar em tempo insuficiente para que a fase pré-gel da matriz polimérica absorva as tensões geradas pela contração provenientes da polimerização (46). Levando à formação de um polímero com alta viscosidade, como sólido, rapidamente na reação de polimerização. Além do mais, o aumento da taxa de polimerização em consequência do aumento da intensidade pode promover a redução do tamanho médio da cadeia polimérica formada (46). E leva à diminuição da extensão de ligações cruzadas, causando em decorrência diminuição na resistência ao desgaste e dureza (47).

As baixas intensidades diminuem a taxa de formação de radicais livres, diminuindo consequentemente a taxa na qual a polimerização ocorre (48). Taxas de conversão menores no início da reação permitem o escoamento viscoso da resina, aliviando, assim, a tensão de contração antes que o ponto gel seja atingido (49).

A temperatura tem importância relevante no processo de polimerização de materiais resinosos e, portanto, nas propriedades do polímero formado (31). A aplicação de calor após a fotopolimerização é estabelecida como responsável por aumentar a conversão final da resina composta, melhorando suas propriedades físicas. O calor também reduz as tensões de polimerização. Quando a amostra é resfriada lentamente a partir da T_g , as cadeias poliméricas têm mais tempo para se acomodar de modo ordenado e mais compacto. A aplicação de calor após a fotopolimerização atua como um tratamento térmico homogenizador, aliviando as tensões internas decorrentes da polimerização (50).

A temperatura na qual os monômeros resinosos são polimerizados influencia o grau de conversão. A elevação da temperatura melhora a mobilidade dos monômeros e radicais, resultando em maior grau de conversão (31, 39). Apesar da maior conversão, a profundidade de polimerização não aumenta em função da temperatura (51).

Em um estudo de microinfiltração de cavidades de Classe II, não foram encontradas diferenças entre a inserção de resina composta convencional e pré-

aquecida (52). Contudo, outro estudo mostrou que a inserção da resina composta pré-aquecida reduziu a infiltração na margem cervical de cavidades classe II em comparação com o compósito utilizado na temperatura ambiente (53).

2.5 Temperatura de transição Vítreia

A transição vítrea (T_g) é efeito térmico que pode ser utilizado para a caracterização de polímeros e outros materiais amorfos ou semicristalinos. A T_g é a propriedade do material onde se pode obter a temperatura da passagem do estado vítreo para um estado “maleável”, sem ocorrência de uma mudança estrutural. A parte amorfa do material é a responsável pela caracterização da Temperatura de Transição Vítreia. Abaixo da T_g , o material não possui energia interna suficiente para permitir deslocamento de uma cadeia com relação à outra, por mudanças conformacionais. Portanto, quanto mais cristalino for o material, menor será a representatividade da Transição Vítreia (54).

T_g é uma transição termodinâmica de segunda ordem, isto é, afeta variáveis termodinâmicas secundárias. Algumas propriedades mudam com a T_g e, portanto, podem ser utilizadas para a sua determinação (54).

A T_g depende das forças intermoleculares secundárias e da rigidez da cadeia, qualquer fator possa levar a um aumento dessas forças e rigidez eleva a T_g (54). Alguns fatores influenciam fortemente a T_g , como por exemplo: A Rigidez e a Flexibilidade da Cadeia Principal, Polaridade, Grupo Lateral, Simetria, Copolimerização, Massa Molecular e Ramificações (54).

A Rigidez e a Flexibilidade da Cadeia Principal tende a aumentar a T_g , pois a presença de grupamentos rígidos dentro da cadeia principal promove rigidez à mesma, dificultando a mobilidade. A polaridade faz com que as macromoléculas poliméricas tende a aproximar mais fortemente, entre si, aumentando as forças secundárias. Portanto, a presença de polaridade aumenta a T_g . Quanto maior a polaridade, maior a T_g . Os grupos laterais tendem a ancorar a cadeia polimérica, exigindo maiores níveis de energia para que a cadeia adquira mobilidade, ou seja, aumenta a T_g do polímero proporcionalmente ao seu volume. Se os grupos laterais forem dispostos de uma maneira simétrica em relação ao eixo da cadeia principal, não há um grande aumento na T_g . Isso permite movimentos mais equilibrados da molécula, não exigindo altos

níveis de energia para que o estado da mobilidade seja atingido. Em copolímeros alternados e aleatórios onde existe uma forçada mistura íntima a nível molecular das unidades monoméricas, o nível de energia exigido para que a molécula adquira mobilidade terá uma contribuição ponderada de cada constituinte (comonômero). Para esses tipos de copolímeros, o valor da Tg se situa ponderado entre os valores das Tgs apresentados pelos homopolímeros individuais. A massa molecular influencia no valor da Tg, uma vez que a Tg é a temperatura onde o nível energético para a movimentação da cadeia é atingido, o aumento da Massa Molecular da cadeia polimérica, ou seja, aumento do comprimento da molécula a ser movimentada, tende a aumentar a Tg. A presença de ramificações implica em um aumento de pontas de cadeia gerando um aumento do volume livre. Isto facilita a movimentação das cadeias, reduzindo o nível energético para se atingir a mobilidade das mesmas, portanto, reduzindo a Tg (54).

2.5.1 Fatores que influenciam os movimentos moleculares

Os movimentos moleculares em polímeros amorfos apresentam algumas origens, como: translacional de moléculas inteiras, cooperativos de saltos, distensões e relaxações de segmentos de cadeias contendo em torno de 50 átomos (permite mudança conformacional), de 5 a 8 átomos de cadeia polimérica (mecanismo de Schatzki) ou grupos laterais e Vibrações (55).

2.6 Ultrassom

Ondas ultrassônica são ondas mecânicas que consistem na oscilação de partículas atômicas ou moléculas de uma substância, em torno de sua posição de equilíbrio. O som pode ser classificado em infrassom, som e ultrassom. Esta classificação é feita com referência ao ser humano que consegue ouvir som com frequência de 20 a 20000 Hz. As ondas ultrassônica se comportam da mesma forma que as ondas sonoras audíveis. Elas se propagam em meios elásticos, os quais podem ser sólidos, líquidos e gasosos, mas nunca no vácuo. (56) Os métodos de geração de ultrassom podem ser por: efeito piezelétrico, choques ou atrito mecânico, excitação térmica, processos eletrostático,

processos eletrodinâmicos e processos magnetostrictivos. A maneira mais comum é a geração através do efeito piezelétrico. Quando uma diferença de potencial elétrico é aplicada entre as duas faces opostas do cristal. Uma corrente elétrica alternada gera vibrações mecânicas no cristal na frequência correspondente à frequência elétrica. Esses cristais são chamados transdutores por transformarem energia de um tipo em outro (56).

2.7 *Speckle*

Quando um feixe de luz coerente e contínuo (laser CW) é transmitido ou espalhado por uma superfície com rugosidades da ordem do comprimento de onda incidente ocorre à formação de uma estrutura granular no espaço livre à qual é dado o nome de *Speckle*. Este padrão extremamente complexo não tem qualquer relação óbvia com as propriedades macroscópicas do objeto iluminados. Pelo contrário, parece caótico e desordenado por isso pode ser descrita quantitativamente por método de probabilidade e estatística (57). Também pode se apresentada como um fenômeno de interferência, tipicamente ondulatório, observável não apenas no visível, mas também em outras partes do espectro eletromagnético e na acústica (58).

Objetos iluminados com laser geralmente se apresentam cobertos por essa estrutura granular. Esse efeito é devido ao fato de, na escala microscópica, grande parte das superfícies mostrarem-se extremamente rugosas. A grande maioria das superfícies são extremamente rugosas na escala de um comprimento de onda óptico. Quando iluminadas por luz coerente, a onda refletida destas superfícies é constituída por contribuições de muitas áreas independentes de espalhamento. A propagação desta luz refletida observada a um ponto distante é composta de diferentes espalhadores com atrasos relativos que podem variar de alguns a muitos comprimentos de onda, dependendo da superfície e da geometria. Um padrão de *Speckle* consiste pontos claros e escuros, brilhantes, onde as frentes de onda se interagem de forma construtiva e destrutiva. Os grãos brilhantes são as interferências altamente construtivas, os grãos escuros são as interferências altamente destrutivas.

A construção do primeiro laser nos anos 1960 deu novo impulso às pesquisas, pois a alta coerência provocava o surgimento do *Speckle*. Em princípio, o fenômeno foi visto apenas como ruído óptico, indesejável em processos holográficos (59). Todavia,

logo se percebeu que o granulado era portador de informações sobre o objeto espalhador, tais como perfil de rugosidade, distância entre este e o ponto de observação e área iluminada sobre a amostra (58). Atualmente, técnicas relacionadas ao *Speckle* são aplicadas nos mais diversos ramos da atividade humana, da biologia (60) à astronomia (61), da indústria à medicina (62). Dentre as diversas aplicações destaca-se a metrologia, com a medida de pequenos deslocamentos e deformações (63).

De acordo com o princípio de Huygens-Fresnel, quando um feixe de luz incide numa superfície, cada ponto desta age como um emissor de pequenas ondas secundárias. No caso em que tal superfície é opticamente rugosa, com os centros espalhadores distribuídos aleatoriamente, estas pequenas ondas são espalhadas com fases iniciais variando ao acaso. Em um plano de observação qualquer, a superposição coerente de ondas originadas em pontos distintos da superfície dá origem a um padrão de interferência, cujas intensidades também variam ao acaso. Nos pontos de interferência construtiva ou destrutiva ocorre a formação de padrão de claros e escuros, respectivamente. Essas características fazem com que a descrição do granulado óptico seja feita em termos estatísticos, seguindo tratamento semelhante ao dado para o passeio aleatório no plano complexo. A Figura 8 mostra o esquema de uma configuração típica para observação do *Speckle* no plano de Fraunhofer (58).

Figura 8 - Speckle no plano de Fraunhofer (adaptado de Silva (58))

2.7.1 Estatísticas *Speckle*

Embora os padrões *Speckle* possam parecer completamente aleatórios, eles carregam informações sobre o meio de dispersão. Isso ocorre devido as diferentes características da rugosidade superficial e do diferentes caminhos ópticos. O tamanho médio de um *Speckle* é definido como metade da distância entre dois grãos brilhantes adjacentes. O tamanho de um *Speckle* depende da montagem experimental, do diâmetro do feixe e do comprimento de onda. (58) Na Figura 9, pode ser visto a incidência de um feixe para formação do padrão *Speckle*.

Figura 9 - Formação de *Speckle*

A equação 2.11 mostra a relação do tamanho médio do *Speckle*

$$\theta = 1,2 \frac{\lambda L}{D} \quad (2.11)$$

onde θ é o tamanho médio o *Speckle*, λ é o comprimento de onda, L a distância do plano de incidência do feixe ao plano de formação do *Speckle* e D o diâmetro do feixe laser.

Contraste de *Speckle* (C) de uma imagem é definido como o desvio padrão dividido pela intensidade média.

$$C = \frac{\sigma_s}{\langle I \rangle} \quad (2.12)$$

Onde: C é contraste, σ_s é a variância e $\langle I \rangle$ é média dos pixels

3. MATERIAIS E METÓDOS

3.1 Materiais e aparelho fotoativador

Filtek™ Z250 (3M ESPE, St Paul, E.U.A.) na cor A₂. Essa resina é classificada com microhíbrida, pois sua carga é de zircônia e sílica com tamanho médio de 0,6µm (na faixa entre 0,01 a 3,5µm). O fotoativador utilizado foi o Optilight (Fabricado pela Gnatus, Ribeirão Preto-SP) com espectro de emissão centrada em 470 nm e densidade de potência de 600 mW/cm². Os experimentos com intensidade variável foram realizados com protótipo com espectro de emissão centrado em 470 nm e densidade de potência variável.

3.2 Fotoativação conjugada LED e Ultrassom

Utilizou-se o sistema LED, acima citado, e o sistema de ultrassom (JetSonic, Ribeirão Preto-SP) com ponteira adaptada. A frequência do sistema é 30 kHz, a potência é regulável (P 100%, P 60%, P 40% e P 30%). O sistema de ultrassom (BioSet, Rio Claro-SP) possui frequência de 1 MHz (10⁶), operando no modo contínuo e pulsado, com taxa de 48 Hz. A intensidade, segundo fabricante, é de 2 W/cm². O tempo de fotoativação foi 20 segundos. O LED e Ultrassom foram usados simultaneamente. O LED e o ultrassom foram posicionados conforme o esquema mostrado na Figura 10. O LED foi posicionado em baixo da placa de vidro e o ultrassom foi colocado em contato com a resina composta.

Figura 10 - Fotoativação com LED e Ultrassom.

3.3 Fotoativação de resina Pré-Aquecida com LED

O protótipo para aquecimento de resina composta dental foi confeccionado a partir de um aquecedor comercial (Kirchet-Gourmet, China), uma peça metálica de alumínio e um variaque (variador de tensão).

A Figura 11 (A) e (B) mostra o protótipo para aquecimento. O referido protótipo possui na parte superior uma base com cinco furos, onde são colocadas as bisnagas de resina comercial. Um termístor foi colocado para monitoramento da temperatura, devidamente acoplado com pasta térmica, com a finalidade de diminuir ao máximo a imprecisão das leituras.

Figura 11 - (A) Protótipo e fonte elétrica. (B) Protótipo para aquecimento de resina composta odontológica

Para a utilização do protótipo foi necessário a calibração da tensão necessária para cada nível de temperatura. A curva de calibração do termistor está na Figura 12.

Figura 12 - Calibração do termistor. Temperatura em função da resistência.

A Figura 13 mostra a taxa de aquecimento do protótipo em função da Tensão (V). As Tensões medidas foram 127, 100, 80, 70 e 60 V. As tensões foram obtidas por meio de um variador de Tensão e medidas com multímetro.

Na Figura 14 pode-se visualizar o patamar final de temperatura para as tensões de 127, 100, 80, 70 e 60 V aplicadas na alimentação elétrica do protótipo. Para obter cada patamar de aquecimento foi alimentado foi ajustado o valor de tensão, conforme a referida Figura. Durante o experimento a temperatura foi controlada com um termistor, variando até $\pm 0,5$ °C.

Na Figura 15 observa-se a taxa de aquecimento às temperaturas experimentais de 40, 50 e 60 °C. As temperaturas experimentais estabilizam em torno de 1,5 horas. O material restaurador foi fotoativado à temperatura de 22 °C (temperatura ambiente) e imediatamente após aquecido no protótipo em três patamares de temperaturas, 40, 50 e 60 °C. Os corpos-de-prova foram confeccionados com dimensões de 5 mm de diâmetro e 2 mm de altura. O tempo de fotoativação utilizado foi 20 segundos.

Figura 13 - Taxa de aquecimento do protótipo para as Tensões de 127, 100, 80, 70 e 60 V.

Figura 14 - Temperatura Final de aquecimento do protótipo para as Tensões de 127, 100, 80, 70 e 60 V.

Figura 15 - Taxa de aquecimento para as temperaturas de 40, 50 e 60 °C.

3.4 Medição da contração de polimerização por Contraste *Speckle*

Utilizou-se o LED protótipo com densidade de potencia ajustável para a fotopolimerização do compósito odontológico. Para medir a contração de polimerização foi utilizado a análise das imagens de *Speckle*. Para geração dos padrões *Speckle* foi utilizado um LASER de He:Ne com comprimento de onda de 632,8nm, 5mW de Potencia (Coherent, E.U.A.). O laser foi posicionado em uma mesa óptica. O feixe de luz sofreu duas incidências em espelhos planos antes de incidir no corpo de prova. O feixe de luz incidiu no corpo de prova com um ângulo de 30° em relação da lâmina de vidro. Os corpos de prova foram posicionados em cima de uma lâmina de vidro em uma matriz metálica (anel) com 5 mm de diâmetro (interno) e 1 mm de altura, o feixe do laser incidiu na parte superior do corpo de prova. O fotoativador foi posicionado em baixo da lâmina de vidro. Um filtro, com transmissão acima de 600 nm, foi posicionado na frente do sensor CCD da câmara. Com a utilização do filtro foi possível que o sensor CCD detectasse somente a luz vermelha proveniente do padrão *Speckle*, a luz azul usado para fotoativação do material não foi captada pelo sensor CCD. A câmara usada foi a câmara CCD (Imaging Source - DMK-41AU02-AS Monochrome CCD USB Planetary

Camera Without IR Cut Filter, 1/2" CCD), sem lente para aquisição das imagens. A câmara foi utilizada sem lente, pois o sensor foi posicionado no plano de Fraunhofer (o padrão speckle foi formado sobre o sensor). A distância entre câmara e o corpo de prova, é um fator crucial para o experimento. Essa distância é relacionada ao tamanho do pixel da câmara, pois os grãos do *Speckle* devem ser maiores que os pixels do sensor. O experimento foi realizado com uma câmara de pixels cujas dimensões eram de $16\text{ }\mu\text{m} \times 12\text{ }\mu\text{m}$. Por meio da Eq. (2,11), verificou-se que uma distância L de poucos centímetros era suficiente para que os grãos fossem maiores que os pixels da câmara. O sensor CCD foi posicionado à distância de aproximadamente 20 cm da superfície espalhadora. A dimensão da imagem coletada foi 1024×768 pixel. As imagens foram coletadas a cada 100 ms. Foram coletadas imagens durante 2 min e 15 s resultando em 1350 imagens. A câmara possui o recurso de redução de ruído, pequenas vibrações da câmara eram corrigidas. O experimento foi realizado em sala escura, com temperatura ambiente, aproximadamente 22°C e umidade relativa do ar em torno de 30%.

A Figura 16 mostra o esquema da geração dos padrões *Speckle* e aquisição das imagens.

Figura 16 - Esquema da Medição de contração por interferência Speckle.

Os padrões *Speckle* foram gerados durante 15 segundos de escuro, 20 segundos de fotoativação e 100 segundos após fotoativação, interruptamente. A intensidade do laser e a leitura do sensor CCD sofrem pequenas flutuações em função do tempo,

devido principalmente ao aquecimento. Com o intuito minimizar tais flutuações o sistema de medição foi ligado por volta de uma hora antes iniciar as medições. O laser e o sensor CCD sofrem variações devido a diferença de temperatura (elevação), quando espera-se o equilíbrio térmico atinge-se maior estabilidade. Mesmo assim, durante as medições é possível verificar algumas flutuações. As flutuações são da ordem de 1 a 5% do valor do sinal. Para descontar esse efeito foram adquiridos 15 segundos de imagens sem polimerização. Nesses 15 segundos de escuro não há variação do padrão de *Speckle* devido à contração de polimerização. Esses valores foram chamados de limiar ou threshold. Valores de variação de padrão *Speckle* abaixo do limiar não foram considerados.

As imagens foram processadas em um software matemático. O contraste *Speckle* Eq. (2.12), foi calculado para 6 máscaras de 40 pixels, conforme pode ser visualizado na Figura 17. A média das 6 máscaras foi chamada de número de contraste. A diferença de dois números de contraste subsequentes (duas imagens distintas temporalmente (Δt)) é chamada de diferença de contraste. A somatória das diferenças de contraste é a taxa de contraste *Speckle*. Essa taxa foi calculada em função do tempo.

Figura 17 - Padrões *Speckle* com seis máscaras com variação temporal.

3.5 Microdureza Vickers

Dureza é uma medida da resistência de um material à deformação plástica local (por exemplo, um pequeno indentamento ou um risco). Os principais métodos de medidas de dureza são *Rockwell*, *Brinell*, *Knoop* e *Vickers*. O método de medida da dureza *Rockwell* utiliza indentador de bolas de aço esféricas e endurecidas com cargas de 10 a 150 kg. Método *Brinell* utiliza indentador de aço endurecido com carga padrão que varia de 500 a 3000 kg em incrementos de 500 kg. A dureza *Knoop* e *Vickers* são técnicas que possuem um indentador de diamante muito pequeno tendo geometria piramidal e cargas que variam de 1 a 1000 g. A resultante impressão é observada sob um microscópio, por isso o método é comumente chamado de microdureza (64).

Dureza Vickers é um método de classificação da dureza dos materiais baseada em uma pirâmide de diamante com ângulo de diedro de 136° que é comprimida, com uma força arbitrária "F", contra a superfície do material. Calcula-se a área "A" da superfície impressa pela medição das suas diagonais. A dureza Vickers HV é dada por:

$$HV = \frac{F}{A} = \frac{2.F.\sin\frac{136^\circ}{2}}{d^2} \approx 1,845 \cdot \frac{F}{d^2} \quad (3.1)$$

onde:

F é a força aplicada e d a média das duas diagonais.

O método é baseado no princípio de que as impressões provocadas pelo penetrador possuem similaridade geométrica, independentemente da carga aplicada. Assim, cargas de diversas magnitudes são aplicadas na superfície plana da amostra, dependendo da dureza a ser medida. O Número Vickers (HV) é então determinado pela razão entre a carga (kgf) e a área superficial da impressão (mm^2). Cargas inferiores a 1 kgf é usualmente denominada de microdureza (64).

Os corpos-de-prova foram fotoativados, conforme descrito. Após a fotopolimerização os corpos-de-prova foram armazenados por 24 horas, e medidas a dureza no topo da pastilha de resina composta. O aparelho de microdureza utilizado foi

o Leica (VMHT MOT Alemanha), equipado com diamante *Vickers* (VHN), onde utilizou carga de 50 gf, durante intervalo de tempo de 30 segundos.

Em cada superfície de topo foram realizadas quatro impressões. Os resultados são expressos em valores de dureza Vickers (VHN), diretamente pelo aparelho de microdureza. A Figura 18 mostra o aparelho de microdureza Vickers e um esquema do corpo de prova com as impressões.

Figura 18 - Aparelho de microdureza *Vickers* e esquema das impressões no corpo de prova.

3.6 Grau de conversão

O grau de conversão dos monômeros em polímeros é obtido por meio de espectroscopia de infravermelho (FTIR). O percentual de duplas ligações carbônicas não convertidas (% C=C) foi determinado pela taxa da intensidade de absorção entre ligações C=C (1.638 cm^{-1}) e ligações C-C (1.608 cm^{-1}), antes e após a polimerização. O grau de conversão (GC) correspondente foi calculado pela equação (9).

$$GC (\%) = \left[1 - \frac{\frac{C=C}{C-C_{curado}}}{\frac{C=C}{C-C_{n\tilde{a}o\ curado}}} \right] \cdot 100 \quad (3.2)$$

A pastilha de resina composta foi fotopolimerizada, conforme já descrito anteriormente, e após 24 horas de polimerização a amostra foi macerada com pistilo num gral de ágata. Conforme pode ser visualizado na Figura 19 (A). A resina em pó foi pesada e misturada com KBr em proporção de 1:10. O KBr foi misturado com a resina por apresentar 90% de transmitância no infravermelho médio, pois, uma pastilha somente de resina apresentaria transmitância praticamente igual a zero sendo muito difícil de medir um espectro com uma qualidade boa por espectroscopia de transmissão.

Figura 19 - (A) corpo de prova sendo mascerado e (B) pastilhador utilizado

O pó foi prensado com pressão de 10 toneladas num pastilhador, conforme pode ser visualizado nas Figura 19 (B) e Figura 20 (A). O corpo de prova pronto para as leituras de FTIR pode ser visualizado na Figura 20 (B)

Figura 20 - (A) corpo de prova sendo prensado e (B) corpo de prova pronto.

O equipamento com o sistema de espectroscopia no infravermelho escolhido para a execução desta parte do trabalho foi o espectrofômetro (Nexus-470 FT-IR, Thermo Nicolet) com uma resolução de 4 cm^{-1} na faixa espectral de 4000 cm^{-1} a 300 cm^{-1} com 32 scans. Na Figura 21 pode ser visto o espectrofotômetro utilizado.

Figura 21 - Espectrofômetro modelo Nexus-470 FT-IR produzido pela Thermo Nicolet.

3.7 Medida de estabilidade de cor

Em 1976 a CIE especificou dois espaços de cores; um deles foi determinado para uso com cores com iluminação própria (ex.: monitor de televisão) e o outro para uso com cores de superfície. O último é conhecido como espaço de cores CIE 1976 ($L^*a^*b^*$) ou CIELAB. O CIELAB permite a especificação de percepções de cores em termos de um espaço tridimensional. A axial L é conhecida como luminosidade e se estende de 0 (preto) a 100 (branco). As outras duas coordenadas a^* e b^* representam respectivamente avermelhar – esverdear e amarelar – azular. O espaço de cores CIE 1976 ($L^*a^*b^*$) proporciona uma representação tridimensional para a percepção do estímulo de cores. Se dois pontos no espaço representando dois estímulos são coincidentes, então a diferença de cores entre os dois estímulos é zero. Conforme aumenta a distância entre os dois pontos no espaço é razoável assumir que a diferença de cor percebida entre os estímulos representa aumentos correspondentes. Uma medida da diferença na cor entre dois estímulos é, portanto, a distância Euclidiana DE^* entre os dois pontos no espaço tridimensional. Figura 22 representa o espaço de cores CIE 1976 ($L^*a^*b^*$).

Figura 22 - Espaço de cores CIE ($L^*a^*b^*$). (Disponível em: <<http://www.iffio.nl/temp/index.php/techniek/kleurbeheer>>. Acesso em: 10 jul. 2009.)

O sistema de medida de diferença de cor ΔL^* , Δa^* e Δb^* (CIE 1976) foi aplicado segundo o espaço de cor CIELAB, onde a coordenada L^* é uma indicação de claro e escuro, a coordenada a^* é uma indicação de tonalidade na direção do verde para o vermelho e a coordenada b^* é uma indicação de tonalidade na direção do azul para o amarelo. Cada diferença (Δ) corresponde à leitura da amostra considerada padrão menos o valor da leitura da amostra sendo ensaiada, para as três coordenadas de cor, ou seja:

$$\Delta L^* = L^*_{ensaio} - L^*_{padrão} \quad (3.3)$$

$$\Delta a^* = a^*_{ensaio} - a^*_{padrão} \quad (3.4)$$

$$\Delta b^* = b^*_{ensaio} - b^*_{padrão} \quad (3.5)$$

E ΔE^* o módulo das diferenças das coordenadas ou distância absoluta do branco padrão internacional.

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (3.6)$$

O medidor portátil que foi utilizado é o espectrofotômetro Pocket SPec (Model ColorQA Pro, E.U.A.) no sistema CIELAB. Esse sistema emite um flash de luz branco padronizado. A refletância do corpo de prova é captada pelo sensor do equipamento. Antes da medição, o equipamento é calibrado com o branco padrão. O equipamento foi fixado com uma garra perpendicularmente ao corpo de prova. O corpo de prova foi posicionado sob um objeto metálico preto com propriedade de alta absorção óptica. A resina composta é um material translúcido, o flash de luz é refletido especularmente na superfície e difusamente pelas cargas de reforço. Uma pequena parte da luz é transmitida pelo material, para evitar interferência do background foi adicionado o fundo absorvedor. O equipamento foi posicionado perpendicularmente com a finalidade de não se perder luz durante a reflexão especular. O experimento foi realizado em sala escura para evitar interferências externas. O Equipamento calcula automaticamente o valor de ΔE^* , isto é o módulo da distância ao branco internacional. Na Figura 23 pode ser visualizado um esquema da medição.

Figura 23 - Espectrofotômetro Pocket SPec

3.8 Medida de estabilidade de fluorescência

A fluorescência de uma maneira bem simplificada é definida como sendo uma transição entre estados de mesma multiplicidade ($S_n \rightarrow S_0$) com emissão de luz. O tempo de vida de fluorescência para moléculas orgânicas está compreendido, normalmente, no intervalo entre 10^{-7} e 10^{-9} segundos.

No experimento em questão, o corpo de prova absorve luz próximo ao violeta e emite luz com frequência menor ou energia menor. Os fótons (energia) são absorvidos por um elétron, passando do estado fundamental (S_0) para o estado excitado (S_1); este elétron ao retornar ao estado fundamental é acompanhado pela liberação de energia em excesso através da emissão de radiação.

O sistema utilizado para medir a fluorescência é um sistema elaborado para espectroscopia de fluorescência, constituído por um espectrofotômetro USB-2000 ((Ocean Optics, E.U.A.), uma fibra óptica tipo Y, um LASER para excitação e um computador para aquisição e armazenamento dos dados. O laser que compõe o sistema possui comprimento de onda de 408 nm (Eagle Vio, 50 mW). Uma extremidade da fibra é acoplada à saída do laser, e conduzindo a luz do laser até uma segunda extremidade, a qual chega até o alvo da investigação. Esta extremidade, além da fibra de excitação, possui outra fibra disposta ao lado, que coleta toda a luz originada no objeto da

investigação e a conduz até a terceira extremidade, conectada ao espectrofotômetro. Os dados são coletados em um computador. O software para aquisição dos dados é o OOIBASE 32 (Ocean Optics, E.U.A.).

Figura 24 - Esquema do sistema para coleta de fluorescência

3.9 Teste de adaptação marginal em função da temperatura

Para o teste de adaptação marginal foram utilizados seis dentes bovinos limpos, provenientes da Faculdade de Odontologia de Bauru (USP). Os dentes foram armazenados em água destilada em temperatura ambiente até a utilização experimental. Com uma fresa diamantada (KG, Sorensen, 4137), com ponta arredondada e diâmetro de 2,8 mm, e um instrumento de alta rotação foi realizado o preparo cavitário com água abundante. O preparo cavitário foi realizado na face vestibular, resultando em uma cavidade de forma cilíndrica e altura aproximada de 3 mm.

Executou-se a profilaxia com pasta de pedra pomes + água. Com jato de ar e água as cavidades foram limpas e secas. Foram realizados o condicionamento ácido com

ácido fosfórico 37 % (Alpha Acid, DFL, Brasil) por 25 segundos, conforme instruções do fabricante. Após esse procedimento, as cavidades foram lavadas com jato de água durante o dobro do período de tempo de condicionamento, sendo após levemente secas com jato de ar. Aplicou-se o sistema adesivo convencional simplificado (Prime & Bond 2.1, Dentsply) nas cavidades de acordo com as instruções do fabricante. O sistema adesivo foi fotoativado por 20 segundos. Com o protótipo aquecedor (Gnatus-IFSC) o material restaurador foi aquecido a 37, 50 e 60 °C. A fotoativação foi realizada de modo incremental, com incrementos de aproximadamente 0,5 mm de altura por 20 segundos. Após a conclusão das restaurações, os dentes bovinos foram lixados com lixa 100, 320 e 600 de modo que revelasse metade da cavidade (sentido transversal). Os corpos-de-prova foram colocados no ultrassom para a remoção de detritos na interface. Os dentes foram incluídos em resina acrílica, para que a face ficasse direcionada para cima. Para realizar a microscopia eletrônica de varredura, os corpos de prova foram metalizados. As imagens foram adquiridas no microscópio eletrônico de varredura MEV (DSM 960, Zeiss, Jena, Alemanha).

4 RESULTADOS

4.1 Resultados da fotoativação com LED e Ultrassom conjugado

4.1.1 Microdureza *Vickers*

Os resultados de microdureza *Vickers* para fotoativação com LED e Ultrassom com frequência de 30 kHz são apresentados na Figura 25. Os resultados de microdureza *Vickers* para fotoativação com LED e Ultrassom com frequência de 1 MHz são mostrados na Figura 26.

Figura 25 - Microdureza Vickers versus Modo de Fotoativação 1, onde 1 - LED, 2- LED e US (P30), 3 - LED e US (P40), 4 – LED e US (P60) e 5 – LED e US (P100) com frequência de 30 kHz.

Figura 26 - Microdureza *Vickers* versus modo de fotoativação com frequência de 1 MHz.

4.1.2 Grau de conversão

Os resultados do grau de conversão para fotoativação com LED e Ultrassom com frequência de 30 kHz estão mostrados na Figura 27. Os resultados do grau de conversão com LED e Ultrassom com frequência de 1 MHz estão na Figura 28.

Figura 27 - Grau de Conversão versus Modo de Fotoativação1, onde 1 - LED, 2- LED e US (P30), 3 - LED e US (P40), 4 – LED e US (P60) e 5 – LED e US (P100) com frequência de 30 kHz.

Figura 28 - Grau de conversão versus modo de fotoativação com frequência de 1 MHz.

4.2 Resultados de fotoativação de resina pré-aquecida com LED

4.2.1 Microdureza *Vickers*

A Figura 29 mostra a microdureza *Vickers* em função da temperatura de fotoativação para a resina comercial Filtek™ Z250.

Figura 29 - Microdureza Vickers versus temperatura para a resina Filtek™ Z250.

4.2.2 Grau de conversão

A Figura 30 mostra o grau de conversão em função da temperatura de fotoativação.

Figura 30 - Grau de Conversão versus temperatura de fotoativação para a resina Filtek™ Z250.

4.2.3 Determinação da estabilidade de cor em função da temperatura

A Figura 31 representa a variação da cor em função da temperatura para a resina Filtek Z250.

Figura 31 - ΔE^* versus modo de fotoativação para a resina Filtek™ Z250.

4.2.4 Determinação da estabilidade de fluorescência em função da temperatura

Nas Figuras 32 e 33 estão os espectros de fluorescência para a resina Filtek™ Z250 em temperatura ambiente, 37 °C, 50 °C, 60 °C.

Figura 32 - Espectro de fluorescência para a resina Filtek™ Z250. Em 22 °C, 37 °C, 50 °C, 60 °C.

Figura 33 - Espectro de fluorescência para a resina Filtek™ Z250. Em 22 °C, 37 °C, 50 °C, 60 °C.

4.2.5 Contração de polimerização e cinética de cura em função da temperatura

A Figura 34 mostra a variação de contração Speckle para resina Z250 com intensidade de 600 mW.cm^{-1} nas temperaturas ambiente, 37°C , 50°C e 60°C em função do tempo.

Figura 34 - Taxa de contração Speckle em função do tempo para Resina Filtek™ Z250.com intensidade de 600 mW/cm^2 nas temperaturas ambiente, 37°C , 50°C e 60°C .

Na Tabela 2 estão mostrados os valores da velocidade de contração para os instantes iniciais de fotoativação em função da temperatura, obtidos por meio da primeira derivada. Isto é, os valores da velocidade foram obtidos por meio da inclinação, assumindo valores próximos a uma reta (constante). Os valores mencionados foram chamados de velocidade para não confundir com a taxa de contração *Speckle*.

Tabela 2 - Velocidade de contração em função da temperatura de fotoativação

Temperatura (°C)	Velocidade de Contração (%.s⁻¹)
Ambiente (22)	8,99
37	6,29
50	12,38
60	12,46

4.2.6 Teste de adaptação marginal em função da temperatura

Nas Figura 37, 36 e 37 observam-se as micrografias das restaurações em dente bovino com resina pré-aquecida a 37 °C, com aumentos de 20X, 50X e 500X, respectivamente. Já nas Figuras 38, 39 e 40 podem ser visualizados as micrografias da restauração em dente bovino com resina pré-aquecida a 50 °C, com aumentos de 20X, 50X e 500X, respectivamente. As micrografias, com aumentos de 20X, 50X e 500X, para a restauração em dente bovino com resina pré-aquecida à temperatura de 60 °C podem ser vistas nas Figuras 41, 42 e 43, respectivamente.

Figura 35 - Micrografia de restauração em dentes bovinos com resina pré-aquecida a temperatura de 37 °C, com aumento de 20X

Figura 36 - Micrografia de restauração em dentes bovinos com resina pré-aquecida a temperatura de 37 °C, com aumento de 50X

Figura 37 - Micrografia de restauração em dentes bovinos com resina pré-aquecida a temperatura de 37 °C, com aumento de 500X.

Figura 38 - Micrografia de restauração em dentes bovinos com resina pré-aquecida a temperatura de 50 °C, com aumento de 20X

Figura 39 - Micrografia de restauração em dentes bovinos com resina pré-aquecida a temperatura de 50 °C, com aumento de 50X

Figura 40 - Micrografia de restauração em dentes bovinos com resina pré-aquecida a temperatura de 50 °C, com aumento de 500X.

Figura 41 – Micrografia de restauração em dentes bovinos com resina pré-aquecida a temperatura de 60 °C, com aumento de 20X

Figura 42 - Micrografia de restauração em dentes bovinos com resina pré-aquecida a temperatura de 60 °C, com aumento de 50X

Figura 43 - Micrografia de restauração em dentes bovinos com resina pré-aquecida a temperatura de 60 °C, com aumento de 500X.

4.3 Estudo da contração de polimerização em função da intensidade

Na Figura 44 pode ser observada a variação de contração Speckle para a resina Filtek™ Z250 em temperatura ambiente, com intensidades variando de 100 a 500 mW.cm⁻² em função do tempo.

Figura 44 - Taxa de contração Speckle em função do tempo para resina Filtek™ Z250 para intensidades de 100 a 500 mW/cm² em temperatura ambiente

Na Figura 45 pode ser observada a variação de contração Speckle para resina Z250 em temperatura ambiente, com intensidades no intervalo de 600 a 1000 mW.cm⁻² em função do tempo.

Figura 45 - Taxa de contração Speckle em função do tempo para Resina Filtek™ Z250 para intensidades de 600 a 1000 mW/cm² em temperatura ambiente.

Na Tabela 3 estão mostrados os valores da velocidade de contração para os instantes iniciais de fotoativação em função da intensidade. Os valores da velocidade foram obtidos por meio da inclinação, assumindo valores próximos a uma reta (constante).

Tabela 3 - Velocidade de contração em função da intensidade de fotoativação

Intensidade (mW.cm⁻²)	Velocidade de Contração (%.s⁻¹)
100	5,40
200	7,13
300	8,97
400	8,99
500	9,33
600	10,81
700	9,52
800	9,48
900	8,93
1000	6,20

5 DISCUSSÃO

Os resultados obtidos neste estudo demonstraram a influência de ondas de ultrassom no processo de polimerização. Além de comprovar a influência da temperatura e intensidade no processo de polimerização de uma resina composta fotoativada.

As primeiras resinas compostas fotoativadas pelo sistema de luz visível foram introduzidas por volta de 1960. Desde então, numerosos tipos desses materiais foram constantemente inseridos no mercado odontológico, sempre com a intenção de proporcionar propriedades mecânicas e estéticas satisfatórias, aumentando desse modo, a longevidade das restaurações. O aperfeiçoamento das resinas compostas com relação a sua composição, tipo, formato e quantidade das partículas inorgânicas, bem como modificações na porção orgânica, têm aumentado o desempenho desses materiais (1).

Contudo alguns problemas como sensibilidade pós-operatória, desgaste, contração de polimerização e microinfiltração marginal, ainda permanecem até hoje. É claro que desde as primeiras formulações até as atuais esses problemas foram minimizados, todavia ainda necessitam de aprimoramento. A maioria desses problemas estão diretamente relacionadas à polimerização inadequada das resinas compostas (2). As resinas compostas e os métodos de fotoativação não devem ser tratados separadamente, uma vez que o desempenho desses materiais depende diretamente de uma adequada polimerização.

As propriedades mecânicas e físicas das resinas compostas são fortemente influenciadas pelo grau de polimerização e principalmente pelo arranjo estrutural ou distribuição espacial das cadeias poliméricas, oligômeros e monômeros. Essa estruturação depende de vários fatores intrínsecos e extrínsecos como: espectro ou comprimento de onda de absorção do fotoiniciador, matriz polimérica, cargas (tamanho e quantidade), intensidade de luz ou densidade de energia emitida, tempo de exposição à luz, atmosfera presente, temperatura e umidade do ar (5-6).

As fontes de luz (lâmpadas halógenas, Lasers e LEDs) juntamente com as resinas compostas evoluíram enormemente. As fontes de luz já tiveram vários espectros de emissão (sempre coincidente com o espectro de absorção do fotoiniciador). Além disso, as intensidades de luz também passaram por várias alterações desde intensidades a

modos de entrega de luz (contínuo, exponencial e pulsado), sempre objetivando aperfeiçoar as propriedades finais dos materiais (8).

A evolução do material restaurador e das fontes de luz foi tão grande desde sua introdução que parecem estar muitos próximos à eficiência máxima, ou seja, atualmente é muito difícil melhorar as propriedades das resinas em função da melhora do fotopolimerizador ou melhorar as resinas com pequenas alterações na matriz e sistema iniciador. Atualmente a busca por melhores propriedades, com relação aos métodos de fotoativação tem se direcionado a fotoativação com técnicas combinadas. Por exemplo, a fotoativação de resinas pré-aquecidas e ciclagem térmica são exemplos dessa tendência (12, 13, 16).

A fotoiniciação de resina à base de metacrilato com ondas de ultrassom de alta intensidade foi demonstrado por Kruus (17). Limin mostrou ser possível a inicialização da polimerização de resina composta com ultrassom de alta intensidade, em seu trabalho foram utilizadas frequências de 20 a 50 kHz e intensidades de 12 to 40 W/cm² (18).

A iniciação da polimerização com ultrassom de alta intensidade é possível. Entretanto, o ultrassom de alta intensidade causa cavitação e pode vaporizar solvente e provocar alto aquecimento (17, 18). Além do mais, aparelhos de ultrassom ou piezelétricos com essas características são de difícil aquisição e alto custo.

O mecanismo dessa iniciação baseia-se no fato de que: quando uma onda de ultrassom, com alta intensidade, incide em um meio material, como monômeros, uma grande vibração é introduzida no meio. Essa vibração pode fazer com que dois monômeros colidam, iniciando assim a reação de polimerização. Nesse tipo de iniciação não é necessário um fotoiniciador (17, 18).

O ultrassom de alta intensidade não é viável para a fotoativação de resinas compostas. Entretanto, ultrassom de baixas intensidades associado à luz pode propiciar a alteração de algumas propriedades. Durante o estágio de iniciação e propagação a vibração mecânica introduzida no meio pode aumentar mobilidade dos monômeros, aumentando assim o grau de conversão, por exemplo.

Neste trabalho foram utilizados dois sistemas de ultrassom. Um sistema com frequência de 30 kHz e intensidade máxima de 500 mW.cm⁻². Esse sistema possui a frequência no mesmo range utilizado por Limin, embora com intensidade muito menor. O segundo sistema utilizado possui frequência de 1 MHz e intensidade de 1 W.cm⁻² (modo contínuo e pulsado). A frequência do segundo sistema apresenta três ordens de magnitude maior. A escolha desse equipamento deve-se ao suposto que, maiores

frequências propiciam vibrações maiores no material podendo acarretar em maior mobilidade ao sistema e consequentemente maiores valores de microdureza, por exemplo. Em ambos os casos os corpos-de-prova foram iluminados através de uma placa de vidro na parte inferior, os aparelhos de ultrassom foram posicionados na parte superior em contato, pois o ultrassom não se propaga no ar de forma eficiente. Atualmente, esse tipo de fotopolimerização não tem aplicação clínica, entretanto, é importante para o melhor entendimento de como alguns fatores externos podem influenciar no processo de polimerização.

Nas Figuras 25 e 26 estão os resultados de microdureza *Vickers* para a resina fotoativada com LED e ultrassom conjugado, com frequência de 30 kHz e 1 MHz, respectivamente. Na Figura 25, pode-se observar que os valores de microdureza *Vickers* para o material fotoativado com LED e ultrassom (30 kHz) simultaneamente é maior quando comparado à irradiação apenas com LED. A variação de intensidade do ultrassom pode ser observada entre os grupos 2 a 5, sendo proporcional, ou seja, quanto maior a intensidade maior a propriedade mecânica. Os grupos com menores intensidades não apresentaram diferenças (entre a intensidade com 30% de potência do aparelho e a intensidade com 40% de potência do aparelho). Já o grupo com 60% de potência do aparelho apresentou dureza maior que os grupos com 30% e 40%, mas foram inferiores ao grupo com 100% de potência (Intensidade próxima a 500 mW.cm^{-2}).

Na Figura 26, pode ser visualizado que os valores de microdureza *Vickers* para a resina composta fotoativada com LED e LED e ultrassom (1 MHz) conjugado. Os valores médios de microdureza *Vickers* para os grupos fotoativados com LED e ultrassom simultaneamente são maiores quando comparado com LED, tanto no modo contínuo quanto no modo pulsado. O ultrassom no modo contínuo propiciou dureza maior do que o modo pulsado. Este fato pode ser explicado pela maneira como a vibração é aplicada. No primeiro módulo a vibração foi entregue de maneira contínua, já no segundo a vibração foi entregue em períodos alternados. No grupo onde a vibração foi contínua, os radicais receberam maior energia vibracional tendo por consequência maior mobilidade, promovendo mais ligações carbônicas cruzadas, e consequentemente melhores propriedades mecânicas, como a microdureza.

Nas Figuras 27 e 28 são mostrados os resultados do teste de grau de conversão para a resina fotoativada com LED e ultrassom conjugados, com frequências de 30 kHz e 1 MHz, respectivamente. A Figura 27 mostra o grau de conversão com LED e ultrassom (30 kHz). O grau de conversão é maior para o grupo fotoativado somente com luz. Os grupos fotoativados com LED e ultrassom tiveram os menores resultados

quando comparados com o grupo com luz, independente da intensidade do ultrassom. Na Figura 28 pode ser visualizado o grau de conversão com LED e Ultrassom (1 MHz), aonde os resultados indicam que o grau de conversão é maior com ultrassom contínuo e em seguida pulsado.

A dureza superficial pode ser aumentada de duas maneiras. A primeira é aumentando o número de ligações (densidade de ligações), principalmente as ligações cruzadas. O aumento das propriedades mecânicas e estabilidade do material são associados ao aumento da densidade de ligações cruzadas. É importante ressaltar que a disposição ou a maneira como a rede polimérica é formada é totalmente independente da conversão. Polímeros com taxas de conversão semelhantes podem ter valores diferentes de densidade de ligações cruzadas. Por exemplo, um polímero pode ter mais ligações carbônicas e outro mais ciclização e ligações cruzadas e ambos podem ter a mesma quantidade de monômeros convertidos a polímeros. A segunda maneira de consiste em produzir um material mais compacto. Sistemas mais compactos tendem a dificultar os mecanismos de deformação.

Por meio da análise da propriedade mecânica de microdureza e do grau de conversão pode-se concluir que ultrassom com frequência de 30 kHz produziu um material mais compacto, acarretando aumento da microdureza e diminuição do grau de conversão. Sistemas compactos proporcionam melhores propriedades mecânicas, pois as cadeias poliméricas, em nível microscópico, apresentam maior dificuldade em deslizar umas sobre as outras durante uma solicitação. Durante a penetração da pirâmide de diamante (indentador *Vickers*) há aumento na tensão aplicada no material. As cadeias poliméricas são forçadas a deslizarem umas sobre as outras como mecanismo de diminuição de tensão. Como o sistema está mais compacto o deslizamento é dificultado, ocasionando aumento nos valores de microdureza *Vickers*. O grau de conversão depende da mobilidade dos monômeros, que em um material compacto, também é dificultada. Isso implica em grau de conversão menor.

Altas intensidades de ultrassom nas frequências de kilohertz promovem a iniciação da polimerização. O provável mecanismo é atribuído a grande vibração do sistema, que pode proporcionar a colisão de dois monômeros, desencadeando o processo de polimerização. Ondas de ultrassom de baixa intensidade não propiciam vibrações no sistema capaz de iniciar a polimerização. Frequências da ordem de kHz resultam em um material mais compacto, o que macroscopicamente, se assemelharia, por exemplo, a uma britadeira em um concreto.

A frequência de magnitude de 1 MHz, quando absorvida pelos radicais, propicia maior espaçamento entre as cadeias e rede polimérica. O maior espaçamento juntamente com a maior energia vibracional confere maior mobilidade molecular aos radicais livres. Esses fatores contribuem para que os radicais livres se convertam mais, resultando em maior grau de conversão e microdureza, o que sugere também maior densidade de ligações cruzadas e um sistema mais organizado (empacotado).

Outra maneira de aumentar as propriedades dos compósitos é alterando a temperatura antes ou depois da fotopolimerização. A aplicação de calor após a fotopolimerização é responsável por aumentar a conversão final da resina composta, melhorando suas propriedades físicas. A aplicação de calor após fotopolimerização influencia no grau de conversão e reduz as tensões de polimerização. Quando a amostra é resfriada lentamente a partir da Tg, as cadeias poliméricas têm mais tempo para se acomodar de modo ordenado e mais compacto. A aplicação de calor após fotopolimerização age como tratamento térmico homogeneizador, aliviando as tensões internas decorrentes da polimerização (65, 66).

A temperatura nas quais os monômeros resinosos são fotopolimerizados também influencia o grau de conversão. A elevação da temperatura aumenta a mobilidade dos monômeros e radicais, propiciando maior grau de conversão (31, 67, 68).

A utilização de resinas pré-aquecidas em restaurações é um tema extremamente controverso. Sabe-se que a temperatura tem participação importante no processo de polimerização de materiais resinosos e, portanto, nas propriedades finais do polímero (31). Contudo, o aumento de temperatura pode acarretar em prejuízos irreversíveis à polpa dentária.

A polpa dentária é um tecido enormemente vascularizado que pode ter sua vitalidade comprometida durante o preparo cavitário e procedimentos restauradores. Zach e Cohen (14), em 1965, investigaram a resposta pulpar a estímulos térmicos. Seus estudos foram realizados em macacos *Rhesus*, os quais tiveram sensores térmicos introduzidos em cavidades produzidas na face lingual de dentes anteriores e oclusal de dentes posteriores. Os dentes foram submetidos à aplicação de calor na face vestibular e avaliados histologicamente. De acordo com os autores, quando estímulos de calor é aplicado externamente a um dente intacto, um aumento de 5,5 °C na temperatura intrapulpar levou 15% das polpas testadas à perda de vitalidade. O aumento em 11 °C, produziu necrose em 60% das polpas e o aumento em 16 °C causou necrose pulpar irreversível em 100% dos dentes estudados.

Esse trabalho tem inúmeras citações e é utilizado como base para limitar a elevação da temperatura em 5,5 °C em procedimentos odontológicos como: preparo cavitário, fotopolimerização, ablação Laser, clareamento dental, etc. É notório, e deve-se considerar que as condições experimentais e sensores em 1965 não eram muito precisos. E além do mais, a estrutura dental do macaco rhesus pode ser próxima a do ser humano, mas não é idêntica.

O estudo de Baldissara (69), realizado em 1997, investigou a resposta pulpar a estímulos térmicos em dentes humanos, o autor diz que tentou usar a mesma metodologia (ou o mais próximo) de Zach e Cohen, porém com sensores melhores. Em seus experimentos foram utilizados dentes humanos molares e pré molares (maxilar e mandibular) com indicação de extração, em razão de motivos ortodônticos ou funcional. Os dentes foram submetidos à aplicação de calor na superfície oclusal. Um termômetro digital de alta precisão foi fixado no corno de celulose e com cimento temporário, após determinado tempo (alguns dias até cerca de 90 dias) os dentes foram extraídos e avaliados histologicamente. De acordo com os autores, aumentos de temperatura de 11,7 °C não causam danos a polpa dental, pois em seus estudos até essa temperatura não há sinais de inflamação, e nem processos de reparação.

A determinação de potencial de aquecimento intrapulpar e o efeito da inserção de compósitos pré-aquecidos in vivo são extremamente importantes para assegurar a segurança dos procedimentos restauradores. E com isso, a validação clínica da técnica, a denominada fotopolimerização térmica. Esta foi a principal motivação do trabalho de Daronch (67). Essa autora avaliou grau de conversão e cinética de cura em função da temperatura. Além da eficiência de aquecedores e temperatura da câmara pulpar. De acordo com seus resultados, a temperatura da câmara pulpar (in vivo) durante uma restauração (inserção do material e fotoativação) com compósito pré-aquecido a 60 °C atinge uma temperatura de 8 °C acima da temperatura intrabucal.

Comparando a variação de temperatura na câmara pulpar obtida por Daronch (67) com o valor limiar de variação de temperatura de Baldissara (69), o procedimento restaurador com fotopolimerização térmica não apresenta riscos a integridade do elemento dental. É claro que técnica de pré-aquecimento deve ser usada com cautela.

Atualmente poucos resultados sobre o pré-aquecimento de compósitos odontológicos têm sido observados na literatura. A maioria dos trabalhos são referentes à conversão e alguns às propriedades mecânicas. Neste estudo, foram realizados testes de microdureza, grau de conversão, estabilidade de cor e fluorescência e adaptação

(resultado de fluidez e adesão) em dentes bovinos e teste não destrutivo de contração e cinética de cura.

Na Figura 29 pode verificar que os valores médios de microdureza *Vickers* aumentaram em função da temperatura (valores de topo). Os valores médios de microdureza *Vickers* de resina composta fotopolimerizada a 60 °C foram aproximadamente 10% maior que os valores médios de resinas fotopolimerizada em temperatura ambiente. Outros trabalhos também mostraram aumento da microdureza em função da temperatura (70, 71). Os resultados obtidos neste estudo são condizentes com os demais trabalhos da área de pesquisa. Quantitativamente não é possível comparar com outros estudos, uma vez que, são utilizados materiais diferentes. Outras propriedades mecânicas como tensão de Flexão e módulo de Flexão também são acrescidas quando pré-aquecida na temperatura de 40, 45 e 50 °C (51).

Na Figura 30 pode-se verificar que o grau de conversão varia em função da temperatura. Quando a resina é fotoativada a temperatura ambiente (22 °C) o valor médio do grau de conversão é próximo a 47%. O valor médio do grau de conversão para a temperatura de 37 °C foi aproximadamente 47,5%. O acréscimo do grau de conversão em função dessa variação de temperatura (22 a 37 °C) foi insignificante. Já para as temperaturas de 50 e 60 °C o valor médio do grau de conversão aumentou para 53,5 e 54,5%, respectivamente. O acréscimo em relação a temperatura ambiente foi próximo a 10%. Alguns trabalhos mostraram que o grau de conversão e as taxas de polimerização têm um aumento significativo quando fotopolimerizada em temperatura elevada (68, 72).

O aumento de temperatura diminui a viscosidade do sistema que propicia o aumento da mobilidade molecular dos grupos reativos presentes na matriz resinosa, o que faz com que ocorra polimerização adicional e maior grau de conversão (31).

A viscosidade é uma medida da resistência das moléculas ao fluxo. Um alto valor de viscosidade é uma indicativa de baixo valor de difusão molecular (54, 64). Altas viscosidades implicam em diminuição da mobilidade dos monômeros e co-monômeros ou macromoléculas durante a reação de polimerização (54).

A mobilidade molecular pode ser caracterizada tanto pela viscosidade como pela da temperatura de transição vítrea, e estão correlacionadas (73). A temperatura de transição vítrea pode ser entendida como faixa de temperatura e não um valor absoluto, na qual abaixo dela os monômeros ou macromoléculas tem a mobilidade ou difusão reduzida. A baixa mobilidade faz com que alguns monômeros permaneçam no meio reacional incapaz de reagir, esse fenômeno é chamado de vitrificação. À temperatura

acima da Tg as moléculas têm uma mobilidade maior e, conseqüentemente, maior difusão (55). Os valores da Tg dos monômeros utilizados nos compósitos odontológicos variam de -83,4 a -7,7 °C, após o processo de polimerização os polímeros formados apresentam valores da Tg de 65 a 68 °C (21). Os valores da Tg das resinas compostas dependem da sua composição. Os valores da Tg das resinas comerciais antes da polimerização não são encontrados facilmente na literatura. Entretanto, pode ser calculada (74). A resina composta Z250 antes da polimerização, teoricamente, possui a Tg próxima a -32 °C. Após a reação de polimerização a temperatura ambiente o valor da Tg é aproximadamente a 48 °C (75).

Quando a temperatura do compósito aumenta, ocorre um acréscimo suplementar de volume-livre, isto é, o espaço entre as cadeias moleculares que não se acomodaram. A ampliação em volume livre facilita a mobilidade de alguns radicais aprisionados na rede polimérica, permitindo sua conversão (38) (3). Essa explicação assume que o volume livre disponível para os radicais não é distribuído uniformemente, mas arranjados em pacotes com tamanhos variados, que são muito difíceis de serem redistribuídos (38).

Durante a fotopolimerização de um compósito pré-aquecido, sua viscosidade é menor do que na temperatura ambiente, o volume-livre disponível é maior, em consequência, o valor final da Tg também é maior, devido ao maior emaranhamento da estrutura polimérica formada. A Tg do compósito antes da cura (monômeros) aumenta em função do processo de polimerização até atingir o valor de Tg do polímeros (rede). Nesse momento ocorre a vitrificação, processo na qual os radicais perdem a mobilidade e difusibilidade não podendo assim reagir. Quando o compósito é pré-aquecido o valor da Tg do polímero é maior, devido principalmente ao maior volume-livre, em consequência disso alguns radicais tem tempo maior para se converter, aumentando assim o grau de conversão. Em termos de cinética a taxa de propagação é aumentada (21). A variação da Tg do monômero até a Tg do polímero (parâmetro que depende a temperatura) é chamado de janela de reticulação (73).

De acordo com Carnevarolo (54) quando a temperatura do polímero está próxima ao valor da Tg o polímero fica menos viscoso, sendo essa um indicativo de que o material esteja aproximando-se da Tg. O patamar presente na Figura 30 pode estar associado à menor viscosidade nesta faixa de temperatura e conseqüentemente, maior mobilidade molecular, o que promove o aumento do grau de conversão.

Na Figura 31 pode-se visualizar que houve uma pequena variação na coloração da resina em função do pré-aquecimento. A distância absoluta do branco padrão

internacional (ΔE) variou no máximo 1,5 em módulo (quando comparado resina curada a temperatura ambiente (22 °C) com resina curada a 60 °C). Contudo essa pequena variação não é significativa. Vários estudos indicam que a mudança de cor (ΔE) inferior a 3,3 não é detectada pelo olho humano (76). Ou seja, o limiar de alteração para o olho humano é 3,3 (sensibilidade), abaixo deste valor a mudança de cor não é perceptível. A pequena alteração registrada pelo espectrofotômetro não interfere na aplicação da resina pré-aquecida durante uma restauração, quando analisado os quesitos estéticos. Ou seja, o pré-aquecimento não influencia negativamente nas propriedades estéticas da resina composta.

A descoloração ou amarelamento das resinas compostas é atribuída à degradação da amina terciária presente no sistema fotoiniciador, mais precisamente o co-iniciador (77). A estabilidade de cor, geralmente, é mensurada por meio do envelhecimento artificial dos compósitos odontológicos (78, 79). Os meios de envelhecimento (amarelamento) utilizados são: fotodegradação, através de exposição à radiação ultravioleta (80), degradação química, por meio de imersão de resinas compostas em água e etanol (79), por exemplo, e difusão de corantes ou moléculas como café e vinho (80).

A termodegradação pode ser utilizada para medir de estabilidade de cor (78), todavia ela não é utilizada como meio de envelhecimento artificial ou como precursor para medida de estabilidade de cor. O envelhecimento artificial das resinas compostas altera a coloração e as propriedades ópticas como opalescência e a fluorescência (81). O pré-aquecimento pode provocar alterações na coloração ou e na fluorescência ou acelerações no processo de envelhecimento e assim comprometer a técnica de cura aquecida.

A alteração de cor ou a estabilidade de cor de resina composta comercial em função do pré-aquecimento é um assunto inexplorado na literatura. Na literatura há um trabalho relacionando alteração de cor de resina acrílica quando misturada com prata (82). A resina acrílica sem prata misturada não apresenta mudança de cor (acima do limiar) até a temperatura de 100 °C. Já a resina acrílica misturada com prata apresenta alterações de coloração quando pré-aquecida ao redor de 60 °C. A concentração de prata influencia na variação de cor em função da temperatura. Resinas com maiores concentrações de prata apresentam maiores variação de cor.

Os resultados obtidos neste trabalho não revelaram alteração de cor em função do pré-aquecimento até a temperatura de 60 °C. É importante salientar que outras formulações de resinas com matriz polimérica e cargas diferentes podem sofrer

alterações de cor em função do pré-aquecimento. Como por exemplo, as resinas acrílicas com cargas não convencionais sofreram alterações de cor. Além do mais, o trabalho de Stober (80) mostra que a estabilidade de cor a degradação por luz ultravioleta depende do tipo de resina (matriz e cargas). Desse modo é coerente pensar que a estabilidade de cor devido à temperatura também dependa do tipo de resina, podendo para outras formulações ter outro patamar para início da alteração de cor durante um pré-aquecimento.

Nas Figuras 32 e 33 podem ser visualizados os resultados do teste de fluorescência em função do pré-aquecimento. A coloração e a estética do dente humano dependem de alguns fatores, como: refletância, translucidez, opalescência e fluorescência. Sendo a fluorescência um dos componentes que influenciam na coloração e estética final de uma restauração, é interessante que os materiais restauradores apresentem comportamento semelhante.

Os componentes básicos dos materiais restauradores não fluorescem, contudo esta propriedade pode ser obtida, por meio da adição de componentes fluorescentes à sua composição. Metais terras raras como o térbio, cério, európio e itérbio têm sido utilizados como agentes fluorescente (83).

Nos últimos anos vários fabricantes lançaram compósitos com formulações que apresentam fluorescência, aumentando assim a estética dos materiais restauradores. O objetivo deste trabalho não foi avaliar a fluorescência com a finalidade estética e sim verificar se o pré-aquecimento provocou alterações nessa propriedade. Neste trabalho a fluorescência é utilizada como indicação de estabilidade e conversão.

O trabalho de Lee mostrou que resina composta envelhecida artificialmente por exposição à irradiação ultravioleta, tem a fluorescência diminuída significativamente (81). O autor relatou o fato sem explicar ou sem especular possíveis mecanismos. É oportuno repassar que o envelhecimento causa o amarelamento da resina composta. Para efetuar a mediação da fluorescência induzida é necessário que fótons incidam em uma molécula do material. Essa molécula absorve o fóton e reemite com energia menor (fluorescência). O fenômeno da fluorescência não ocorre isoladamente, ou seja, outros acontecimentos ópticos ocorrem simultaneamente. Como o material está mais amarelo a absorção é acentuada, diminuindo assim o sinal da fluorescência. O aumento da absorção faz com que alguns fótons sejam absorvidos antes de excitar a molécula e também que a fluorescência seja absorvida pelo próprio meio, não apresentando nenhum sinal.

A degradação térmica ou pirólise (decomposição que ocorre pela ação de altas temperaturas) em resina composta inicia-se a temperatura de 200 °C com diminuição do sinal de fluorescência, que cesa completamente com a temperatura de 300 °C (84). O sinal de fluorescência aumenta em função da temperatura (temperatura ambiente até 200 °C), fato associado ao aumento do grau de conversão (84).

Na Figura 32 pode-se verificar que o sinal de fluorescência é muito baixo. A intensidade de fluorescência é muito menor que o retroespalhamento, menor que 4%. Isso deve-se ao fato desse material não possuir cargas fluorescente. O sinal de fluorescência, mesmo que baixo, pode ser observado entre 450 a 700 nm e é fluorescência da matriz polimérica.

Na Figura 33 pode ser visto os espectros de fluorescência sem o retroespalhamento. A intensidade de fluorescência aumenta discretamente para a resina pré-aquecida a temperatura de 60 °C, comparadas com as demais temperaturas de pré-aquecimento. Esse aumento de intensidade de fluorescência pode ser ocasionado devido ao maior grau de conversão. Os corpos-de-prova não alteraram a coloração conforme pôde ser visto na Figura 31, e por isso, não houve uma diminuição de fluorescência, como no trabalho de Lee (81). Não há nenhum surgimento de bandas de fluorescência ou picos que indiquem alguma reação, ou sub-produtos formados, seja por desestabilização ou degradação. O aparecimento de bandas ou picos de fluorescência nos espectos evidenciam reações ou formação de sub-produtos, pois a fluorescência é uma característica intrínseca de cada moléculas (85). Como não há surgimento de nenhuma banda ou pico nos espectros de fluorescência em função da temperatura de pré-aquecimento pode-se afirmar que o material mostrou-se estável até a temperatura de 60 °C, em concordância com os resultados de colorimetria, em que, não há sinal de alteração de cor, que implique em diferença ou diminuição de fluorescência. A pequena diferença na fluorescência pode ser atribuído ao maior grau de conversão.

Durante o processo de polimerização dos compósitos, o líquido viscoso rapidamente se transforma em um material rígido submetidos à contração dimensional. A contração volumétrica é inerente ao processo de polimerização afetando, atualmente, a todos as resinas compostas disponíveis no mercado, a intensidade da contração varia de acordo com a formulação. A contração de polimerização provoca tensão na restauração diminuindo as propriedades mecânicas (86). A contração volumétrica pode criar fenda na interface dente-adesivo-compósito (87, 88). Portanto, a redução da contração do compósito representa uma importante meta para melhorar o desempenho

das resinas compostas. A combinação da otimização de taxa de contração com um maior grau de conversão pode resultar em uma restauração satisfatória (89).

Muitos fatores podem afetar o a contração das resinas compostas fotoativadas incluindo a formulação da matriz polimérica, cargas (tipo e tamanho) (90), técnicas de preparação e métodos de cura (91). A contração total, a taxa de cura, o módulo de elasticidade e as tensões indicam as características da restauração com compósitos (92).

O pré-aquecimento aumenta o grau de conversão e propriedades mecânicas. Entretanto, pode aumentar a contração de polimerização, uma vez que um número maior de radicais reagiram. Outro fator que contribui para a contração de é a densidade de energia devido ao sistema de iniciador que determina a estrutura da rede polimérica dos materiais restauradores. Baixas densidades de potência fazem com que a luz penetre pouco no material, resultando em baixa profundidade de polimerização e propriedades mecânicas. Altas densidades de potência melhoram algumas das propriedades mecânicas de compósitos de fotoativado, entretanto produz maior estresse de contração durante a polimerização (93). Nesse sentido, o comprometimento entre o a contração e propriedades mecânicas devem ser considerados para uma boa polimerização.

Muitas técnicas têm sido utilizadas para a medição da contração de polimerização, as quais baseiam-se em medições de parâmetros volumétricos ou linear. As medidas volumétricas são efetuadas com dispositivos como: dilatômetro de mercúrio (86), dilatômetro de água (94), e picnometria de gás (97), ou através de medições de densidade (método de flutuação) (96) e por imagens (97). Para as medições da contração linear são utilizados: microscópio óptico (98), linometro (99), dispositivo de monitoramento de tensão (101), scanner a laser (102), interferômetro de Michelson e contraste *Speckle* (102).

Lasers têm sido usados na odontologia, principalmente para o preparo cavitário, preparação de superfície, ablação, e alteração na estrutura dental, neste estudo a laser foi usada para a geração de um padrão para análise de contração de polimerização (103).

Análise por meio de Laser *Speckle* contraste é interessante em razão da pequena quantidade de amostra necessária e a alta precisão dos resultados. Além disso, o Laser *Speckle* contraste é uma técnica com aparato experimental simples, sem contato e não destrutiva (103).

Neste estudo, o movimento da superfície da resina composta durante o processo de polimerização foi detectado por meio da análise do contraste de *Speckle*. Durante o processo de polimerização ocorre a mudanças nos padrões de *Speckle* devido aos movimentos superficiais gerados pela contração. O contraste *Speckle* foi utilizado para a medição da contração linear de polimerização.

De acordo com a literatura, o aumento da temperatura melhora a mobilidade molecular, proporcionando uma maior frequência de colisões das espécies reativas. Com isto, vários radicais aprisionados conseguem reagir antes do início da autodesaceleração causando, portanto, um aumento na taxa máxima de conversão $R_{p_{max}}$ (32, 34, 67). O aumento da $R_{p_{max}}$ em função da temperatura foram demonstrados em resinas experimentais e resinas comerciais (32, 34, 67). O aumento na mobilidade molecular faz com que a fase de propagação seja prorrogada por mais um tempo, antes que reação seja controlada por difusão (32). Em decorrência disto, a elevação da temperatura faz com que o mecanismo de terminação seja atingido tardiamente. Com isso, mais monômeros podem ser convertido em polímero antes do ponto de vitrificação, decorrente a alteração da T_g em função da temperatura de polimerização. Em altas temperaturas, mais conversões ocorrem, podendo haver maior número de ligações cruzadas e grau de conversão e, portanto, maiores valores de T_g pode ser obtida (39) (9).

De acordo com Daronch (67), baseado em teste de calorimetria, o aumento da temperatura de polimerização aumenta a $R_{p_{max}}$ e o grau de conversão na $R_{p_{max}}$ permitindo que a reação se estenda por mais tempo antes de chegar ao ponto de vitrificação. E o aumento na temperatura de polimerização da resina composta não altera o tempo no qual a taxa máxima de polimerização ocorre, ou seja, não antecipa o ponto de vitrificação.

Com isso pode-se concluir que o tempo de polimerização (cinética) não varia. É obtida maior conversão pelo fato da taxa $R_{p_{Max}}$ ser maior. Ou seja, são convertidos mais radicais em intervalos de tempos iguais.

Na Figura 34 estão os resultados obtidos por meio da análise da taxa de contraste *Speckle*. Nesta Figura é interessante observar que as variações de taxa de contraste *Speckle* foram adquiridas por 15 segundos antes a irradiação, mais 20 segundos de iluminação e mais 95 segundos após a irradiação, totalizando 130 segundos de coleta. A variação do padrão *Speckle* deve-se a alteração dimensional da superfície atingida pelo feixe Laser, devido ao processo de polimerização. A taxa de contração foi

apresentada em porcentagem. A variação de contraste é um modo qualitativo de comparação que permite atribuir maior ou menor contração em função dessa variação.

Analisando os patamares finais de variação da taxa de contração *Speckle* é possível atribuir maior contração de polimerização em função da temperatura. A contração de polimerização para a temperatura ambiente e a temperatura de 37 °C foram muito próximas. Já as temperaturas de 50 e 60 °C apresentaram maiores contrações, sendo a temperatura de 60 °C a maior contração de polimerização.

A inclinação da reta da Figura 34 não pode ser comparada com a taxa de conversão ($R_{p_{Max}}$) ou com qualquer parâmetro de cinética de reação. A taxa em questão é de contração e ocorre devido à reação de polimerização, mas depende também de outros parâmetros como relaxação do material, escoamento e reticulação.

Na Tabela 2 pode-se verificar que a velocidade de contração nos instantes iniciais da polimerização aumenta em função da temperatura. A contração de polimerização ocorre de forma mais rápida.

Durante o período de fotoativação pode-se verificar que a variação do contraste *Speckle* para a resina fotoativada na temperatura ambiente e pré-aquecida a 37 e 50 °C e apresentam três pontos de inflexão, que resultam em dois patamares. Já a resina pré-aquecida a 60 °C não apresentou três pontos de inflexão ou dois patamares. A distância relativa dos patamares de contração em função da temperatura é menor. Quanto maior a temperatura de polimerização menor é a diferença dos patamares. A possível explicação é que o aumento da temperatura durante a polimerização pode favorecer a relaxação e a organização das cadeias, produzindo um polímero mais compactado e com menos volume livre. Em outras palavras o estresse de polimerização é menor para resina pré-aquecida. Uma vez que, em um compósito pré-aquecido há a diminuição da viscosidade que faz com que a mobilidade molecular aumente. Conforme os radicais são adicionados a rede polimérica a concentração de radicais livres aptos a reagirem diminui, favorecendo o aprisionamento. Esse fato pode ser relacionado ao primeiro patamar, onde os radicais livres estão próximos ao aprisionamento. Entretanto, em alguns radicais as forças interacionais, que faz com que estes radicais reagem e se estabilizem, superam o entrelaçamento da rede polimérica permitindo assim que alguns radicais sejam adicionados a rede e que se organizem melhor. Portanto, a temperatura diminui a viscosidade que propicia maior mobilidade as moléculas, resultando em maior contração de polimerização e menor estresse de polimerização. Esses valores de contração de polimerização em função da temperatura estão de acordo com os resultados obtidos na literatura (19). A inclinação na reta da variação da taxa de

contraste *Speckle* indica que quanto maior a inclinação, mais rápido o polímero contraiu. Neste sentido pode-se verificar que quanto maior a temperatura, maior é a taxa de contração, porém devido à diminuição de viscosidade o estresse de polimerização também é menor, evidenciado pela ausência de e diminuição de diferenças de patamares.

Os resultados das micrografias da interface dente-adesivo-compósito estão expressos nas Figuras 35 a 37. As imagens obtidas por meio da microscopia eletrônica de varredura para mostram a presença e ausência de fendas. Durante uma fotopolimerização ocorre a contração de polimerização, com isso, várias forças atuam no sistema dente-adesivo-compósito. As tensões induzidas no interior do material restaurador geram a deformação viscosa do compósito a partir da superfície não-aderida. Essas deformações também são transmitidas ao elemento dental por meio da adesão proporcionada pelo sistema adesivo. Durante o processo de polimerização a tensão de contração é tão grande, que por vezes, esta supera a força de união que mantém a integridade marginal na interface adesiva, por conseguinte ocorre o rompimento, surgindo às fendas *ou gaps* (104).

Como já dito anteriormente a viscosidade do compósito aquecido é menor, isso aumenta a fluidez do material sendo possível uma melhor acomodação do compósito. O aumento da temperatura do compósito possa melhorar a adaptação entre resina composta e estrutura dental (105).

Na literatura não existe consenso sobre os ganhos na adaptação marginal em virtude do pré-aquecimento. Um estudo de microinfiltração na margem cervical de cavidades Classe II com o compósito pré-aquecido mostrou que a microinfiltração foi menor (53). Todavia, em outro estudo não foram encontrados diferenças estatisticamente significativas na microinfiltração de cavidades proximais de dentes posteriores (106).

As fendas entre o dente e o compósito podem ser atribuídas tanto a altas tensões de polimerizações como as baixas qualidades da adesão. Estes fenômenos podem explicar o aparecimento das fendas ao longo da interface. É bem fundamentado na literatura que a força de união dos sistemas adesivos ao esmalte é maior do que aquela promovida junto à dentina (107, 108). A explicação ao fato deve-se, sobretudo às diferenças na composição dos dois substratos (109). O esmalte caracteriza-se por seu alto teor inorgânico (maior de 98%) e organizado no formato de prismas, a dentina apresenta matéria inorgânica (70%), matéria orgânica (20%), água (10%) dispostos em formato de túbulos (110). Além dessas diferenças, a dentina é permeada por um fluido,

percorridos nos túbulos que confere dificuldades a adesão. Outro fato importante é que devido à sua conicidade, os túbulos apresentam diâmetros cada vez maiores com a aproximação da polpa (111). Com isso, o condicionamento ácido do elemento dental e a subsequente aplicação do sistema adesivo proporcionam adesão menos efetiva à dentina. A adesão é muito menos efetiva na área ocupada pelos túbulos (112). Estas características são da dentina humana. Então, deve-se ter cuidado ao extrapolar estes dados para o dente bovino.

Baseado nesses fatos pode-se explicar, em parte, os resultados obtidos no teste de adaptação marginal encontrados neste estudo, nos quais apresentou uma maior fenda ou *gaps* nos corpo de prova com fotoativados temperatura de 37 °C. Nas Figuras 35, 36 e 37 pode-se visualizar as micrografias de uma restauração em dente bovino com uma resina composta microhíbrida cortada transversalmente para o compósito pré-aquecido a 37 °C. Na Figura 35 pode-se visualizar a estrutura dental (esmalte e dentina) e a restauração com compósito com aumento de 20X. Na Figura 36 pode-se visualizar melhor a junção amelo-dentinária intacta com aumento de 50X. Na Figura 37 pode-se verificar que a fenda é maior na dentina do que no esmalte com aumento de 500X.

Nas Figuras 38, 39 e 40 estão expostas as micrografias de uma restauração em dente bovino com uma resina composta microhíbrida em corte transversal para o compósito pré-aquecido a temperatura de 50 °C. Na Figura 38 também pode ser visualizado a estrutura dental (esmalte e dentina) e a restauração com compósito com aumento de 20X. Na Figura 39 pode-se visualizar melhor a junção amelo-dentinária intacta com aumento de 50X. Na Figura 40 pode-se verificar que o compósito se adere no esmalte, sendo difícil visualizar a interface com a restauração. Há a presença de uma fenda na dentina, que visualmente é menor na restauração realizada a temperatura de 37 °C.

Já nas Figuras 41, 42 e 43 podem ser visto as micrografias em corte transversal para o compósito pré-aquecido a temperatura de 60 °C. Na Figura 41 novamente pode ser visualizado a estrutura dental (esmalte e dentina) e a restauração com compósito com aumento de 20X. Na Figura 42 pode-se visualizar melhor a junção amelo-dentinária intacta com aumento de 50X. Na Figura 40 pode-se verificar que o compósito se adere perfeitamente no esmalte, sendo muito mais difícil de visualizar a interface com a restauração. Há a presença de uma fenda na dentina, que visualmente também é menor na restauração realizada a temperatura de 37 °C. Quando comparada a Figura 40 e 43, visualmente não é possível apontar qual tem a menor fenda, entretanto ambas são menores que a fenda da restauração a 37 °C.

Os resultados obtidos nesta parte estão concisos com os resultados obtidos por Salgado (105) onde foi realizado teste de adaptação marginal em restauração com compósito nanoparticulado. No trabalho citado foram realizados grupos amostrais com 10 corpos-de-prova, onde mostrou que a frequência de fendas (gaps) diminuiu em função do pré-aquecimento.

Neste trabalho a análise da adaptação marginal foi realizada de maneira qualitativa, onde verificou-se que o compósitos pré-aquecidos produzem fendas menores, sendo diferentes no esmalte e na dentina, devido principalmente a constituição. A diminuição da viscosidade faz com que o material permeie ou preencha melhor as irregularidades da interface dente-adesivo-compósito fazendo com que ocorra melhor adesão.

O estudo da contração em função da densidade de potência foi realizado por meio do contraste *Speckle*. Para todas as densidades de energia utilizadas no presente estudo, a maioria da contração de polimerização ocorreu durante os primeiros 20 segundos de irradiação. Resultados semelhantes foram obtidos em outro estudo (102).

A Figura 44 mostra que em baixas densidades de potência, a contração de polimerização persiste após a fotoativação até aproximadamente 50 segundos. Na literatura, foi demonstrado que a reação de polimerização continua após a fotoativação (113). Baixas densidades de potencia proporcionam menor contração de polimerização (114). Na Figura 44 pode ser visto que a densidade de potência de 100 mW.cm^{-2} promoveu a menor contração de polimerização. As densidades de potências de 200 e 300 mW.cm^{-2} causaram maiores contrações, respectivamente, quando comparados com 100 mW.cm^{-2} . E ainda na Figura 44 pode-se verificar que as densidades de potência de 400 e 500 mW.cm^{-2} apresentaram três pontos de inflexão. O primeiro ponto de inflexão da curva foi seguido por uma estabilização nas taxas de contração. O segundo ponto de inflexão começa no momento em que há um aumento na contração de polimerização. O terceiro ponto de inflexão ocorre quando a taxa de contraste *Speckle* se estabiliza. Nas intensidades de 400 e 500 mW.cm^{-2} aparecem os pontos de inflexão, que resultam em dois patamares. Como associado na Figura 34, deve-se ao estresse ocorrido durante a reação de polimerização. Esses valores de intensidades podem ser indicados para promover adequada polimerização. Resultados encontrados na literatura também reportam esses valores de intensidades (115).

Na Figura 45 pode ser visto que para as densidades de potência de 600, 700, 800, 900 e 1000 mW.cm^{-2} , também há o aparecimento dos três pontos de inflexão. O primeiro ponto de inflexão da curva foi seguido por uma estabilização na taxa de contração. O

segundo ponto marca o momento em que a contração tem um pequeno aumento, similar à Figura 44, entretanto, é mais evidente. O terceiro ponto de inflexão ocorre quando a taxa de contraste *Speckle* torna-se constante. A diferença entre os patamares ou degrau é maior para as maiores densidade de potencia, a maior diferença foi observada para 1000 mW.cm^{-2} .

Quando a reação de polimerização inicia-se com baixa densidade de potência poucos centros de crescimento ou nucleação se iniciam. Como resultado, a estrutura da rede polimérica presente apresenta-se mais linear e com ciclização, conseqüentemente, apresenta poucas ligações cruzadas. Alta densidade de potência durante a fase inicial da foto-ativação faz com que muitos centros de crescimento se iniciem, resultando em uma rede polimérica com maior densidade de ligações cruzadas (116).

Outro fato que pode ser citado é que, na fase pré-gel, as cadeias poliméricas formadas são muito flexíveis. Isto cria um mecanismo de compensação da contração, onde os monômeros podem escoar. Nesta fase a viscosidade do polímero em desenvolvimento ainda é baixa, de modo que estresse de contração pode ser compensado. O momento em que o material não é mais capaz de compensar a contração de polimerização (tempo até gelificação), portanto, determina o esforço final no material (101).

Com baixas densidades de potência a fase pré-gel é mais prolongada. Com isso, não há os pontos de inflexão. Isto implica que há estresse menor no material restaurador. Altas densidades de potência proporcionam uma polimerização mais rápida, em conseqüência, a fase pré-gel ocorre rapidamente. Os efeitos da diminuição da fase pré-gel é o aumento da contração e estresse. As maiores densidades de potência implicam em maior contração e estresse. Os três pontos de inflexão mostraram nas Figuras 44 e 45 podem ser relacionados como maior estresse.

Alta densidade de potência faz com que a fase pré-gel ocorra rapidamente. A contração de polimerização ocorre essencialmente durante a fase gel, devido a polimerização radicalar. A mobilidade molecular é necessária para todos os fenômenos químicos que ocorram na matriz. O efeito gel que ocorre durante a polimerização radicalar, aumenta a concentração de radicais livres, que propicia o aumento na taxa de conversão e conseqüentemente a contração. O primeiro ponto de inflexão nas Figuras 44 e 45 podem ser relacionados com a redução da mobilidade, devido ao efeito gel. A redução da mobilidade diminui a taxa de contração. Nesse momento o ponto de vitrificação está próximo, todavia em alguns em alguns radicais as forças interacionais, que faz com que estes radicais reagem e se estabilizem, superam o entrelaçamento da

rede polimérica permitindo assim que alguns radicais sejam adicionados a rede e que se organizem melhor. O terceiro ponto de inflexão ocorre quando o encolhimento termina. No entanto, a reação de polimerização não acabou. A polimerização continua por aproximadamente 24 horas (13).

Na Tabela 3 pode-se verificar que os valores de velocidade de contração aumentam em função da intensidade até 600 mW.cm^{-2} . Após esse valor, a velocidade de contração diminui. Acima desses valores ocorrem vários pontos de nucleação ou crescimento que implicam em maior estresse de polimerização. O estresse é causado pelo entrelaçamento dos radicais (dificuldade de difusão). Portanto, a diminuição na velocidade de contração ocorre pelo aumento de estresse de polimerização (mecanismos que competem).

A contração de polimerização é maior para maiores densidades de potências. Entretanto, menores densidades não proporcionam propriedades mecânicas satisfatórias (103). O comprometimento entre a contração de polimerização e as propriedades mecânicas deve guiar a escolha da densidade de potência utilizada durante uma fotoativação.

6 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos neste trabalho pôde-se concluir:

- A fotoativação com LED e ultrassom conjugado influencia as propriedades finais das resinas compostas.
- Frequência de ultrassom da magnitude de 30 kilohertz com baixa intensidade associada com luz aumenta a propriedade de microdureza *Vickers* e diminui o grau de conversão. Esse resultado é explicado, pela evidência, da estrutura da matriz polimérica se encontrar mais compacta, que resulta em maior propriedade mecânica e menor conversão.
- Frequência de ultrassom com grandeza de 1 Megahertz associada com luz aumenta o grau de conversão e microdureza *Vickers*. O mecanismo do aumento das propriedades é devido ao aumento da energia vibracional e consequente, aumento no volume livre, que propicia maior mobilidade e possibilidade de ligações.
- O pré-aquecimento dos compósitos aumenta a microdureza e o grau de conversão. A diminuição da viscosidade e aumento do volume livre faz com que haja aumento na mobilidade dos radicais, aumentando assim a possibilidade dos radicais livres serem adicionados à rede polimérica previamente à vitrificação ou Tg. O valor da Tg também é alterado em função da temperatura propiciando mais conversões e também maior reticulação da rede polimérica.
- O pré-aquecimento não traz desvantagens estéticas ao material, ou seja, não provoca alteração de cor e fluorescência. Para a resina estudada, não houve alteração de cor perceptível. O aquecimento não provoca envelhecimento artificial nos compósitos, pois a diminuição da fluorescência foi praticamente desprezível.

- O pré-aquecimento causa maior contração de polimerização, porém com a diminuição da viscosidade o estresse de polimerização é menor.
- O pré-aquecimento melhora a adaptação marginal. A contração de polimerização é maior, sendo esperada pior adaptação marginal, todavia as fendas são menores em função da temperatura. Apesar da contração de polimerização ser maior, o estresse de polimerização é menor, além disso o aumento da temperatura favorece o escoamento e adesão do material as paredes cavitárias.
- A contração de polimerização e estresse de polimerização são fortemente influenciadas pela intensidade de luz. Baixas intensidades promovem menor estresse e contração de polimerização, altas intensidades acarretam em maior estresse e contração.

O ultrassom, o pré-aquecimento e o aumento da intensidade por mecanismos diferentes podem aumentar ou em alguns casos melhorar as propriedades dos compósitos restauradores, desde que respeitados os limites do material. A compreensão dos fenômenos físicos envolvidos e suas influências no processo de fotoativação podem permitir a determinação de novos protocolos de fotoativação visando melhores propriedades para as resinas compostas.

REFERÊNCIAS

- 1 LEINFELDER, K. F. Posterior composite resins: the materials and their clinical performance. **Journal of American Dental Association**, v. 126, n. 6, p. 663-668, 1995.
- 2 RODRIGUES, T.P.; RASTELLI, A.N.S.; SAAD, J.R.C. ; ANDRADE, M.F. Effect of Different Dental Composite Resins on the Polymerization Process. **Laser Physics**, v. 19, n.12, p. 2224-2229, 2009.
- 3 DUNN, W. J.; BUSH, A. C. A comparison of polymerization by light-emitting diode and halogen-based light-curing units. **Journal of American Dental Association**, v. 133, n. 3, p. 335-341, 2002.
- 4 AUSAVICE, K. J. **Phillips Dental Materials**. São Paulo: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 1998. p. 162-177.
- 5 ATMADJA, G.; BRYANT; R. W. Some factors influencing the depth of cure of visible light-activated composite resins. **Australian Dentistry Journal** v. 35, n. 3, p. 213-218, 1990.
- 6 CRAIG, R. G.; POWERS, J. M.; WATAHA, J. C. W. **Materiais dentários - propriedades e manipulação**. Snatos - SP: Editora Santos, 2002. v.1.
- 7 KURACHI, C.; TUBOY, A. M.; MAGALHAES, D. V.; BAGNATO, V. S. Hardness evaluation of a dental composite polymerized with experimental LED-based devices. **Dental Materials**. v. 17, n. 4, p. 309-315, 2000.
- 8 FLEMING, M. G.; MAILLET W. A. Photopolymerization of composite resin using the argon laser. **Journal of the Canadian Dental Association**, v. 65, n. 8, p. 447-450, 1999.
- 9 COOK, W. D. Photopolymerization kinetics of dimethacrylates using the camphorquinone amine initiator system. **Polymer**, v. 33, n.3, p. 600-609, 1992.
- 10 TSAI, P. C.; MEYERS I. A.; WALSH L. J. Depth of cure and surface microhardness of composite resin cured with blue LED curing lights. **Dental Materials**, v. 20, n. 4, p. 364-369, 2004.
- 11 GEURTSSEN, W.; LEYHAUSEN, G. Chemical-Biological Interactions of the resin monomer triethyleneglycol-dimethacrylate (TEGDMA). **Journal Dental Research**, v. 80, n.12, p. 2046-2050, 2001.

12 TRUJILLO, M.; NEWMAN, S. M.; STANSBURY J. W. Use of near-IR to monitor the influence of external heating on dental composite photopolymerization. **Dental Materials**, v. 20, n. 8, p. 766-777, 2004.

13 WATTS, D.C.; AL HINDI, A. Intrinsic 'soft-start' polymerisation shrinkage-kinetics in an acrylate-based resin-composite. **Dental Materials**, v. 15, n.1, p. 39-45, 1999.

14 ZACH, L.; COHEN, G. Pulp response to externally applied heat. **Oral Surgery Oral Medicine Oral Pathology Oral Radiology and Endodontics**. v. 19, n. 4, p. 515-530, 1965.

15 OBICI, A. C.; SINHORETI, M. A.; DE GOES, M. F.; CONSANI, S.; SOBRINHO, L. C. Effect of photoactivation method on polymerization shrinkage of the restorative composites. **Operative Dentistry**, v.27, n. 2, p. 192-198, 2002.

16 RUEGGERBERG, F. A.; CAUGHMAN, W. F.; CURTIS JR., J. W. Effect of light intensity and exposure duration on cure of resin composite. **Operative Dentistry**, v. 19, n.1, p. 26-32, 1994.

17 KRUUS, P.; PATRABOY, T. J. Initiation of polymerization with ultrasound in methyl methacrylate. **Journal of Physics Chemistry**, v. 89, n. 15, p. 3379 – 3384, 1985.

18 LIMIN, G.; JIAN L.; GANG, W.; ZHEN, H. Initiation of polymerization with ultrasound in dental composite resin. **Biomaterials, Artificial Cells, & Immobilization Biotechnology**, v. 20, n. 1, p. 125-129, 1992.

19 LOHBAUER, U.; ZINELIS, S.; RAHIOTIS, C. PETSCHLT, A. GEORGE, E. The effect of resin composite pr-heating on monomer conversion and polymerization shrinkage. **Dental Materials**, v. 25, n.4, p 514 – 519, 2009.

20. HORN JR., M. A. **Efeito da mistura de fotoiniciadores acilfosfínicos e canforoquinona na eficiência da polimerização**. 2007. 76 f. Dissertação (Mestrado em Ciências - Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

21 SIDERIDOU, I.; TSERKI, V.; PAPANASTASIOU, G. Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins. **Biomaterials**, v. 23, n. 8, p. 1819-1829, 2002.

- 22 ANDRZEJEWSKA, E. Photoinitiated polymerization of multifunctional monomers. **Polymer**, v. 46, n. 2, p. 88-99, 2001.
23. REGES, R. V.; CÔRREA, F. O. B.; ADABO, G. L.; CRUZ, C. A. D. S.; CORRER SOBRINHO, L. Análise quantitativa do conteúdo de carga inorgânica das resinas compostas. **Pós-Graduação Revista Odontológica**, v. 5, n. 2, p. 18- 22, 2002.
- 24 CHEN, T. M.; BRAUER, G. M. Solvent Effects on Bonding Organo-silane to Silica Surfaces. **Journal of Dental Research**, v. 61, n.12, p. 1439-1443, 1982.
- 25 NIHEI, T.; KURATA, S.; Y. KONDO, K.; UMEMOTO, K.; YOSHINO, N.; TERANAKA, T. Enhanced Hydrolytic Stability of Dental Composites by Use of Fluoroalkyltrimethoxysilanes. **Journal of Dental Research**, v. 81, n. 7, p. 482-486, 2002.
- 26 DEBNATH, S.; WUNDER, S. L.; MCCOOL J. I.; BARAN, G. R. Silane treatment effects on glass/resin interfacial shear strengths. **Dental Materials**, v. 19, n. 5, p. 441-448, 2003.
- 27 GEHLEN, M. H.; BUCHVISER, S. F.; RODRIGUES, M. R.; NEUMANN, M. G. Fotoiniciação de polimerização vinílica. **Química Nova**, v. 21, n.6, p. 794-801, 1998.
- 28 ALLEN, N. S. Photoinitiators for UV and visible curing of coatings: mechanism and properties. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: chemistry**, v. 100, n. 1-3, p.101-107, 1996.
- 29 RODRIGUES, M. R.; NEUMANN, M. G. Fotopolimerização: princípios e métodos. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v. 13, n. 4, p. 276-286, 2003.
- 30 LECAMP, L.; YOUSSEF, B.; BUNEL, C.; LEBAUDY, P. Photoinitiated polymerization of a dimethacrylate oligomer: influence of photoinitiator concentration, temperature and light intensity. **Polymer**, v. 38, n. 25, p. 6089-6096, 1997.
- 31 LOVELL, L. G.; LU, H.; ELLIOTT, J. E.; STANSBURY, J. W.; BOWMAN, C. N. The effect of cure rate on the mechanical properties of dental resins. **Dental Materials**, v. 17, n. 6, p. 504-511, 2001.
32. LOVELL, L. G.; NEWMAN, S. M.; BOWMAN; C. N. The effects of light intensity, temperature, and comonomer composition on the polymerization behavior of dimethacrylate dental resins. **Journal Dental Research**, v. 78, n. 8, p. 1469-1476, 1999.

33. LOVELL L. G.; NEWMAN, S. M.; DONALDSON, M. M.; BOWMAN, C. N. The effect of light intensity on double bond conversion and flexural strength of a model, unfilled dental resin. Primary cyclization in the polymerization of bis-gma and tegdma: a modeling approach to understanding the cure of dental resins. **Dental Materials**, v. 19, n. 6, p. 458-465, 2003.
34. NIE, J.; L. A LINDÉN, L. A., RABEK, J. F.; EKSTRAND, J. Photocuring of mono- and di-functional (meth)acrylates with tris [2-(acryloyloxy)ethyl]isocyanurate. **European Polymer Journal**. v. 35, n. 8, p. 1491-1500, 1999.
35. ELLIOTT, J. E.; LOVELL, L. G. L.; BOWMAN, C. N. Primary cyclization in the polymerization of bis-GMA and TEGDMA: a modeling approach to understanding the cure of dental resins. **Dental Materials**, v. 17, n. 3, p. 221-229, 2001.
36. HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, v. 18, n. 2, p. 171-180, 1995.
37. STEVENS, M. P. **Polymer chemistry: an introduction**. New York: Oxford University Press, 1999.
38. NIE, J.; LINDÉN, L. A.; RABEK, J. F.; FOUASSIER J. P.; MORLET-SAVARY, F.; SCIGALSKI, F.; WRZYSZCZYNSKI, A.; ANDRZEJEWSKA. E. A reappraisal of the photopolymerization kinetics of triethyleneglycol dimethacrylate initiated by camphorquinone-n,n-dimethyl-p-toluidine for dental purposes. **Acta Polymerica**, v. 49, n. 4, p. 145-161, 1998.
39. COOK, W. D.; SIMON, G. P.; BURCHILL, P. J.; LAU, M.; FITCH, T. J. Curing kinetics and thermal properties of vinyl ester resins. **Journal of Applied Polymer Science**, v.64, n. 4, p. 769-781, 1997.
40. LOVELL, L G.; NEWMAN, S. M.; BOWMAN, C. N. The effects of light intensity, temperature, and comonomer composition on the polymerization behavior of dimethacrylate dental resins. **Journal Dentistry Research**. v. 78, n. 8, p. 1469-1476, 1999.
41. PEUTZFELDT, A.; ASMUSSEN, E. Investigations on polymer structure of dental resinous materials. **Transactions of Academy Dental Materials**, v. 18, n.1 , p. 81-104, 2004.
42. FERRACANE, J. L.; MOSER, J. B.; GREENER, E. H. Ultraviolet light-induced yellowing of dental restorative resins. **Journal Prosthetic Dentistry**, v. 54, n. 4, p. 483-487, 1985.

43. DEWAELE, M.; TRUFFIER-BOUTRY, D.; DEVAUX, J.; LELOUP, G. Volume contraction in photocured dental resins: the shrinkage-conversion relationship revisited. **Dental Materials**, v. 22, n 4, p. 359-365, 2006.

44. ST-GEORGES, A. J.; SWIFT, JR., E. J.; THOMPSON, J. Y.; HEYMANN, H. O. Irradiance effects on the mechanical properties of universal hybrid and flowable hybrid resin composites. **Dental Materials**, v. 19, n. 5, p. 406-413, 2003.

45. MUSANJE, L. ; DARVELL, B.W. Polymerization of resin composite restorative materials: Exposure reciprocity. **Dental Materials**,. v.16, n.6, p. 531-541, 2003.

46. DEB, S.; SEHMI, H. A comparative study of the properties of dental resin composites polymerized with plasma and halogen light. **Dental Materials**, v.19, n. 6, p. 517-522, 2003.

47. ASMUSSEN, E.; PEUTZFELDT, A. Influence of pulse-delay curing on softening of polymer structures. **Journal Dentistry Research**, v. 80, n. 6, p. 1570-1573, 2001.

48. RUEGGEBERG, F. A.; CAUGHMAN, W. F.; Chan, D. C. Novel approach to measure composite conversion kinetics during exposure with stepped or continuous light-curing. **Journal Esthetic dentistry**, v. 11, n. 4, p. 197-205, 1999.

49. RUEGGEBERG, F. A.; ERGLE J. R.; METTENBURG, D. J. Polymerization depths of contemporary light-curing units using microhardness. **Journal Esthetic Dentistry**, v.12, n. 6, p. 340-349, 2000.

50. BAGIS, Y. H.; RUEGGERBERG. F. A. The effect of post-cure heating on residual, unreacted monomer in a commercial resin composite. **Dental Materials**, v. 16, n.16, p. 244-247, 2002.

51. UCTASLI, M. B.; ARISU, H. D.; LASILLA, L. V. J.; VALITTU, P. K. Effect of Preheating on the Mechanical Properties of Resin Composites. **European Journal of Dentistry**, v. 2, p. 263–268, 2008.

52. WAGNER, W. C.; AKSU, M. N.; NEME, A. M.; LINGER, J. B.; PINK, F. E.; WALKER, S. Effect of preheated resin composite on restoration microleakage. **Operative Dentistry**, v. 33, n. 1, p. 72-78, 2008.

53. AKSU, M. N.; NEME A.-M.L.; WALKER, S.; PINK F. E.; LINGER. J. B., and WAGNER W.C., et al. Effect of pre-heating composite on microleakage in class ii restorations. **Journal Dental Research**, v. 83, n. Special Issue A, Abstr. N^o.0498, 2004.

54. CANEVAROLO JR., S. V. **Ciências dos polímeros**. São Paulo: Editora Artliber, 2002.
55. ORÉFICE, R. L. **Biomateriais**: fundamentos e aplicações. Editora Cultura Médica, 2006.
56. SANTIN, J. L. **Ultra-som**: técnica e aplicação. Curitiba: Artes Gráficas e Editora Unificado, 2003.
57. GOODMAN, J. W. Some fundamental properties of speckle. **Journal Optical Society of America**, v. 66, n. 11, p. 1145-1150, 1976.
58. SILVA, E. R.; MURAMATSU, M. O fenômeno do speckle como introdução à metrologia óptica no laboratório didático. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 29, n. 2, p. 283-286, 2007.
59. YAMAGUCHI, I. Holography, speckle, and computers. **Optics and Lasers in Engineering**, v. 39, n. 4, p. 411–429, 2003.
60. BRAGA J. R., R. A.; SILVA, B. O. COSTA, R. M.; ENES, A. M.; CAP, N.; RABAL, H.; ARIZAGA, R.; TRIVI, M.; HORGAN. G. Reliability of biospeckle image analysis. **Optics and Lasers in Engineering**, v. 45, n. 3, p. 390–395, 2007.
61. AIME, C. On the order of analysis of speckle images in optical. **Pure Applied Optics**, v. 7, n. 5, p. 989-1000, 1998.
62. CHOI, B.; KANG, N. M.; NELSON, J. S. Laser speckle imaging for monitoring blood flow dynamics in the in vivo rodent dorsal skin fold model. **Microvascular Research**, v. 68, n. 2, p. 143–146, 2004.
63. HINSCH, K. D., FRICKE-BEGEMANN, T.; G. GÜLKER, G.; K. WOLFF, K. Speckle correlation for the analysis of random processes at rough surfaces. **Optics and Lasers in Engineering**, v. 33, n. 2, p. 87-105, 2000.
64. CALLISTER JR., W. D. **Ciência e engenharia de materiais**: uma introdução. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2002.

65. BAGIS, Y. H.; RUEGGEBERG, F. A. Effect of post cure temperature and heat duration on monomer conversion of photoactivated dental resin composite. **Dental Materials**, v. 13, n. 4, p. 228-232, 1997.
66. LOZA-HENREROL, M. A.; RUEGGEBERG, F. A.; CAUGHMAN, W. E.; SCHUSTER, G. S.; LEFEBVRE, C. A.; GARDNER, E. M. Effect of heating delay on conversion and strength of a post-cured resin composite. **Journal of Dentistry Research**, v. 77, n. 2, p. 426-431, 1998.
67. DARONCH, M. **Avaliação in vitro e in vivo da resina composta pré-aquecida em relação à cinética de polimerização**. 135 f. Tese (Doutorado em Odontologia) - Faculdade de Odontologia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
68. LOHBAUERA, U.; ZINELIS S.; RAHIOTIS, C.; PETSCHLT, A.; ELIADES, G. The effect of resin composite pre-heating on monomer conversion and polymerization shrinkage. **Dental Material**, v. 25, n. 4, p. 514-519, 2009.
69. BALDISSARA, P.; CATAPANO, S.; SCOTTI, R. Clinical and histological evaluation of thermal injury thresholds in human teeth: a preliminary study. **Journal of Oral Rehabilitation**, v. 24, n.11, p. 791-801, 1997.
70. AWLIYA, W. Y. The Influence of Temperature on the efficacy of polymerization of composite resin. **The Journal of Contemporary Dental Practice**, v. 8, n. 6, p. 1-8, 2007.
71. MUÑOZ, C. A.; BOND, P. R.; SY-MUÑOZ, J.; TAN, D.; PETERSON J. Effect of pre-heating on depth of cure and surface hardness of light-polymerized resin composites. **American Journal of Dentistry**, v. 21, n. 4, p. 215-222, 2008.
72. DARONCH, M.; RUEGGEBERG, F. A.; DE GOES, M. F. Monomer Conversion of Pre-heated Composite. **Journal of Dentistry Research**, v. 84, n. 7, p. 663-667, 2005.
73. CHARTON, C.; FALK, V.; MARCHAL, P.; PLA, F.; COLON, P. Influence of Tg, viscosity and chemical structure of monomers on shrinkage stress in light-cured dimethacrylate-based dental resins. **Dental Materials**, v. 23, n. 11, p. 1447–1459, 2007.
74. MORGAN, D. R.; KALACHANDRA, S.; SHOBHA, H. K.; GUNDUZ, N.; STEJSKAL, E. O. Analysis of a dimethacrylate copolymer (Bis-GMA and TEGDMA) network by DSC and ¹³C solution and solid-state NMR spectroscopy. **Biomaterials**, v. 21, n.18, p. 1897-1903, 2000.

75. BERNARDI, M. I. B.; ROJAS, S. S.; ANDREETA, M. R. B.; RASTELLI, A. N. S.; HERNANDES, A. C.; BAGNATO, V. S. Thermal Analysis and structural investigation of different dental composite resins. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 94, n. 3, p. 791–796, 2008.
76. LEE, Y-K.; LIM, B-S.; POWERS, J. M. Color Changes of Dental Resin Composites by a Salivary Enzyme. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: applied biomaterials**, v. 70, n. 1, p. 66–72, 2004.
77. SCHULZE, K. A.; MARSHALL, S. J.; GANSKY, S. A.; MARSHALL, G. W. Color stability and hardness in dental composites after accelerated aging. **Dental Materials**, v.19, n. 7, p. 612–619, 2003.
78. KOLBECK, C.; ROSENTRITT, M.; LANG, R.; HANDEL, G. Discoloration of facing and restorative composites by UV-irradiation and staining food. **Dental Materials**, v. 22, n. 1, p. 63–68, 2006.
79. SIDERIDOU, I. D.; KARABELA, M. M.; BIKIARIS, D. N. Aging studies of light cured dimethacrylate-based dental resins and a resin composite in water or ethanol/water. **Dental Materials**. v. 23, n. 9, p. 1142-1149, 2006.
80. STOBBER, T.; GILDE, H.; LENZ, P. Color stability of highly filled composite resin materials for facings. **Dental Materials**, v. 17, n. 1, p. 87-94, 2001.
81. LEE, Y-K.; LIM, B-S.; POWERS, J. M. Changes in opalescence and fluorescence properties of resin composites after accelerated aging. **Dental Materials**, v. 22, n. 7, p. 653–660, 2006.
82. YOSHIDA, K.; AOKI, H.; YOSHIDA, T. Color change capacity of dental resin mixed with silver methacrylate caused by light irradiation and heating. **Dental Materials Journal**, v. 28, n.3, p. 324–337, 2009.
83. UO, M.; OKAMOTO, M.; WATARI, F.; TANI, K.; MORITA, M.; SHINTANI, A. Rare earth oxide-containing fluorescent glass filler for composite resin. **Dental Materials Journal**. v. 24, n.1, p. 49-52, 2005.
84. RATTLE, C. N.; BUSH, M. A. Fluorescence and structural degradation in composite resins as a function of temperature. **Journal of Forensic Sciences**, v. 54, n. 2, p. 433-438, 2009.
85. LAKOWICZ, J. R. **Principles of fluorescence spectroscopy**. New York : Kluwer Academic/Plenum, 1999.

86. ROSIN, M.; URBAN, A. D.; GARTNER, C.; BERNHARDT, O.; SPLIETH, C.; MEYER, G. Polymerization shrinkage-strain and microleakage in dentin-bordered cavities of chemically and light-cured restorative materials. **Dental Materials**, v. 18, n. 7, p. 521-528, 2002.

87. IRIE, M.; SUZUKI, K.; WATTS, D. C. Marginal gap formation of light-activated restorative materials: effects of immediate setting shrinkage and bond strength. **Dental Materials**. v. 18, n. 3, p. 203-210, 2002.

88. YAP, A. U.; WANG, H.B.; SLOW, K. S; GAN L. M. Polymerization shrinkage of visible-light-cured composites. **Operative Dentistry**, v. 25, n. 2, p. 98-103, 2000.

89. OBERHOLZER, T. G.; PAMEIJER, C. H.; GROBLER, S. R.; ROSSOUW, R. J. The effect of different power densities and method of exposure on the marginal adaptation of four light-cured dental restorative materials. **Biomaterials**, v. 24, n. 20, p. 3593-3598, 2003.

90. FANO, V.; ORTALLI, I.; PIZZI, S.; BONANINI, M. Polymerization shrinkage of microfilled composites determined by laser beam scanning. **Biomaterials**. v. 18, n. 6, p. 467-470, 1997.

91. SILIKAS, N.; ELIADES, G.; WATTS, D. C. Light intensity effects on resin-composite degree of conversion and shrinkage strain. **Dental Materials**, v. 16, n. 4, p. 292-296, 2000.

92. FERRACANE, J. L.; MITCHEM, J. C. Relationship between composite contraction stress and leakage in class V cavities. **American Journal of Dentistry**, v. 16, n. 4, p. 239-243, 2003.

93. LIM, B. S.; FERRACANE, J. L.; SAKAGUCHI, R. L.; CONDON JR. Reduction of polymerization contraction stress for dental composites by two-step light-activation. **Dental Materials**. 2002, Vol. 18, n. 6, p. 436-444, 2002.

94. HOFMANN, N., DENNER, W.; HUGO, B.; KLAIBER, B. The influence of plasma arc vs. halogen standard or soft-start irradiation on polymerization shrinkage kinetics of polymer matrix composites. **Journal of Dentistry**, v. 31, n. 6, p. 383-393, 2003.

95. LAI, J. H.; JOHNSON, A. E. Measuring polymerization shrinkage of photo-activated restorative materials by a water filled dilatometer. **Dental Materials**, v. 9, n. 2, p. 139-143, 1993.

96. TARLE Z.; MENIGA, A.; RISTIC, M.; SUTALO, J.; PICHLER, G. DAVIDSON, C. L. The effect of the photopolymerization method on the quality of composite resin samples. **Journal of Oral Rehabilitation**, v. 25, n. 6, p. 436–442, 1998.
97. SHARP L. J.; CHOI, I. B.; LEE T. E.; SY, A.; SUH, B. I. Volumetric shrinkage of composites using video-imaging. **Journal of Dentistry**. v. 31, n. 2, p. 97–103, 2003.
98. JORGENSEN, K. D., ITOH, K.; MUNKSGAARD, E. C.; ASMUSSEN, E. Composite wall-to-wall polymerization contraction in dentin cavities treated with various bonding agents. **Scandinavian Journal of Dentistry Research**, v. 93, n. 3, p. 276-279, 1985.
99. FEILZER, A. J.; DE GEE, A. J.; DAVIDSON, C. L. Increased wall-to-wall curing contraction in Thin bonded resin layers. **Journal of Dental Research**, v. 68, n.1, p. 48 – 50, 1989.
100. YAP, A. U.; NG, S. C.; SIOW, K. S. Soft-start polymerization: influence on effectiveness of cure and post-gel shrinkage. **Operative Dentistry**, v. 26, n. 3, p. 260-266, 2001.
101. DELFINO, C. S.; PFEIFER, C. S. C.; BRAGA, R. R.; YOUSSEF, M. N.; TURBINO, M. L. Shrinkage stress and mechanical properties of photoactivated composite resin using the argon ion laser. **Applied Physics B: lasers and optics**, v. 96, n. 1, p. 79-84, 2009.
102. SATO, T., MIYAZAKI, M.; RIKUTA, A. Real-time dimensional change in light-cured composites at various depths using laser speckle contrast analysis. **European Journal of Oral Science**, v. 112, n. 6, p. 538 – 544, 2004.
103. JACOMASSI, D. P.; LINS, E. C.; RASTELLI, A. N. S.; KURACHIA, C.; BAGNATO, V. S. Measurement of shrinkage of composite resin by laser speckle contrast analysis. **Laser Physics**, V. 19, n. 12, p. 2230-2235, 2009.
104. PEUTZFELDT, A.; ASMUSSEN, E. Determinants of in vitro gap formation of resin composites. **Journal of Dentistry**, v 32, n. 2, p. 109-15. 2004.
105. SALGADO, N. R. G. F. **Influência do pré-aquecimento e de diferentes regimes de fotoativação na adaptação marginal, grau de conversão e propriedades mecânicas de um compósito nanoparticulado**. 2008. 81f. Tese (Doutorado em Odontologia) - Faculdade de Odontologia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

106 TRUSHKOWSKY, R. D.; BURGESS, G. O. Class two composite resin restorations leakage using three insertion methods. **Journal of Dental Research**, v. 83, n. Special Issue A, Abstr. N° 0655, 2004.

107 GRAY, G. B.; KATARIA, V.; MCMANUS, S.; JAGGER, D. C. An investigation of the shear bond strength of compomer restorative material to enamel and dentine. **Bio-medical Materials and Engineering**, v. 16, n. 4, p. 237-241, 2006.

108 SOUZA-ZARONI, W. C.; SEIXAS L.; CICCONE-NOGUEIRA, J. C.; CHIMELLO, D. Tensile bond strength of different adhesive systems to enamel and dentin. **Brazilian Dental Journal**, v. 18, n. 2, p. 124-128, 2007.

109 CHINELATTI, M. A.; CORONA, S. A.; BORSATTO, M. C.; RIBEIRO, L. F.; ROCHA, R. A.; PALMA-DIBB, R. G. Analysis of surfaces and adhesive interfaces of enamel and dentin after different treatments. **Journal of Materials Science: materials in medicine**, v. 18, n. 7, p. 1465-1470, 2007.

110 MARSHALL JR., G. W.; MARSHALL, S. J.; KINNEY, J. H.; BALOOCH, M. The dentin substrate: structure and properties related to bonding. **Journal of Dentistry**, v. 25, n. 6, p. 441-458, 1997.

111 PASHLEY, D. H. Clinical correlations of dentin structure and function. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 66, n. 6, p. 777-781, 1991.

112 GIANNINI, M.; CARVALHO, R. M.; MARTINS, L. R.; DIAS, C. T.; PASHLEY, D. H. The influence of tubule density and area of solid dentin on bond strength of two adhesive systems to dentin. **The Journal of Adhesive Dentistry**, v. 3, n. 4, p. 315-324, 2001.

113 OBICI, A. C.; SINHORETI, M. A. C.; FROLLINI, E.; CORRER SOBRINHO, L. .; CONSANI, S. Degree of conversion and knoop hardness of Z250 composite using different photo-activation methods. **Polymer Testing**, v. 24, n. 7, p. 814-818. 2005.

114 STEVENS, M.P. **Polymer chemistry: an introduction**. 3rd ed. New York: Oxford University Press, 1999.

115 RASTELLI, A. N. S.; JACOMASSI, D. P.; BAGNATO, V. S. Effect of power densities and irradiation times on the degree of conversion and temperature increase of a microhybrid dental composite resin. **Laser Physics**, v. 18, n. 9, p. 1074–1079, 2008.

116 HOFMANN, N.; HUGO, B.; SCHUBERT, K.; KLAIBER, B. Comparison between a plasma arc light source and conventional halogen curing units regarding flexural

strength, modulus, and hardness of photoactivated resin composites. **Clinical Oral Investigations**, v. 4, n. 3, p. 140-147, 2000.

ANEXO A – PUBLICAÇÃO EM PERIODICO REFERENTE AO TRABALHO DESENVOLVIDO.

ISSN 1054-660X, *Laser Physics*
© Pleiades Publishing, Ltd.
Original Russian Text © Astro, Ltd.

LASER METHODS IN CHEMISTRY,
BIOLOGY, AND MEDICINE

Measurement of Shrinkage of Composite Resin by Laser Speckle Contrast Analysis¹

D. P. Jacomassi^a, E. C. Lins^a, A. N. S. Rastelli^{a, b, *}, C. Kurachi^a, and V. S. Bagnato^a

^a *University of São Paulo, Physics Institute of São Carlos, São Carlos, SP, Brazil*

^b *University of São Paulo State-UNESP, Araraquara School of Dentistry, Department of Restorative Dentistry, Araraquara, SP, Brazil*

*e-mail: alerastelli@yahoo.com.br

Received July 17, 2009; published online October 23, 2009

Abstract—The aim of this study was to evaluate the shrinkage of a microhybrid dental composite resin photo-activated by one LED with different power densities by means of speckle technique. The dental composite resin Filtek™ Z-250 (3M/ESPE) at color A₂ was used for the samples preparation. Uncured composite was packed in a metallic mold and irradiated during 20 s from 100 to 1000 mW cm⁻². For the photo-activation of the samples, it was used a LED prototype (Light Emission Diode) with wavelength centered at 470 nm and adjustable power density until 1 W cm⁻². The speckle patterns obtained from the bottom composite surfaces were monitored using a CCD camera without lens. The speckle field is recorded in a digital picture and stored by CCD camera as the carrier of information on the displacement of the tested surface. The calculated values were obtained for each pair of adjacent patterns and the changes in speckle contrast as a function of time were obtained from six repeated measurements. The speckle contrasts obtained from the bottom surface with 100 mW cm⁻¹ were smaller than those than the other power densities. The higher power densities provided the higher shrinkage.

PACS numbers: 42.55.-f, 42.62.-b, 42.62.Be

DOI: 10.1134/S1054660X09230170