

CARMEM SILVIA COSTA PFEIFER

**PARÂMETROS RELACIONADOS À CINÉTICA DE REAÇÃO E
TENSÃO DE POLIMERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS
RESTAURADORES**

São Paulo

2007

Carmem Silvia Costa Pfeifer

**Parâmetros Relacionados à Cinética de Reação e Tensão de
Polimerização de Compósitos Restauradores**

Tese apresentada à Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo, para obter o título de Doutora pelo Programa de Pós-Graduação em Odontologia.

Área de Concentração: Materiais Dentários

Orientador: Prof. Dr. Roberto R. Braga

São Paulo

2007

FOLHA DE APROVAÇÃO

Pfeifer CSC. Parâmetros relacionados à cinética de reação e tensão de polimerização de compósitos restauradores [Tese de Doutorado]. São Paulo: Faculdade de Odontologia da USP; 2007.

São Paulo, ____ de _____ de 2007

Banca Examinadora

1) Prof(a). Dr(a). _____

Titulação: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

2) Prof(a). Dr(a). _____

Titulação: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

3) Prof(a). Dr(a). _____

Titulação: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

4) Prof(a). Dr(a). _____

Titulação: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

5) Prof(a). Dr(a). _____

Titulação: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

DEDICATÓRIA

A eles que me dedicaram o cúmulo da paciência, o cúmulo da teimosia, o cúmulo da persistência e o cúmulo da confiança: meus pais, José e Rosa, e Léo, essa é pra vocês! Se enxerguei mais longe foi porque me apoiei nos ombros de gigantes (citando *sir* Isaac Newton).

"Morre lentamente quem não viaja, quem não lê, quem não ouve música, quem não encontra graça em si mesmo. Morre lentamente quem destrói o seu amor-próprio, quem não se deixa ajudar. Morre lentamente quem se transforma em escravo do hábito, repetindo todos os dias os mesmos trajetos, quem não muda de marca, não se arrisca a vestir uma nova cor ou não conversa com quem não conhece. Morre lentamente quem faz da televisão o seu guru. Morre lentamente quem evita uma paixão, quem prefere o negro sobre o branco e os pontos sobre os "is" em detrimento de um redemoinho de emoções, justamente as que resgatam o brilho dos olhos, sorrisos dos bocejos, corações aos tropeços e sentimentos. Morre lentamente quem não vira a mesa quando está infeliz, quem não arrisca o certo pelo incerto para ir atrás de um sonho, quem não se permite pelo menos uma vez na vida fugir dos conselhos sensatos. Morre lentamente quem passa os dias queixando-se da sua má sorte ou da chuva incessante. Morre lentamente quem abandona um projeto antes de iniciá-lo, não pergunta sobre um assunto que desconhece ou não responde quando lhe indagam sobre algo que sabe. Evitemos a morte em doses suaves, recordando sempre que **estar vivo exige um esforço muito maior que o simples fato de respirar**. Somente a perseverança fará com que conquistemos um estágio esplêndido de felicidade."

Pablo Neruda

AGRADECIMENTOS

A Deus

Por ter recheado o meu caminho de pessoas abençoadas, que me trouxeram crescimento em vários aspectos e generosamente permitiram que eu participasse de suas vidas. Agradeço também pelas oportunidades e desafios e pelo ânimo de seguir em frente.

Aos meus pais José e Rosa

Obrigada por terem me feito perceber desde cedo a importância da retidão de atitudes, através do seu exemplo de trabalho e integridade. Obrigada também por todos os sacrifícios que vocês fizeram pela minha educação e pelo apoio incondicional em minhas empreitadas. Onde quer que eu vá, sempre que o medo ou a insegurança se avizinham, eu me lembro que vocês estão por perto olhando por mim e arrumo coragem para ir em frente. Mas talvez o exemplo mais importante e mais forte que eu tenha de vocês seja o amor à família acima de tudo. Muito obrigada, papai e mamãe, amo muito vocês!

Às minhas tias Lourdes e Ida e ao meu tio Chico

Vocês foram peças fundamentais em todo o desenvolvimento da minha personalidade. Sempre estiveram presentes em minha vida, cuidando de mim como se eu fosse filha de vocês, com todo carinho. Sem vocês, a casa não tem graça, as festas de família não se animam, as idas à Pirajuí ficam muito insossas. Agradeço também por sempre estarem dispostos a ouvir minhas reclamações quando eu chagava tarde em casa e por me aconselharem com muita sabedoria. Vocês com certeza dão significado ao papel de padrinhos e foram muito além dele, confundidos que estão na formação do meu caráter. Amo muito vocês.

Ao Dr. Leonardo Meireles

Deus me abençoou uma vez quando me colocou na família Costa-Pfeifer e me abençoou de novo quando me deu a oportunidade de conviver com você, Léo. Você é meu melhor amigo, é um dos meus maiores incentivadores, uma pessoa incrivelmente compreensiva e generosa. Você é meu ponto de equilíbrio (e COMO eu preciso de equilíbrio), a voz de ponderação quando eu estou no meio das minhas alucinações, como você mesmo diz. Obrigada pelo apoio, pela paciência, pelos conselhos, por ter segurado as pontas nos momentos complicados pelos quais passamos e, acima de tudo, por todo o seu amor. Eu tenho muito para aprender com você. Te amo muito!

*“Só o inteiro pode ser dividido e quando reunido formar um todo novamente”
Autor desconhecido.*

À minha amiga do peito e de todas as horas Denise Shih O'Brien

Dê, muito obrigada por ser desde sempre especial. Eu acho que devemos ao mundo a definição de almas gêmeas, que nunca se separam, não importando quão distantes se encontrem fisicamente uma da outra. Você é alguém que eu certamente gostaria de ter em minha família e eu acredito mesmo que seja a sua irmãzinha loira. E eu devo tudo isso a você, minha dupla companheira de todas as clínicas e da iniciação científica. Obrigada pela sensatez e pela maturidade dos seus conselhos. Amo muito você!

Ao meu orientador Prof. Dr. Roberto Ruggiero Braga

Obrigada por nesses anos todos ter assumido diferentes significados em minha vida e por ter sido propulsor de grandes modificações em meu caráter. Obrigada por ser amigo do peito, por ser conselheiro sensato, por ser mestre e orientador, pelos puxões de orelha (até por eles) e, principalmente, por acreditar que eu poderia ir sempre um passo além do que estava me propondo, exigindo que eu apresentasse nada menos do que o melhor que eu poderia fazer.

*“A única maneira de conhecer o limite do possível é aventurar-se um pouco além dele em direção ao impossível.”
Arthur C. Clarke*

Ao Prof. Jack Ferracane e sua esposa, Trícia

Quando me foi dada a oportunidade de desenvolver a parte experimental da tese na OHSU, a grande razão era o professor Ferracane. Tive a chance de conviver com um monumento no conhecimento em compósitos restauradores e com uma argúcia como a de poucas pessoas. Nenhuma surpresa até aí. O mais importante dessa visita me foi apresentado um pouco mais tarde: um homem de caráter irretocável, de uma bondade e generosidade quase inacreditáveis, com o dom para a transmissão dos seus muitos conhecimentos. E que me acolheu, permitiu que compartilhasse de momentos com sua família e com sua esposa, Trícia. O exemplo de união de vocês e a dedicação à sua família ficarão comigo para sempre. Muito obrigada pela contribuição com algo pouco palpável, mas que figura entre as coisas mais preciosas desta vida: a noção de amor e respeito ao semelhante.

Às amigas Carla e Nívea

Meninas, eu não consigo explicar porque nós, em tão pouco tempo, desenvolvemos esta amizade tão forte. Acho que é porque a gente se entende, porque a gente gosta de coisas muito parecidas, porque passamos juntas pelos mesmos problemas. Agradeço por todo o companheirismo e todo o carinho e não posso fazer mais nada a não ser me esforçar para retribuir. Obrigada Nicó pelos conselhos nos momentos cruciais, Carlinha pela companhia por terra e pelo ar. Espero tê-las sempre comigo.

À Márcia Daronch

Bigulete, você pra mim antes de tudo é um ídolo, um exemplo de perseverança e de trabalho duro. Obrigada pela companhia nas noites compridas longe de casa, pelos ouvidos sempre abertos e por compartilhar as suas histórias. É impressionante como temos coisas em comum e como você sempre entende o que eu estou querendo dizer. Muito obrigada mesmo, espero cultivar esta amizade por muitos longos anos.

Aos amigos Paulo César e Walter Miranda

Vocês são os melhores companheiros de viagem do mundo! PC, grande amigo das horas incautas no MSN, compartilhou o desenvolvimento de Luluca com toda a generosidade e nunca poupou esforços para montar uma planilha do Excel para organizar absolutamente TUDO. Waltão, que me deu tantas oportunidades na graduação, permitiu que eu participasse das aulas e dividiu alguns dos seus macetes de anos de docência, além de ter dirigido na neve incessante com gente bagunçando no carro. Vocês são ponta-firme! Espero poder compartilhar de muitos mais momentos memoráveis com vocês.

À Profa. Rosa Helena Grande

Tia Rosa, eu agradeço por todas as vezes em que você procurou uma saída, deu um jeitinho, e me ajudou a enfrentar a burocracia dos processos universitários. A pós-graduação no Departamento de Biomateriais e Bioquímica Oral (recém-batizado) deve seu prestígio a você, que não poupou esforços para fazer o CONJUNTO evoluir. Obrigada por esse exemplo e pelo carinho com que você pensa em todas as suas crianças.

Aos amigos Rosa Cristina e Antônio

Antes de mais nada, tenho que pedir desculpas pelos anos de amolação! E além de agradecer pelo tratamento VIP que vocês sempre me deram, gostaria de registrar meu carinho muito grande por vocês. Pelo apoio nos serões noturnos pra terminar os testes, nas horas das pausas para reflexão, enfim, por vocês fazerem o trabalho ser divertido e deixarem o Departamento parecido com a casa da gente.

Aos amigos Marcelo Witzel e Fernanda Calheiros

Os pós-graduandos mais comprometidos que eu já conheci. Obrigada pela generosidade de emprestar materiais quando o meu acabava, por terem perdido muito tempo para me ensinar a operar os equipamentos do laboratório e pelas discussões sem fim dos resultados. Pelo menos para a Fernandinha, minha futura vizinha, eu prometo muitos bolos e quitutes para compensar a paciência.

Aos amigos Leonardo Cunha e Felipe Schneider

O meu ano em Portland foi muito especial por vários motivos, mas com certeza, os mais divertidos eu devo a vocês: Léo, que me ajudou com tudo na chegada, que continuou me ajudando até ir embora, sempre com um sorriso gigante, quase maior que o coração dele. Felipe que adora um bom papo, que tem sempre mil histórias pra contar e referências para compartilhar. É impressionante como às vezes a gente precisa andar meio mundo pra fazer amigos tão especiais. Espero tê-los sempre comigo!

Ao amigo Lawrence Musanje

Outro coração enorme! O Lawrence pensa primeiro nos outros e depois nele, é meio avoado (vivia queimando o bagel no laboratório), mas tem uma paciência e uma consideração incríveis. Uma pessoa pé no chão, dono dos melhores conselhos na hora das decisões difíceis e um amigo que sempre lembra de me dar uma mãozinha. Sua amizade me é muito cara. Obrigada pelos momentos que você permitiu que eu compartilhasse com a sua família.

Aos membros do BrEC, Letícia, Flavinha e Laura

A luta continua, companheiras! Letícia, obrigada por trazer descontração ao grupo. Flavinha, obrigada por ser o contra-ponto da Letícia. E parabéns a este grupo tão eclético pelos muitos trabalhos que ainda estão por vir.

A todo Departamento de Biomateriais e Bioquímica Oral (Professores e alunos)

Pela acolhida calorosa e por generosamente compartilhar o conhecimento acumulado de muitos anos. Em especial ao Prof. Muench, cuja dedicação e paciência superam os limites do imaginável. Professor, se depender da gente, o senhor não se aposenta nunca mais!

Aos funcionários do Departamento de Biomateriais e Bioquímica Oral Mirtes Stadutto e Silvio Peixoto Soares

Sem o apoio de vocês, ninguém trabalha. Obrigada pela dedicação.

Ao William C. Brandt

Obrigada, Wilhão, por ter colhido os espectros das lâmpadas e pela simpatia com que me recebeu na FOP-Unicamp.

À CAPES

Agradeço a oportunidade de realizar um estágio no exterior e pelo auxílio financeiro durante o curso de pós-graduação.

Pfeifer CSC. Parâmetros relacionados à cinética de reação e tensão de polimerização de compósitos restauradores [Tese de Doutorado]. São Paulo: Faculdade de Odontologia da USP; 2007.

RESUMO

Proposição: O objetivo deste estudo foi avaliar como a contração volumétrica (CV), o grau de conversão (GC), a taxa máxima de polimerização (RP_{max}), a tensão de polimerização (TP_{max}) e a taxa máxima de desenvolvimento de tensão (RS_{max}) de dois compósitos experimentais são influenciados pela concentração de fotoiniciadores ([foto]) e pela irradiância. *Material e métodos:* Bis-GMA/TEGDMA (série B) e Bis-GMA/UDMA/TEGDMA (série U) foram misturados em partes iguais em peso. Uma amina terciária (EDMAB) e canforoquinona (CQ), respectivamente, foram adicionadas em três concentrações: alta (H)= 0,8/1,6; intermediária (M)= 0,4/0,8 e baixa (L)= 0,2/0,4 (% em peso). A todas as misturas, foi adicionado 80% em peso de carga inorgânica. O estudo foi dividido em três módulos. **I)** Todos os compósitos foram fotoativados com aproximadamente 13 J/cm^2 . **II)** A dose de energia foi ajustada para que GC semelhantes fossem atingidos nas três [foto]. **III)** Os materiais com a [foto] intermediária foram submetidos a três irradiâncias: 200 (L), 400 (M) ou 600 (H) mW/cm^2 , com o tempo de exposição ajustado para manter constante a dose de energia. CV foi registrada em um dilatômetro de mercúrio, GC foi avaliado com espectroscopia FTIR, RP_{max} foi obtida com calorimetria diferencial de varredura (DSC) e TP_{max} foi avaliada em um aparato de *compliance* controlado, descrito anteriormente (SAKAGUCHI; WILTBANK;

MURCHISON, 2004a). *Resultados*: Como não houve interação entre os fatores (com exceção de RS_{max} nos módulos I e III), as médias foram agrupadas por série de monômeros e [foto] (módulos I e II) ou nível de irradiância (módulo III).

I) [foto] “H” e “M” apresentaram GC semelhante, ambas estatisticamente superiores à “L” ($p < 0,001$). RP_{max} aumentou significativamente com a [foto] entre cada um dos níveis ($p < 0,001$). CV foi maior para “L”, estatisticamente diferente das outras duas ($p < 0,05$). A série U apresentou valores de GC/RP_{max} maiores e CV menores que a série B. ($p < 0,05$). O grupo de [foto] “H” apresentou valores de TP_{max} maiores do que a [foto] “L”. “M” apresentou valores semelhantes a ambas ($p < 0,001$). As séries B e U apresentaram TP_{max} equivalente ($p = 0,284$). RS_{max} aumentou em 100% entre o nível mais baixo de [foto] e o nível intermediário na série B. Para a série U, este aumento foi de aproximadamente 50%.

II) GC não foi influenciado pela [foto] ($p = 0,388$). RP_{max} aumentou com a [foto] entre cada um dos níveis ($p < 0,001$). CV foi maior para “L”, estatisticamente diferente das outras duas. A série U apresentou maior GC/RP_{max} e menor CV comparado com a série B ($p < 0,001$ para todas as variáveis). TP_{max} não foi influenciada pela [foto] ($p = 0,119$). A série B apresentou maior TP_{max} comparado com a série U ($p < 0,001$). RS_{max} aumentou com a [foto] e foi maior para a série U ($p < 0,001$).

III) GC variou significativamente apenas com a irradiância ($p < 0,001$), sendo que os grupos “H” apresentaram valores estatisticamente mais baixos comparados aos outros níveis. RP_{max} aumentou com a irradiância ($p < 0,001$). CV não foi influenciada pela irradiância ($p = 0,442$). A série U apresentou maior RP_{max} e menor CV que a série B ($p < 0,001$). Os grupos “H” apresentaram TP_{max} superior em relação a “L”. “M” apresentou TP_{max} semelhante a ambos ($p < 0,001$). TP_{max} foi maior para a série B. Enquanto

não foi observada diferença entre os níveis de irradiância para a série B, RS_{max} aumentou com a irradiância para a série U

Conclusões: TP_{max} parece ser influenciada mais pronunciadamente por GC ou CV do que por RP_{max} . Não obstante, a inter-relação entre CV, GC e RP_{max} no desenvolvimento de tensões se mostrou bastante complexa, não sendo possível determinar a contribuição relativa de cada fator.

Palavras-Chave: Resinas compostas; Tensão de polimerização; Contração volumétrica; Grau de conversão; Compósitos experimentais; Cinética de polimerização

Pfeifer CSC. Parameters related to reaction kinetics and polymerization stress in restorative composites [Tese de Doutorado]. São Paulo: Faculdade de Odontologia da USP; 2007.

ABSTRACT

Proposition: The objective of this study was to evaluate how the volumetric shrinkage (VS), degree of conversion (DC), maximum rate of reaction (RP_{max}), polymerization stress (PS_{max}) and maximum rate of stress development (RS_{max}) of two experimental composites are influenced by the photoinitiator concentration ([photo]) and by the irradiance. *Methods and materials:* Bis-GMA/TEGDMA (B series) and Bis-GMA/UDMA/TEGDMA (U series) were mixed in equal parts in weight. A tertiary amine (EDMAB) and camphoroquinone (CQ), respectively, were added in three concentrations: high (H)= 0.8/1.6; intermediate (M)= 0.4/0.8 and low (L)= 0.2/0.4 (in wt%). In all mixtures, 80 wt% filler was added. The study was divided in three sections: **I)** composites were photoactivated with 13 J/cm². **II)** radiant exposure was adjusted so that all [photo] would achieve similar DC. **III)** [photo] “M” materials were submitted to three irradiances: 200 (L), 400 (I) or 600 (H) mW/cm², with exposure time adjusted to convey the same radiant exposure. VS was registered in a mercury dilatometer, DC was evaluated by FTIR spectroscopy, RP_{max} was obtained in a DSC 7 and PS_{max} was evaluated in a controlled *compliance* device, described previously (SAKAGUCHI; WILTBANK; MURCHISON, 2004a). *Results:* Because no interaction between the factors was observed (except for RS_{max} in sections I and III), means were pooled for monomer series and [photo] (sections I and II)

or irradiance (section III). **I)** concentrations “H” and “M” presented similar DC, both statistically superior to “L” ($p < 0.001$). U series presented higher DC compared to B series. RP_{max} increased significantly with photoinitiator concentration between each of the studied levels ($p < 0.001$), and was higher for U series ($p < 0.05$). VS was higher for “L”, statistically different than the other two ($p < 0.05$). B series presented higher VS ($p < 0.05$). The group with “H” concentration presented PS_{max} higher than “L”, while “M” presented values similar to both ($p < 0.001$). B and U series presented equivalent PS_{max} ($p = 0.284$). For B series, RS_{max} increased 100% between the lower e intermediate [photo]. For U series, this increase was only around 50%. **II)** DC was not influenced by [photo] ($p = 0.388$). U series presented higher DC compared to B series ($p < 0.001$). RP_{max} increased with [photo] between all studied levels and was higher for U series ($p < 0.001$ for both). VS was higher for “L”, statistically different from the other two ($p < 0.001$). B series presented higher VS ($p < 0.001$). PS_{max} was not influenced by the photoinitiator concentration ($p = 0.119$). B series presented higher PS_{max} compared to U series ($p < 0.001$). RS_{max} increased with [photo] and was higher for U series ($p < 0.001$). **III)** High irradiance groups presented statistically lower DC compared to the other irradiance levels ($p < 0.001$). Monomer series did not influence DC ($p = 0.793$). RP_{max} increased with the irradiance and was higher for U series ($p < 0.001$ for both). VS was not influenced by the irradiance ($p = 0.442$). B series presented VS statistically higher than U series ($p < 0.001$). “H” groups presented higher PS_{max} compared to “L”. “M” presented PS_{max} similar to both ($p < 0.001$). B series presented PS_{max} higher than U series. While no difference in RS_{max} between irradiance levels was observed for B series, RS_{max} increased with the irradiance for U series.

Conclusions: There seems to be a trend for PS_{max} to be influenced more markedly by DC or VS than by RP_{max} . However, VS, DC and RP_{max} showed a quite complex interaction and, in the conditions of the present study, it was not possible to determine the relative contribution of each of these factors on stress development.

Keywords: Resin composites; Polymerization stress; Volumetric shrinkage; Degree of conversion; Reaction kinetics; Experimental composite

SUMÁRIO

| | p. |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1 INTRODUÇÃO | 16 |
| 2 REVISÃO DA LITERATURA | 21 |
| 2.1 Química da polimerização | 21 |
| 2.2 Os sistemas de monômeros e parâmetros da cinética da reação | 22 |
| 2.3 Os sistemas fotoiniciadores e parâmetros da cinética da reação | 26 |
| 2.4 Parâmetros da fotoativação: dose de energia e irradiância | 30 |
| 2.5 Relação entre os fatores envolvidos no desenvolvimento da tensão de polimerização | 33 |
| 3 PROPOSIÇÃO | 36 |
| 4 MATERIAL E MÉTODOS | 38 |
| 4.1 Delineamento experimental | 38 |
| 4.2 Mistura dos materiais experimentais | 41 |
| 4.3 Investigações preliminares | 44 |
| 4.4 Tensão de polimerização máxima e taxa de desenvolvimento de tensão | 51 |
| 4.5 Contração volumétrica | 52 |
| 4.6 Grau de conversão (GC- espectroscopia FTIR) | 54 |
| 4.7 Taxa de polimerização (calorimetria diferencial de varredura) | 55 |
| 4.8 Análise estatística | 57 |
| 5 RESULTADOS | 58 |
| 5.1 Módulo 1: Influência da concentração de fotoiniciadores e da formulação monomérica | 58 |
| 5.2 Módulo 2: Influência da concentração de fotoiniciadores e da formulação monomérica (GC semelhante em cada série) | 60 |
| 5.3 Módulo 3: Influência da irradiância e da formulação monomérica | 61 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 6 DISCUSSÃO | 78 |
| 6.1 Módulos 1 e 2: Efeito da concentração de fotoiniciadores e do conteúdo monomérico (com dose de energia fixa ou ajustada para GC) | 79 |
| 6.2 Módulo 3: Efeito da irradiância e do conteúdo monomérico | 87 |
| 6.3 Considerações finais | 91 |
| 7 CONCLUSÕES | 93 |
| REFERÊNCIAS | 95 |
| ANEXO | 102 |

1 INTRODUÇÃO

A polimerização de dimetacrilatos tem sido objeto de grande interesse na literatura odontológica, uma vez que estes monômeros bifuncionais são combinados para formar a matriz resinosa de compósitos restauradores. Um dos maiores problemas envolvendo estes materiais é sua contração de polimerização e a tensão que ela pode gerar na interface adesiva de restaurações (FEILZER; DE GEE; DAVIDSON, 1987; FERRACANE, 2005). O conhecimento dos mecanismos através dos quais a tensão de polimerização se desenvolve é de grande importância para a compreensão do comportamento clínico das inúmeras formulações de compósitos restauradores disponíveis comercialmente.

Além da contração volumétrica, o desenvolvimento da tensão de polimerização sofre influência de parâmetros da cinética da reação (grau de conversão e taxa de reação - RP_{max}) (BRAGA; FERRACANE, 2002; LU; STANSBURY; BOWMAN, 2005, 2004) e do comportamento viscoelástico do compósito (FEILZER; DAUVILLIER, 2003). A diminuição da velocidade da reação, por exemplo, pode favorecer o rearranjo da estrutura polimérica em formação através do escoamento viscoso e/ou relaxação de cadeias, resultando em menores valores de tensão (KLEVERLAAN; FEILZER, 2005). Técnicas utilizando irradiâncias reduzidas ou irradiação não-contínua visam a redução da velocidade de reação pela ativação de um menor número de centros de iniciação de polimerização. De fato, a irradiância mostrou correlação tanto com a contração volumétrica como com o desenvolvimento de tensão em

compósitos comerciais (FEILZER; DAUVILLIER, 2003; LU; STANSBURY; BOWMAN, 2004). O uso de métodos não-contínuos de fotoativação foi capaz de reduzir as taxas de polimerização comparado com o método contínuo de alta irradiância e, em alguns casos, isso levou a redução tanto na taxa de desenvolvimento de tensões como nos valores de tensão máxima (LIM et al., 2002; SAKAGUCHI; BERGE, 1998; SAKAGUCHI; WILTBANK; MURCHISON, 2004a).

A redução na tensão alcançada com menores taxas de reação não deve se dar à custa da redução no grau de conversão e nas propriedades mecânicas. Há evidências de que polímeros formados com taxas mais lentas são mais susceptíveis à dissolução por etanol, supostamente devido à formação de uma estrutura com menor densidade de ligações cruzadas (BOUSCHLICHER; RUEGGERBERG, 2000; BOUSCHLICHER; RUEGGERBERG; BOYER, 2000). No entanto, informações conflitantes têm sido reportadas. Enquanto alguns autores verificaram que o uso de métodos não-contínuos provoca diminuição no grau de conversão e na resistência à degradação no etanol (ASMUSSEN; PEUTZFELDT, 2001), outros verificaram até 34% de redução na tensão em relação à irradiação contínua, sem aumentar a susceptibilidade à dissolução em etanol (PFEIFER; BRAGA; FERRACANE, 2006).

A cinética de reação está intimamente relacionada com a composição da matriz orgânica (LU; STANSBURY; BOWMAN, 2005; PEUTZFELDT, 1997). Os monômeros mais comumente utilizados em compósitos restauradores odontológicos incluem Bis-GMA, Bis-EMA e UDMA, combinados com um diluente (normalmente, TEGDMA), o que melhora as características de

manipulação e permite a incorporação de maior quantidade de carga inorgânica (LEE et al., 2006). O monômero Bis-GMA é altamente reativo, mas a rigidez de sua cadeia principal e sua alta viscosidade devido a presença de grupos hidroxila reduzem sua mobilidade, impedindo o homopolímero de atingir graus de conversão elevados (LOVELL et al., 1999; PEUTZFELDT, 1997; SIDERIDOU; TSERKI; PAPANASTASIOU, 2002). No entanto, quando combinado com TEGDMA em concentrações de 25 a 75 mol%, o grau de conversão e a taxa de reação aumentam em comparação com os valores obtidos pelos monômeros puros, em um bem documentado efeito sinérgico (DICKENS et al., 2003; LOVELL et al., 1999; PEUTZFELDT, 1997). A reatividade do UDMA, por sua vez, é favorecida pela flexibilidade da molécula e pela presença de grupos imino (-NH-), que possibilitam a ocorrência de reações de transferência de cadeia (SIDERIDOU; TSERKI; PAPANASTASIOU, 2002). De fato, foi demonstrado que quando o UDMA é utilizado como monômero base, há um aumento no grau de conversão e na RP_{max} (FLOYD; DICKENS, 2006; STANSBURY; DICKENS, 2001a) e melhora na propriedades mecânicas (ASMUSSEN; PEUTZFELDT, 1998; FLOYD; DICKENS, 2006), em relação à misturas com Bis-GMA.

A cinética de reação é dependente da concentração dos componentes do sistema de ativação (ASMUSSEN; PEUTZFELDT, 2002; EMAMI; SODERHOLM, 2005; JAKUBIAK et al., 2003; JAKUBIAK et al., 2001; OGUNYINKA et al., 2006). Os compostos mais comumente encontrados em materiais comerciais são a canforoquinona, associada a uma amina terciária como doador de prótons (TAIRA et al., 1988). A proporção entre esses dois componentes mais indicada para otimizar o grau de conversão é controversa.

Alguns autores reportaram que a concentração 0,1/0,2% em peso de CQ/amina foi a que apresentou melhores resultados para uma mistura equimolar de Bis-GMA/TEGDMA (PEUTZFELDT; ASMUSSEN, 1989). Isto se deve ao fato de que quando a canforoquinona é excitada pela irradiação, sua capacidade de interagir com uma ligação carbônica insaturada e formar um radical livre é estequiometricamente favorecida pela presença de dois prótons (RAVVE, 2006). No entanto, há evidência de que para concentrações de canforoquinona acima de 2% (em mols), a conversão não é afetada pelo conteúdo de amina, desde que esta última esteja presente com uma concentração de no mínimo 0,25% (em mols) (YOSHIDA; GREENER, 1994, 1993). Por outro lado, o excesso de amina (e, portanto, o excesso de prótons) pode levar à diminuição da RP_{max} , pela neutralização da CQ no estado “triplet”, diminuindo a eficiência da iniciação da reação pelos radicais livres (JAKUBIAK et al., 2003; JAKUBIAK et al., 2001).

As diversas combinações de monômeros com estruturas moleculares distintas são responsáveis pela modulação das propriedades mecânicas e da contração volumétrica (ASMUSSEN; PEUTZFELDT, 1998; FERRACANE; GREENER, 1986; FLOYD; DICKENS, 2006). Em um estudo utilizando compósitos experimentais quimicamente ativados, o aumento da concentração do diluente TEGDMA levou a aumentos nos valores de contração, enquanto que o aumento nos valores de tensão foi menos evidente a partir de 50% em peso de TEGDMA (FEILZER; DAUVILLIER, 2003). Uma forte correlação linear inversa foi demonstrada entre contração volumétrica e tensão de polimerização em um estudo avaliando diversos compósitos comerciais (KLEVERLAAN; FEILZER, 2005), o que foi atribuído à maior influência do módulo de

elasticidade que, por sua vez, mostrou uma correlação positiva com a tensão de polimerização. Infelizmente, o uso de materiais comerciais em testes laboratoriais permite apenas inferências limitadas quanto à influência da composição sobre o desenvolvimento de tensões, uma vez que esta não é revelada em detalhes pelos fabricantes.

A determinação da contribuição relativa dos diversos parâmetros envolvidos no desenvolvimento de tensões de polimerização permanece um desafio. Por exemplo, compósitos que apresentam diferentes valores de contração volumétrica podem alcançar os mesmos níveis de tensão devido a diferenças no módulo de elasticidade ou na taxa de reação e no grau de conversão (SAKAGUCHI; WILTBANK; MURCHISON, 2004a, 2004b). Por essa razão, é de interesse avaliar no mesmo estudo como diferentes irradiâncias e doses de energia aplicadas a materiais de composição conhecida afetam o desenvolvimento da tensão de polimerização, assim como alguns parâmetros associados a este fenômeno.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Química da polimerização

A polimerização dos dimetacrilatos usados em materiais odontológicos se dá por crescimento de cadeia através da adição repetida de monômeros nos sítios reativos. O monômero está presente durante todo o processo de polimerização, que envolve três etapas distintas: iniciação, propagação e terminação (RAVVE, 2006). Para compósitos fotoativados, no momento em que o material é exposto à luz, a molécula fotossensível passa de um estado estável (*singlet*) para um estado excitado (*triplet*) com meia-vida bastante curta, da ordem de 0,05 ms. Neste estado, ela é capaz de abstrair um próton do co-iniciador (em geral uma amina terciária) para formar um radical livre que dará início à quebra das duplas ligações carbônicas e à formação das cadeias poliméricas (JAKUBIAK et al., 2003; NEUMANN et al., 2005; NEUMANN et al., 2006). Nos estágios iniciais da reação, a oferta de monômeros livres ao redor dos centros de iniciação da polimerização é grande, o que favorece tanto a propagação quanto a terminação das cadeias (que, por requerer a estabilização de dois macro-radicais simultaneamente, tem menor probabilidade de ocorrer nesta fase) e o processo é controlado quimicamente. Conforme a reação progride, a viscosidade aumenta, reduzindo ainda mais a possibilidade de terminação. Isso, por sua vez, favorece a propagação das cadeias em razão da grande quantidade de monômeros livres próximos aos

radicais ainda disponíveis para reagir. Isso leva a reação a uma fase de autoaceleração, quando a taxa de polimerização atinge o seu máximo (RP_{max}) e o crescimento das cadeias predomina sobre a terminação. A partir daí, a propagação também passa a ser controlada pela capacidade de difusão das moléculas no meio, ou seja, o aumento da viscosidade causa a restrição da mobilidade segmental das espécies reativas. Isso, associado à menor oferta de monômeros próximo à extremidade reativa do radical livre, leva a reação à fase de desaceleração. A partir de então, as taxas de polimerização declinam até aproximarem-se de zero (DICKENS et al., 2003; LOVELL et al., 1999). Os radicais livres ficam então aprisionados na rede polimérica até decaírem para um estado de menor energia e tornarem-se inativos. A meia-vida a 37°C de um radical livre formado a partir do sistema amina/CQ foi calculada entre 33 e 118 h (BURTSCHER, 1993).

2.2 Os sistemas de monômeros e parâmetros da cinética da reação

O arranjo espacial das cadeias no polímero em formação depende de algumas características dos monômeros envolvidos, como a regularidade estrutural de sua molécula (ou seja, a existência ou não de simetria em relação à cadeia principal), a sua capacidade de movimentos rotacionais e vibracionais e a presença de grupos capazes de estabelecer ligações intermoleculares laterais (RAVVE, 2006).

Os espécimes mais utilizados em materiais restauradores odontológicos são o Bis-GMA, o UDMA e o Bis-EMA combinados com um monômero de menor peso molecular (TEGDMA) que funciona como um diluente. O Bis-GMA é uma molécula bi-funcional de alto peso molecular (512 g/mol) e alta rigidez, sintetizada por Bowen em 1956 como alternativa às resinas epóxicas existentes na época. Sua capacidade de rotação é limitada devido à presença de dois grupos fenólicos no centro da molécula. Além disso, grupos hidroxila, capazes de estabelecer ligações intermoleculares fortes (pontes de hidrogênio) tornam este monômero bastante viscoso (PEUTZFELDT, 1997). Apesar da contração de polimerização reduzida e das propriedades mecânicas superiores às de monômeros de menor peso molecular, a incorporação de grandes volumes de carga inorgânica não é possível no Bis-GMA puro. Além disso, a baixa mobilidade do monômero não permite que o homopolímero atinja graus de conversão superiores a 40% (FLOYD; DICKENS, 2006). O UDMA também apresenta alto peso molecular ($M_w = 470$ g/mol), mas sua molécula é bem mais flexível devido à ausência de barreiras à rotação, além de as ligações intermoleculares possíveis serem fracas (forças de van der Waal) (PEUTZFELDT, 1997). Essas características, aliadas às reações de transferência de cadeia através do grupo imino (SIDERIDOU; TSERKI; PAPANASTASIOU, 2002) fazem com que o grau de conversão atingido pelo homopolímero possa chegar a 70% (FLOYD; DICKENS, 2006). Já o Bis-EMA ($M_w = 540$ g/mol) é uma molécula derivada do Bis-GMA em que os grupos hidroxila não estão presentes. Desta forma, mantém-se a rigidez da estrutura, mas ocorre uma redução das interações moleculares, o que diminui a viscosidade e aumenta a reatividade do homopolímero, cujo grau de conversão

é por volta de 50% (SIDERIDOU; TSERKI; PAPANASTASIOU, 2002). O TEGDMA, por sua vez, tem baixo peso molecular ($M_w = 286$ g/mol) e alta flexibilidade, mas o seu grau de conversão não ultrapassa 40% porque a baixa viscosidade favorece a ciclização, o que aprisiona radicais e duplas ligações pendentes, limitando seu acesso a outros sítios reativos do polímero (DICKENS et al., 2003; FLOYD; DICKENS, 2006; LOVELL et al., 1999; STANSBURY; DICKENS, 2001a).

O comportamento dos co-polímeros de Bis-GMA, UDMA e TEGDMA foi extensamente estudado (ASMUSSEN; PEUTZFELDT, 1998; DICKENS et al., 2003; FEILZER; DAUVILLIER, 2003; FLOYD; DICKENS, 2006; LOVELL et al., 1999; STANSBURY; DICKENS, 2001a). Foi relatado que incrementos sistemáticos de TEGDMA aumentam a reatividade de misturas envolvendo os monômeros-base Bis-GMA ou UDMA, o que se dá devido à redução da viscosidade inicial da mistura, que por sua vez, atrasa a fase em que a propagação das cadeias passa a ser controlada pela difusão (DICKENS et al., 2003). Para sistemas de Bis-GMA/TEGDMA, a proporção equimolar apresenta o maior valor de grau de conversão, superando os de ambos os homopolímeros (referido na literatura como “efeito sinérgico”) (DICKENS et al., 2003; LOVELL et al., 1999). Por sua vez, para o UDMA foi demonstrado que a adição de apenas 12,5 mol% de TEGDMA aumentou de forma sensível a taxa e o grau de conversão (DICKENS et al., 2003). Além disso, quando misturas equimolares de Bis-GMA/TEGDMA e UDMA/TEGDMA foram comparadas, observou-se que a RP_{max} foi registrada em estágios mais avançados de conversão para os grupos contendo UDMA, o que significa que a alta

reatividade das misturas com este monômero continua mesmo depois que a difusão passa a governar a reação (FLOYD; DICKENS, 2006).

No entanto, o aumento da concentração de TEGDMA prejudica as propriedades mecânicas do polímero (FLOYD; DICKENS, 2006; PEUTZFELDT, 1997), aumenta a contração (ASMUSSEN; PEUTZFELDT, 2002; FEILZER; DAUVILLIER, 2003; GE; TRUJILLO; STANSBURY, 2005; PEUTZFELDT, 1997) e aumenta a tensão de polimerização (FEILZER; DAUVILLIER, 2003). O TEGDMA leva ao aumento da contração volumétrica por três mecanismos. O primeiro relaciona-se com o seu baixo peso molecular, o que causa o aumento da concentração de duplas ligações carbônicas disponíveis por unidade de volume (SIDERIDOU; TSERKI; PAPANASTASIOU, 2003). Além disso, a contração está diretamente relacionada ao grau de conversão, que por sua vez aumenta com o conteúdo de TEGDMA (DICKENS et al., 2003; FLOYD; DICKENS, 2006). O terceiro mecanismo relaciona-se com a diminuição do volume livre causada pela formação de uma rede polimérica mais densa, favorecida pela presença de uma molécula pequena e flexível (ELLIOTT; LOVELL; BOWMAN, 2001; LOVELL et al., 2001; SIDERIDOU; TSERKI; PAPANASTASIOU, 2003).

Foi relatado que o TEGDMA, devido à sua baixa viscosidade, tem maior tendência à ciclização primária, o que dá origem a regiões de microgel no início da polimerização (DICKENS et al., 2003), contribuindo para a heterogeneidade do polímero. Quando o homopolímero é considerado, as regiões de microgel levam à redução das propriedades mecânicas, uma vez que estão desligadas do restante da matriz (ELLIOTT; LOVELL; BOWMAN, 2001). Por outro lado, quando misturas de TEGDMA e Bis-GMA são consideradas, o TEGDMA

funciona como agente antiplastificante, contribuindo para o aumento do módulo de elasticidade (SIDERIDOU; TSERKI; PAPANASTASIOU, 2003). Um estudo avaliando a contração volumétrica, a resistência à flexão e o grau de conversão de sistemas de monômeros utilizando incrementos sistemáticos de TEGDMA mostrou que parece haver apenas uma pequena faixa de concentrações (40 a 60 mols% do monômero base, Bis-GMA ou UDMA) na qual é possível obter a melhor solução de compromisso entre contração, conversão e propriedades mecânicas (FLOYD; DICKENS, 2006).

2.3 Os sistemas fotoiniciadores e parâmetros de cinética da reação

O sistema fotoiniciador mais utilizado em materiais restauradores comerciais consiste de uma molécula fotossensível, comumente a canforoquinona, combinada a uma amina terciária como doador de prótons (TAIRA et al., 1988). Estequiometricamente, a formação de radicais livres a partir do estado excitado da canforoquinona é favorecida na presença de dois prótons (RAVVE, 2006). De fato, alguns autores demonstraram que a concentração de 0,1 e 0,2 mol% de CQ e amina, respectivamente, foi capaz de otimizar o grau de conversão alcançado por uma mistura equimolar de Bis-GMA/TEGDMA (PEUTZFELDT; ASMUSSEN, 1989). No entanto, em uma mistura equimolar de UDMA/TEGDMA, outro estudo mostrou que para concentrações de fotoiniciadores (CQ + amina) acima de 2 mol%, a conversão não é afetada pela proporção dos componentes do sistema, desde que a amina

esteja presente em concentrações superiores a 0,25 mol% (YOSHIDA; GREENER, 1994). Por outro lado, outros autores usando resinas formuladas com TEGDMA e HPMA (2-hidroxipropil metacrilato, um monômero monofuncional), mostraram que a taxa de polimerização (RP_{max}) parece ser muito mais sensível à proporção amina/CQ (JAKUBIAK et al., 2001). Isso se deve ao fato de que a taxa máxima ocorre nos estágios iniciais da reação, quando esta é quimicamente controlada e, portanto, mais dependente da oferta de reagentes no meio. Estes autores reportaram a maior RP_{max} para concentrações de 1% em massa de CQ e 0,2% em massa de amina. Incrementos sucessivos na concentração de amina (para o mesmo 1% de CQ) causaram declínio proporcional na RP_{max} e uma queda abrupta na RP_{max} foi observada em concentrações de amina acima de 1 %. Segundo os autores, duas hipóteses poderiam explicar estes achados: 1) o excesso de amina estabilizaria a CQ no seu estado *triplet*, impedindo a formação do radical livre e 2) o excesso de amina induziria a terminação das cadeias precocemente (JAKUBIAK et al., 2001).

Quanto à concentração total de fotoiniciadores, para uma dada proporção entre amina/CQ, tanto a taxa de reação como o grau de conversão de um sistema TEGDMA/HPMA aumentaram sucessivamente com incrementos de 0,1% em peso do sistema fotoiniciador, e ambos atingiram um patamar ao redor da concentração de 1% (JAKUBIAK et al., 2001). Acima deste nível, moléculas de canforoquinona em excesso absorvem uma grande quantidade de fótons e passam a prejudicar a transmissão de luz para as camadas mais profundas do material (fenômeno referido como “inner shielding effect”), o que diminui o grau de conversão atingido pelo espécime como um

todo (JAKUBIAK et al., 2003; JAKUBIAK et al., 2001; OGUNYINKA et al., 2006; RUEGGERBERG; ERGLE; LOCKWOOD, 1997). Outro inconveniente da canforoquinona residual é a possibilidade de amarelamento da restauração, o que contribuiu para a introdução de fotoiniciadores alternativos no mercado, como a fenilpropanodiona (PPD) (PARK; CHAE; RAWLS, 1999; SCHNEIDER et al., 2007) e os óxidos de acilfosfino (MAPO e BAPO) (NEUMANN et al., 2005; NEUMANN et al., 2006), que são incolores ou apresentam coloração branca.

Foi demonstrado que a quantidade de monômeros convertidos em polímero a cada fóton absorvido (*quantum yield*), a velocidade com que a molécula é consumida (coeficiente de extinção molar) e o coeficiente de absorção de luz pelo fotoiniciador variam com o fotoiniciador e com o perfil de emissão espectral da fonte de luz empregada (CHEN; FERRACANE; PRAHL, 2006; NEUMANN et al., 2005; NEUMANN et al., 2006). Para a CQ, o pico de absorção ocorre em 470 nm, comprimento de onda em que os aparelhos LED (light emitting diode) concentram sua irradiância (NEUMANN et al., 2006). Alguns autores demonstraram que tanto o coeficiente de extinção molar como a taxa de reação da CQ (ou seja, a velocidade com que monômeros são convertidos em polímero a cada molécula de CQ ativada) são maiores quando uma fonte LED é utilizada, em comparação com uma lâmpada halógena (NEUMANN et al., 2006), muito embora neste estudo o LED tenha apresentado também maior irradiância total. Quando o *quantum yield* é corrigido para os valores de irradiância, outros autores demonstraram que tanto um aparelho de LED como uma lâmpada halógena forneceram resultados semelhantes com relação aos mesmos parâmetros (CHEN; FERRACANE; PRAHL, 2006). Neste

mesmo estudo, para a irradiância de 160 mW/cm^2 , foi encontrada uma correlação linear entre a absorção de fótons e a concentração de CQ, além do grau de conversão ter aumentado proporcionalmente com a concentração do fotoiniciador. Como a irradiância foi mantida constante, o fato de o grau de conversão ter variado proporcionalmente com a combinação da concentração de fotoiniciadores e o tempo de exposição confirma a reciprocidade entre irradiância e tempo de exposição para a conversão de moléculas de CQ (CHEN; FERRACANE; PRAHL, 2006).

Poucos estudos avaliaram a influência da concentração e do tipo de fotoiniciadores na contração volumétrica (ASMUSSEN; PEUTZFELDT, 2002; VENHOVEN; DE GEE; DAVIDSON, 1996). Alguns autores demonstraram que para a mesma concentração de CQ (0,2 mol%), o aumento na concentração de amina de 0,1 para 0,3 mol% não foi capaz de produzir alterações significativas na taxa de contração ou na contração aos 120 segundos (ASMUSSEN; PEUTZFELDT, 2002). Outros autores também não encontraram relação entre a contração volumétrica e a concentração total de amina/CQ, ainda que tenham utilizado um maior número de composições, que variaram de 0,2 a 1 % em peso (VENHOVEN; DE GEE; DAVIDSON, 1996). Nestes dois estudos, a dose de energia utilizada na fotoativação foi semelhante para todos os grupos e especula-se que este seja um fator mais relevante no desenvolvimento da contração volumétrica (ASMUSSEN; PEUTZFELDT, 2002).

2.4 Parâmetros da fotoativação: dose de energia e irradiância

A dose de energia aplicada na polimerização influencia o grau de conversão e as propriedades mecânicas dos compósitos segundo uma função logarítmica (CALHEIROS et al., 2004a; SAKAGUCHI; BERGE, 1998). Entretanto, não existe consenso sobre o valor limite de dose a partir do qual não há mais benefício para o GC e as propriedades. Embora níveis tão baixos como 6 J/cm^2 (HALVORSON; ERICKSON; DAVIDSON, 2004; VANDEWALLE et al., 2004; VERSLUIS et al., 2004) e tão altos como 24 J/cm^2 (BOUSCHLICHER; RUEGGERBERG; WILSON, 2004; SOBRINHO et al., 2000) tenham sido reportados, a maioria dos estudos parece apontar o limite de dose como valores mais próximos de 12 a 20 J/cm^2 (CALHEIROS et al., 2006; LEE; GREENER, 1994; SAKAGUCHI; BERGE, 1998). Além de doses excessivas não trazerem benefício à conversão e propriedades mecânicas, outros parâmetros podem ser afetados negativamente. Foi observado que a contração volumétrica que acompanha a conversão também aumenta com a dose de energia (BRAGA; FERRACANE, 2002). Além disso, a partir de doses ao redor de 24 J/cm^2 há um aumento exponencial da tensão de polimerização, sem que haja incremento proporcional no grau de conversão (CALHEIROS et al., 2006; CALHEIROS et al., 2004b; SAKAGUCHI; WILTBANK; MURCHISON, 2004a).

Diferentes doses de energia (em J/cm^2) podem ser atingidas através de inúmeras combinações entre a irradiância (I , em mW/cm^2) e o tempo de exposição (t , em segundos). Teoricamente, desde que a dose fosse preservada, o uso de altos valores de I permitiria que t fosse diminuído sem

que o grau de conversão e as propriedades mecânicas fossem afetados (HOFMANN et al., 2003; LOVELL et al., 2003). A reciprocidade entre irradiância e tempo de exposição (ou seja, a obtenção de graus de conversão semelhantes para uma certa dose, independentemente da combinação de I e t empregada) foi de fato demonstrada para doses de energia entre 0,7 e 3 J/cm² obtidas com irradiâncias não superiores a 560 mW/cm² associadas a exposições de pelo menos 7 segundos (HALVORSON; ERICKSON; DAVIDSON, 2003, 2002, 2004). No entanto, em um estudo avaliando o módulo flexural, a resistência à flexão e a energia total para ruptura de quatro compósitos fotoativados com combinações de sete níveis de irradiância de 25 a 1500 mW/cm² e 10 períodos de exposição, a reciprocidade não se manteve ultrapassado um determinado limite de dose de energia, que foi variável em função do material e da propriedade mecânica testada (MUSANJE; DARVELL, 2003). Além disso, todos os materiais apresentaram queda nas propriedades mecânicas quando tempos de exposição inferiores a 5 segundos foram utilizados, mesmo combinados a altas irradiâncias (MUSANJE; DARVELL, 2003). Resultados semelhantes foram reportados por outros autores utilizando altas irradiâncias por tempos de exposição curtos (LOVELL et al., 2003; PEUTZFELDT; ASMUSSEN, 2005), o que foi relacionado à interrupção da luz durante a fase em que a propagação das cadeias ainda é quimicamente controlada. Muitas das moléculas fotossensíveis ativadas nestes casos retornam ao estado estável sem ter interagido com o doador de prótons e a interrupção precoce do aporte de fótons prejudica a reciclagem do fotoiniciador, o que reduz a ativação de centros de iniciação de polimerização e, portanto, a conversão final (COOK, 1992; LAPCIK JR et al., 1998). Em um modelo cinético

teórico, o grau de conversão depende do produto da duração da exposição elevado à primeira potência e da irradiância elevada a 0,5 (COOK, 1992; LOVELL; NEWMAN; BOWMAN, 1999). Por si só, essa equação invalida o conceito de reciprocidade, pois implica que a conversão depende menos da irradiância do que da duração da exposição.

Por outro lado, para doses de energia de até 40 J/cm², foi relatado que a utilização de irradiâncias baixas com tempo prolongado diminui a velocidade da reação, retardando a aquisição de rigidez pelo material e, conseqüentemente, reduzindo a tensão de polimerização gerada na interface adesiva (BOUSCHLICHER; RUEGGERBERG, 2000; LIM et al., 2002; RUEGGERBERG; ERGLE; METTENBURG, 2000). A menor oferta de fótons reduz o número de centros de iniciação de polimerização ativados e, num efeito análogo ao de baixas concentrações de fotoiniciadores, retarda a reação (RAVVE, 2006). De fato, foi encontrada uma forte correlação positiva ($r^2 = 0,98$) entre a taxa de desenvolvimento de tensão e a irradiância num estudo comparando compósitos experimentais fotoativados com 100 a 600 mW/cm² (SAKAGUCHI; WILTBANK; MURCHISON, 2004a). Os autores ainda reportaram diferenças na tensão final apenas com irradiâncias acima de 500 mW/cm², e dose de energia de acima 30 J/cm². Baseados nestas evidências de que menores irradiâncias potencialmente reduziriam a tensão de polimerização, foram propostos métodos alternativos de fotoativação em que pulsos iniciais de baixa irradiância são seguidos de uma exposição com irradiância mais alta para completar a dose de energia (ASMUSSEN; PEUTZFELDT, 2003b). Alguns autores demonstraram redução de 40% na taxa de reação e de 14-19% na tensão gerada por compósitos fotoativados com um método que utilizou 100 mW/cm² x

5 s acompanhado de um pulso de $450 \text{ mW/cm}^2 \times 60 \text{ s}$, o que, no entanto, veio acompanhado de diminuição no grau de conversão, em comparação com a fotoativação contínua a $450 \text{ mW/cm}^2 \times 60 \text{ s}$ (LU; STANSBURY; BOWMAN, 2005). Outro estudo relatou redução de até 34% na tensão para compósitos comerciais com o uso de métodos não-contínuos de fotoativação, sem prejuízo para a microdureza avaliada em 24 h e sem aumento da susceptibilidade à dissolução em etanol (PFEIFER; BRAGA; FERRACANE, 2006). Esses achados concordam com outros autores que também encontraram redução na tensão com métodos pulsados, sem prejuízo para o grau de conversão e contração volumétrica (LIM et al., 2002). No entanto, o emprego de taxas de reação menores pode levar à formação de polímeros mais lineares, o que pode comprometer suas propriedades físico-químicas (ASMUSSEN; PEUTZFELDT, 2001).

2.5 Relação entre os fatores envolvidos no desenvolvimento da tensão de polimerização

A tensão de polimerização é resultado da interação da contração volumétrica, de parâmetros da cinética da reação (taxa e grau de conversão) e do módulo de elasticidade (STANSBURY et al., 2005). Estes, por sua vez, são influenciados pela composição da matriz orgânica, como visto anteriormente, e o conteúdo de carga. Uma relação direta entre a tensão de polimerização e a contração foi estabelecida para uma série de resinas experimentais de Bis-

GMA/TEGDMA com conteúdo de carga semelhante (FEILZER; DAUVILLIER, 2003). Os autores demonstraram que incrementos sucessivos de TEGDMA provocam aumento tanto na tensão como na contração. Outros autores também reportaram aumento da tensão de polimerização (em torno de 25%) com maiores concentrações de TEGDMA (CONDON; FERRACANE, 2002). Em materiais comerciais, no entanto, a variação do conteúdo de carga aumenta a complexidade da relação entre tensão de polimerização e contração volumétrica, uma vez que o módulo de elasticidade é influenciado pelo conteúdo inorgânico (LABELLA et al., 1999). Em outras palavras, para materiais com baixo volume de carga, uma alta contração pode ter sido compensada pelo baixo módulo de elasticidade e o valor de tensão final observado foi semelhante ao de um material híbrido (CONDON; FERRACANE, 1998).

Foi demonstrado que 80% da conversão é atingida nos primeiros 10 s da reação e que a taxa máxima de polimerização é registrada antes de 5 s (LU et al., 2004b). Como a tensão é efeito direto da conversão (LU; STANSBURY; BOWMAN, 2005; LU et al., 2004b), especula-se que as taxas máximas de desenvolvimento dos dois parâmetros estejam também correlacionadas. De fato, a taxa máxima de desenvolvimento de tensão foi registrada aos 5 s em um estudo utilizando diferentes irradiâncias para modular a taxa de reação (SAKAGUCHI; WILTBANK; MURCHISON, 2004a). O maior aumento da tensão em relação ao grau de conversão do compósito no estado vitrificado foi relacionado ainda com um aumento significativo do módulo de elasticidade da amostra nesta fase (LU et al., 2004b). Além disso, o módulo pode ser influenciado pelo conteúdo de carga (CONDON; FERRACANE, 1998) e foi

demonstrado que o uso de incrementos sistemáticos de partículas inorgânicas provoca aumento na tensão de polimerização (CONDON; FERRACANE, 2002).

Embora contração volumétrica, grau e taxa de conversão e módulo de elasticidade tenham sido relacionados ao desenvolvimento de tensões em diferentes estudos, a análise conjunta destes resultados fica dificultada devido a diferenças em condições específicas de cada investigação (por exemplo, compósito testado, condições de fotoativação, variações no equipamento utilizado). Alguns estudos avaliaram a tensão e a conversão simultaneamente (LU; STANSBURY; BOWMAN, 2005; LU et al., 2004a, 2004b), mas o acompanhamento do desenvolvimento do módulo de elasticidade em tempo real ainda é um desafio (SAKAGUCHI et al., 2002; SAKAGUCHI; WILTBANK; MURCHISON, 2004b).

A relação entre a tensão de polimerização e a integridade marginal aferida através da microinfiltração já foi bem estabelecida em compósitos comerciais (CALHEIROS et al., 2004a; FERRACANE; MITCHEM, 2003). No entanto, a composição dos materiais disponíveis no mercado varia de maneira significativa, o que não permite generalizações sobre seu comportamento. Por outro lado, mesmo em materiais experimentais, onde a composição pode ser controlada, a complexa interação dos fatores determinantes da tensão de polimerização não permitiu, até o presente momento, determinar a contribuição relativa da contração volumétrica, da taxa de reação, do grau de conversão e do módulo de elasticidade para o desenvolvimento das tensões de polimerização.

3 PROPOSIÇÃO

O objetivo deste estudo foi avaliar como a contração volumétrica (CV), o grau de conversão (GC), a taxa máxima de polimerização (RP_{max}) e a tensão de polimerização (TP_{max}) de dois compósitos experimentais são influenciados:

3.1 Pela concentração de agentes fotoiniciadores, mantidas constantes a irradiância e a dose de energia empregadas. As hipóteses de trabalho foram: 1) GC e RP_{max} aumentam com a concentração de fotoiniciadores; 2) CV está diretamente relacionada com GC; 3) TP_{max} está diretamente relacionado com GC (e, presumivelmente, com CV) e RP_{max} .

3.2 Pela concentração de agentes fotoiniciadores, com doses de energia ajustadas de modo que GC fosse semelhante entre os níveis avaliados. As hipóteses de trabalho foram: 1) RP_{max} aumenta com a concentração de fotoiniciadores; 2) CV não é afetada pela concentração de fotoiniciadores; 3) TP_{max} está diretamente relacionado com RP_{max} .

3.3 Pela irradiância utilizada na fotoativação, considerando-se que a dose de energia foi constante. As hipóteses de trabalho foram: 1) RP_{max} aumenta com a irradiância; 2) CV e GC não variam com a irradiância; 3) TP_{max} está diretamente relacionado com RP_{max} .

Com este delineamento experimental, buscou-se determinar as contribuições relativas de CV, GC e RP_{max} para o desenvolvimento de TP_{max} .

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Delineamento experimental

O estudo foi dividido em três módulos principais, correspondendo a cada uma das proposições descritas no capítulo anterior. Neste tópico, são descritos aspectos específicos relativos ao delineamento de cada módulo. Nos itens seguintes, são descritos os procedimentos experimentais realizados.

Nos módulos 1 e 2, foi utilizada uma fonte de luz halógena (VIP, variable intensity polymerizer, Bisco Inc, Schaumburg, IL, USA). Em todos os testes, a irradiância que efetivamente alcançava a amostra foi de aproximadamente 400 mW/cm² (entre 350 e 450 mW/cm²) (Tabela 4.1), exceto nos testes com DSC, no qual foi de aproximadamente 260 mW/cm². Especificamente no módulo 1, em todos os grupos experimentais a exposição utilizada foi 40 s. No módulo 2, a dose de energia foi ajustada para cada grupo experimental de modo que o grau de conversão atingido nos três níveis de catalisadores fosse semelhante (vide item 4.3.3). Desta forma, os grupos com concentração de catalisadores alta (H) e intermediária (M) foram expostos por 10 s, enquanto que o grupo com baixa concentração de catalisadores (L) foi exposto por 80 s.

Tabela 4.1: Condições experimentais nos módulos 1 e 2

| Série de monômeros | Concentração de fotoiniciadores | Irradiância (mW/cm ²)* | Tempo de exposição (segundos) | | Dose de energia (J/cm ²) |
|--------------------|---------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|----------|--------------------------------------|
| | | | Módulo 1 | Módulo 2 | |
| B | H | 400 | 40 | 10 | 16 ou 4 |
| | M | 400 | 40 | 10 | 16 ou 4 |
| | L | 400 | 40 | 80 | 16 ou 32 |
| U | H | 400 | 40 | 10 | 16 ou 4 |
| | M | 400 | 40 | 10 | 16 ou 4 |
| | L | 400 | 40 | 80 | 16 ou 32 |

*exceto para o teste de DSC, onde a irradiância foi de 260 mW/cm².

No módulo 3, foi utilizada uma fonte de luz LED (LEDemetron 1, SDS Kerr, Orange, CA, EUA), cuja irradiância foi ajustada com filtros de densidade neutra (NE 501, 502, 505 e 510, Thorlabs Inc., Newton, NJ, EUA – Figura 4.1), produzindo três diferentes níveis: alta (H: 650 - 710 mW/cm²), intermediária (M: 380 - 480 mW/cm²) e baixa (L: 180 - 210 mW/cm²). O tempo de exposição ajustado para produzir uma dose de energia final de aproximadamente 13 J/cm² em todos os grupos (Tabela 4.2). Desta forma, esperava-se que o grau de conversão não variasse dentro de uma determinada série de monômeros, (ASMUSSEN; PEUTZFELDT, 2003b; EMAMI; SODERHOLM, 2003, 2005). Assim como no descrito para os módulos 1 e 2, pequenas variações na irradiância (± 50 mW/cm²) deveram-se a limitações impostas pelos diferentes substratos através dos quais a luz deveria passar para alcançar o espécime, as quais foram consideradas desprezíveis.

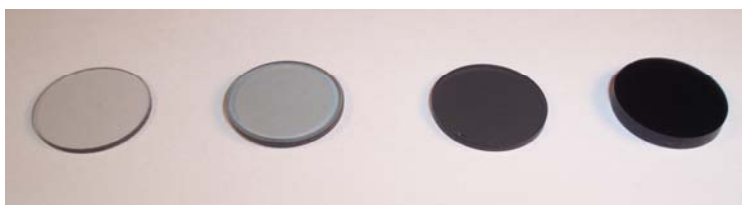


Figura 4.1: Filtros de densidade neutra (da esquerda para a direita: densidade óptica 0,1; 0,2; 0,5 e 1,0)

Tabela 4.2: Condições experimentais no módulo 3

| Série de monômeros | Nível de irradiância | Irradiância (mW/cm ²) | Tempo de exposição (segundos) | Dose de energia (J/cm ²) |
|--------------------|----------------------|-----------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|
| B | H | 650 | 20 | 13,0 |
| | M | 450 | 30 | 13,5 |
| | L | 180 | 70 | 12,6 |
| U | H | 650 | 20 | 13,0 |
| | M | 450 | 30 | 13,5 |
| | L | 180 | 70 | 12,6 |

Durante a fase experimental, a irradiância das fontes de luz foi checada diariamente com um potenciômetro (Power Max 5200, Molectron, Portland, OR, USA). Todos os experimentos foram conduzidos em temperatura ambiente (22±2 °C).

4.2 Mistura dos materiais experimentais

Os componentes utilizados estão descritos na Tabela 4.3 e os materiais resultantes estão descritos na Tabela 4.4. Os compósitos foram manipulados com os componentes utilizados como recebidos. As formulações pertencentes à “série B” consistiam de partes iguais em peso de 2,2-bis[p-(2'-hidroxi-3'-metacriloxipropoxi)fenileno]propano (dimetacrilato de glicidila bisfenol A, Bis-GMA) e 1,2-Bis(2-(methacryloyloxy) ethoxy)ethane (dimetacrilato de trietileno glicol, TEGDMA). As formulações pertencentes à “série U” continham partes iguais em peso de Bis-GMA, TEGDMA e 1,6-bis(metacriloxi-2-etoxicarbonil-amino)-2,4,4-trimetilhexano (dimetacrilato de uretano, UDMA). Em todas as formulações, foi adicionado 0,1 % em peso de inibidor 4-metil-2,6-ditert-butil-fenol (hidroxitolueno butilado, BHT). O co-iniciador N,N-dimetil-4-aminobenzoato de etila (EDMAB) e o fotoiniciador dl-canforoquinona, respectivamente, foram adicionados nas seguintes concentrações em peso: alta (0,8 e 1,6%), intermediária (0,4 e 0,8%) ou baixa (0,2 e 0,4%). As concentrações correspondentes em moles foram: alta (H: 1,6 e 3,6%), intermediária (M: 0,8 e 1,8%) ou baixa (L: 0,4 e 0,9%). A proporção 1 amina: 2 CQ (em peso%) e a concentração intermediária foram definidas com base em resultados anteriores que mostraram serem essas as condições que representavam a melhor solução de compromisso entre alto grau de conversão e menor desenvolvimento de tensões de polimerização (MUSANJE; FERRACANE, 2005)¹. Os outros níveis foram escolhidos por representarem

¹ Musanje, L; Ferracane, JL. Effect of amine/CQ concentration on degree of conversion and polymerization stress of a model composite (em elaboração; comunicação pessoal).

concentrações encontradas em compósitos comerciais (TAIRA et al., 1988). Carga silanizada foi introduzida na matriz resinosa em 80% em peso (5% OX-50, tamanho médio da partícula: 0,04 μm ; 75% vidro de estrôncio, tamanho médio da partícula: 2 μm , ambos fornecidos por Bisco Inc., Schaumburg, IL, EUA), com o auxílio de um misturador mecânico (DAC 150 Speed mixer, Flacktek, Landrum, SC, EUA). O tempo de mistura utilizado foi de 2 min, sob 2400 rpm. Todos os procedimentos (mistura e testes) foram realizados sob luz amarela.

Tabela 4.3: Componentes utilizados na preparação das matrizes resinosas

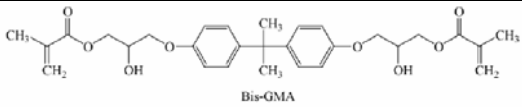
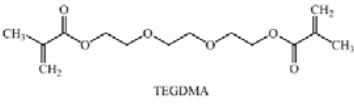
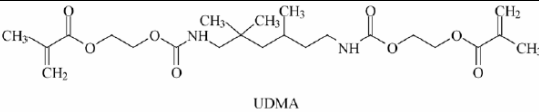
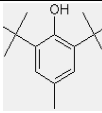
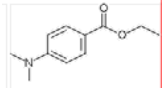
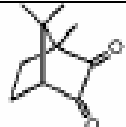
| Componente | Fórmula estrutural | Peso molecular (g/mol) | Fabricante | Lote |
|----------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|-----------|
| Bis-GMA |  | 512 | Esstech, Linwood, PA, EUA | PB 2529 |
| TEGDMA |  | 286 | Esstech, Linwood, PA, EUA | 45J-05-07 |
| UDMA |  | 470 | Esstech, Linwood, PA, EUA | 504-41-04 |
| BHT |  | 220 | Sigma Aldrich, St. Louis, MO, EUA | 128-37-0 |
| EDMAB |  | 193 | Avocado, Heysham, Lancashire, Reino Unido | B64 86A |
| CQ |  | 166 | Polysciences Inc., Warrington, PA, EUA | 497117 |

Tabela 4.4: Formulações dos compósitos experimentais. No módulo 3, foram utilizadas apenas as formulações marcadas com (*)

| Série (% em peso de cada componente) | concentração de fotoiniciadores | CQ (% em peso) | EDMAB (% em peso) | BHT (% em peso) |
|------------------------------------------------|----------------------------------------|--------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| B (50 Bis-GMA / 50 TEGDMA) | Alta (H) | 1,6 | 0,8 | 0,1 |
| | Intermediária (M) * | 0,8 | 0,4 | 0,1 |
| | Baixa (L) | 0,4 | 0,2 | 0,1 |
| U (33 Bis-GMA / 33 TEGDMA / 33 UDMA) | Alta (H) | 1,6 | 0,8 | 0,1 |
| | Intermediária (M) * | 0,8 | 0,4 | 0,1 |
| | Baixa (L) | 0,4 | 0,2 | 0,1 |

4.3 Investigações preliminares

4.3.1 Determinação dos valores de irradiância empregados

Nos diferentes testes, a irradiação do compósito foi realizada com a interposição dos diferentes substratos (bastão de vidro, placa de vidro, capa do DSC, etc) entre as pontas das unidades de luz e a superfície do compósito, o que resultava em variações na atenuação sofrida pela luz nos diferentes testes. A fim de compensar estas variações, os valores de irradiância foram ajustados através do uso de filtros de densidade neutra, usados de acordo com o substrato através do qual a luz deveria passar para atingir o compósito. Cada

substrato foi interposto entre a ponta do fotopolimerizador e o sensor de um potenciômetro de laboratório (Power Max 5200, Molectron, Portland, USA) (ver Figura 4.2). Para o teste com DSC foi utilizada uma ponta com 11 mm de diâmetro. Em todos os outros testes, utilizou-se uma ponta com 5 mm de diâmetro (ponta “turbo”). Não foi possível utilizar a ponta turbo no DSC devido à distância da amostra na câmara do aparelho e à divergência do feixe luminoso provocada pela ponta turbo, que em conjunto provocavam uma queda significativa da irradiância. As pontas são mostradas na Figura 4.3 e as irradiâncias resultantes em cada teste encontram-se na Tabela 4.5.

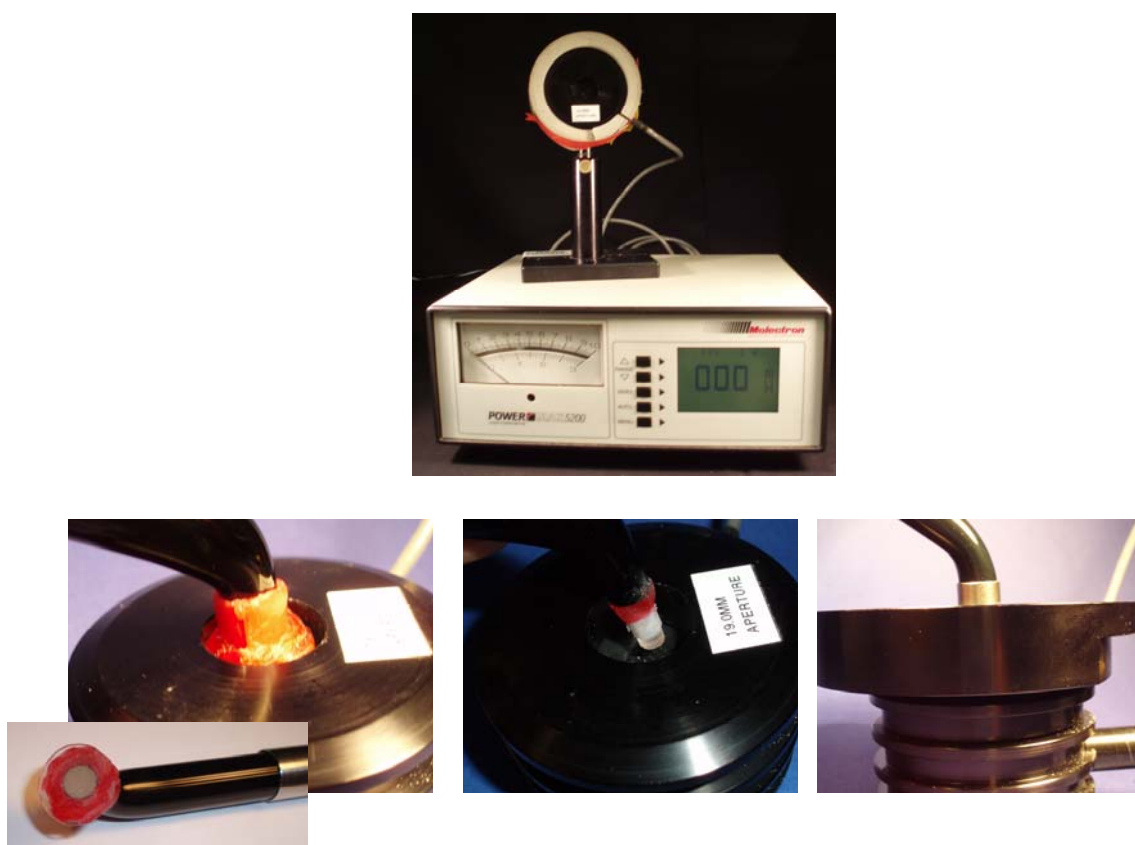


Figura 4.2: Potenciômetro de laboratório e as diferentes condições de iluminação. Da esquerda para a direita: interposição da lâmina de vidro usada no dilatômetro; interposição do bastão de vidro utilizado no teste de tensão de polimerização e interposição da capa do DSC 7

Tabela 4.5: Irradiância (mW/cm^2) efetivamente atingindo a superfície da amostra nos diferentes testes. Valores marcados com (-) referem-se a medidas obtidas com ponta turbo (SDS Kerr). H, M e L referem-se a valores modulados com a utilização de filtros de densidade neutra

| Teste | Fonte de luz | | | |
|-----------------------|--------------|-------------|-------|-------|
| | VIP | LED H | LED M | LED L |
| Sem obstáculo | 520 / 1006* | 690 / 1120* | 700* | 300* |
| DSC | 260 | 650 | 380 | 180 |
| Dilatômetro | 350 | 600 | 400 | 200 |
| Tensão no aparato C/C | 400 | 710 | 480 | 210 |



Figura 4.3: Pontas fotopolimerizadoras utilizadas no estudo. A ponta indicada com a seta é do tipo “turbo” e as demais são convencionais

4.3.2 Análise qualitativa da luz emitida pelas unidades fotoativadoras

Os espectros de emissão dos aparelhos fotopolimerizadores utilizados no estudo encontram-se nas Figuras 4.4 e 4.5. Observa-se uma mudança nos valores de irradiância, porém o pico de emissão manteve-se inalterado, independente do substrato.

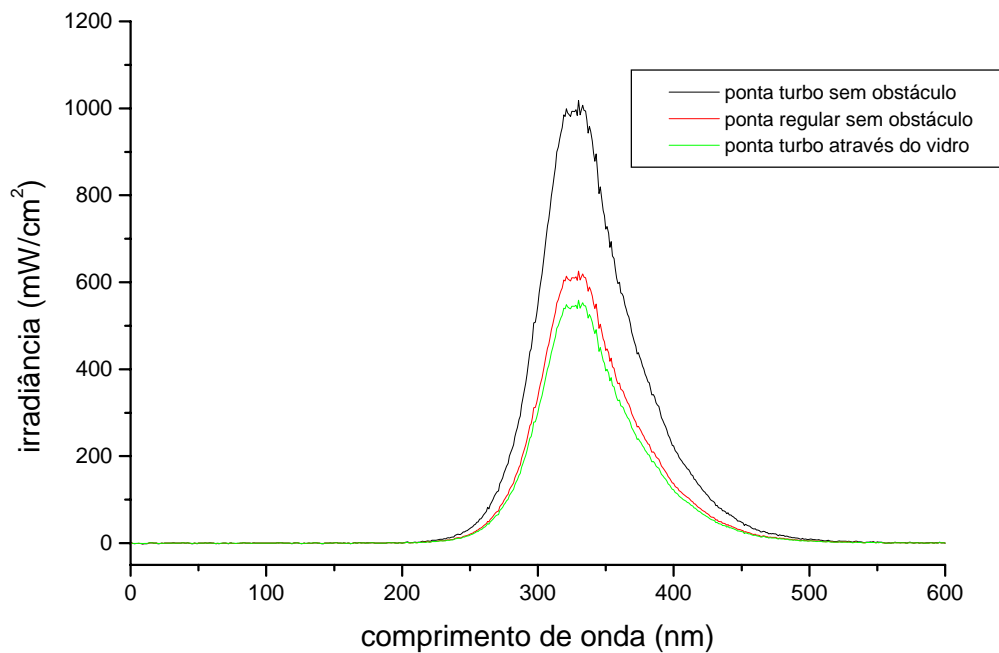


Figura 4.4: Espectros da luz emitida por um aparelho LED (LEDemetron1) através de diferentes substratos. Observa-se a diminuição da irradiância, sem alteração da distribuição dos comprimentos de onda emitidos

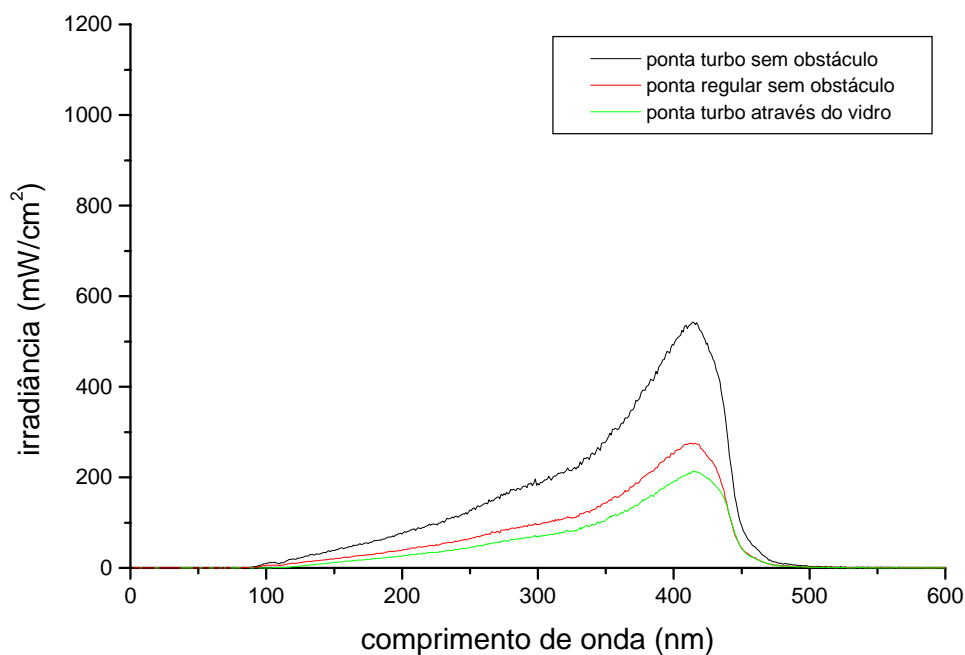


Figura 4.5: Espectros da luz emitida por uma lâmpada halógena (VIP Bisco) através de diferentes substratos. Observa-se a diminuição da irradiação, sem alteração da distribuição dos comprimentos de onda emitidos

4.3.3 Determinação da dose de energia empregada no módulo 2

Um estudo piloto foi realizado para determinar a dose de energia em que compósitos com diferentes concentrações de fotoiniciadores (alta, intermediária e baixa, materiais descritos no item 4.2, Tabela 4.4) atingem graus de conversão semelhantes. Nesta fase preliminar, apenas compósitos da série B foram utilizados. A polimerização em tempo real foi monitorada através de calorimetria diferencial de varredura (DSC) em espécimes de dez miligramas de compósito, para determinação taxa de conversão. O procedimento será detalhado no item 4.7. Os materiais foram fotoativados com uma fonte de luz

halógena (VIP, variable intensity polymerizer) com irradiância de saída de 520 mW/cm² e irradiância que efetivamente atingia a superfície da amostra de 260 mW/cm². Os tempos de exposição (e dose de energia) aplicados a cada material estão descritos na Tabela 4.6. O grau de conversão 24 h após a fotoativação dos mesmos espécimes foi determinado através de espectroscopia de infra-vermelho com transformada de Fourier (FTIR, seção 4.6). Os dados em cada teste (GC e RP_{max}) foram submetidos à análise de variância de um fator e teste de Tukey para contraste entre as médias, com nível global de significância de 5%. Os resultados preliminares também estão descritos na Tabela 4.6. Foi observado que RP_{max} aumentou entre todos os níveis de fotoiniciadores e se manteve constante para cada nível, independente do tempo de exposição. O GC dos grupos de baixa concentração de catalisadores (L) somente se equiparou ao dos grupos de alta concentração (H) quando a dose de energia fornecida ao primeiro foi o dobro da fornecida ao segundo. A concentração média de fotoiniciadores apresentou valores de GC intermediários. Assim, optamos por utilizar no módulo 2 as doses energia em que, segundo o teste de Tukey, todos os níveis de fotoiniciadores atingiram o mesmo GC em 24h.

Tabela 4.6: Condições de fotoativação para cada material experimental e dados preliminares de grau de conversão (%) e taxa máxima de reação (%.sec⁻¹)

| Série de monômeros | Concentração amina / CQ (% em peso) | Tempos de exposição (segundos) | Dose de energia (J/cm ²) | RP _{max} (%.sec ⁻¹) | Grau de conversão (%) FTIR 24h |
|-------------------------------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------|
| B (Bis-GMA / TEGDMA) 1:1 em peso | H (0,8/1,6) | 10 | 2,6 | 6,8 (0,8) a | 63,6 (2,2) abc |
| | | 30 | 7,8 | 6,1 (0,6) a | 68,0 (0,8) ab |
| | | 40 | 10,4 | 6,3 (0,6) a | 68,9 (1,6) a |
| | | 60 | 15,6 | 5,7 (0,4) ab | 66,6 (1,1) ab |
| | M (0,4/ 0,8) | 10 | 2,6 | 4,9 (0,2) b | 62,2 (2,6) bc |
| | | 40 | 10,4 | 5,3 (0,2) b | 62,4 (3,4) bc |
| | | 40 | 10,4 | 3,8 (0,2) c | 60,4 (3,4) c |
| | L (0,2/0,4) | 60 | 15,6 | 3,7 (0,5) c | 61,9 (0,6) bc |
| | | 80 | 20,8 | 3,2 (0,5) c | 62,3 (1,2) bc |

ANOVA de um fator para: **RP_{max}**: p<0,001. Para **GC**: p<0,001.

4.4 Tensão de polimerização em aparato de *compliance* controlado

A tensão de polimerização (TP_{max}) foi determinada num aparato de *compliance* controlado, descrito anteriormente (SAKAGUCHI et al., 2004a). A montagem consiste de uma estrutura de aço no topo da qual uma abertura acomoda uma célula de carga circular, trespassada por um pistão de aço de 5 mm de diâmetro. A parte inferior da estrutura suporta uma placa de vidro circunferencial de 4,6 mm de espessura através da qual a fotoativação era realizada (Figura 4.6). As superfícies do pistão e da placa de vidro foram levemente asperizadas com lixa de granulação # 180 e receberam uma camada de agente silânico (Ceramic Primer, 3M ESPE, St. Paul, EUA). O compósito (150 mg) foi acomodado entre a placa de vidro e o pistão de aço, formando um espécime cilíndrico de 5 mm de diâmetro, dimensão definida pelo pistão de aço ($n=5$). A distância entre a placa e a superfície do pistão foi ajustada em 0,83 mm, o que resultava em uma amostra com fator de configuração cavitária igual a 3 e volume de $65,2 \text{ mm}^3$. Conforme o material polimerizava, a força de contração era registrada por um transdutor elétrico modelo 6100 (Vishay Measurement group Inc., Raleigh, EUA) com resolução de 10 leituras por segundo. Os valores de força foram subsequentemente convertidos para tensão nominal, dividindo-os pela secção transversal do espécime. A tensão máxima de polimerização (TP_{max}) e a taxa de desenvolvimento de tensão (RS_{max} , calculada como a primeira derivativa da curva tensão x tempo) foram registradas por 5 min.

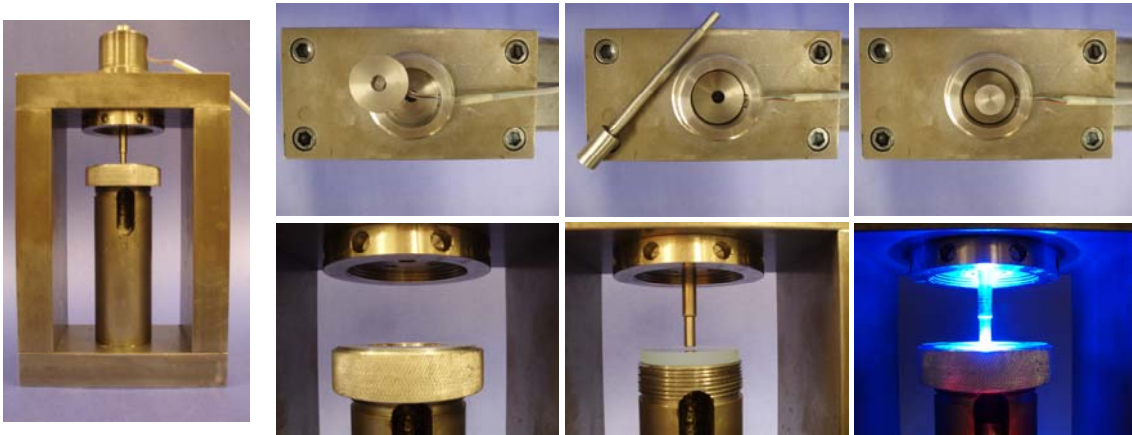


Figura 4.6: Aparato de *compliance* controlado usado no teste de tensão de polimerização. Nas figuras menores, a partir do alto à esquerda: célula de carga circular fora de posição; célula de carga em posição com bastão de aço no detalhe; bastão de aço trespassando a célula de carga; visão da região inferior do aparato com o suporte e com a placa de vidro em posição; fotoativação através da placa de vidro

4.5 Contração volumétrica

A contração volumétrica (CV) para cada condição experimental ($n=3$) foi determinada através de um dilatômetro de mercúrio (ADA Health Foundation, Gaithersburg, MD, USA). Amostras de compósito com 150 mg foram adaptadas em lâminas de vidro jateadas com óxido de alumínio ($150\ \mu\text{m}$) e recobertas com uma camada de agente silânico (Ceramic Primer, 3M ESPE, St. Paul, EUA). A lâmina de vidro foi fixada a uma coluna de vidro com 5 cm de altura, a qual foi preenchida com mercúrio e um transdutor (LVDT - linear variable differential transducer) foi colocado em contato com a superfície do mercúrio. O compósito foi fotoativado através da lâmina de vidro (Figura 4.7). As leituras do transdutor registradas por 60 min foram convertidas em contração volumétrica utilizando valores de massa e densidade, previamente fornecidos ao programa

do aparelho. O efeito da expansão térmica produzido pelo calor do fotoativador foi descontado do valor final de contração. Para isso, depois de 60 min de aquisição de dados, uma segunda irradiação de 30 s foi realizada e a contração volumétrica foi seguida por 30 min adicionais para observação do efeito térmico no material já polimerizado.

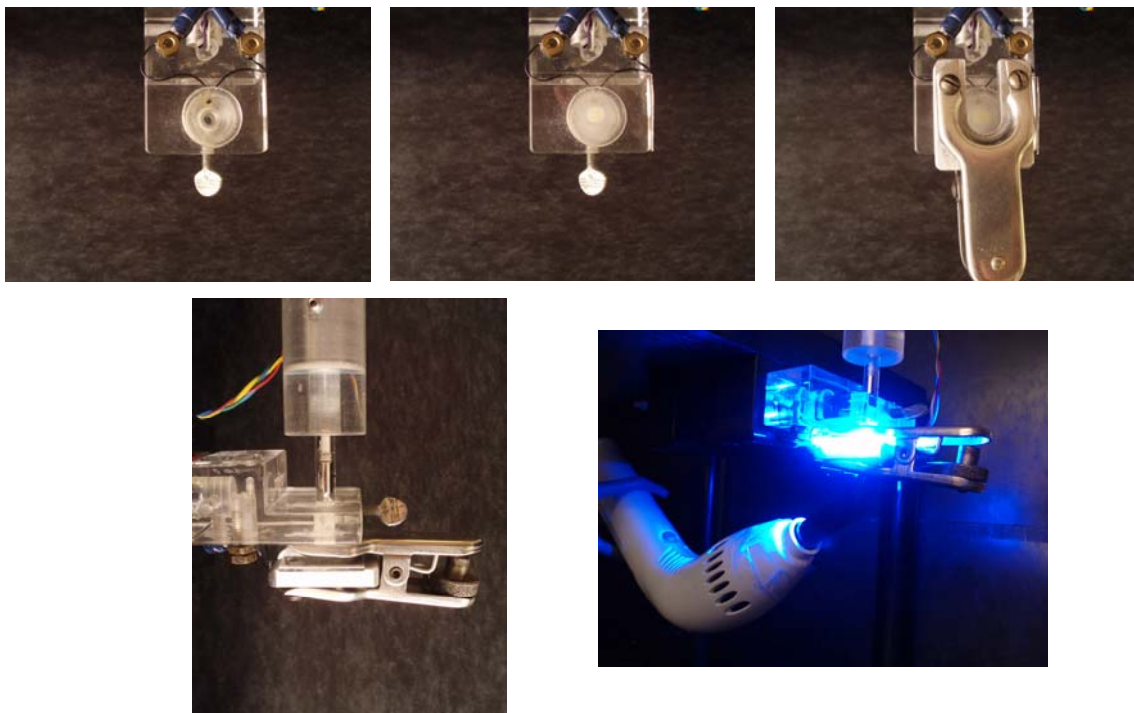


Figura 4.7: Montagem experimental para os testes de contração volumétrica com dilatômetro de mercúrio. A partir do alto à esquerda, câmara de mercúrio vazia, vista inferior; lâmina de vidro jateada e silanizada com o compósito em posição; garra fixadora da lâmina de vidro; câmara preenchida com mercúrio e sonda em posição; fotoativação através da lâmina de vidro

4.6 Grau de conversão (GC - espectroscopia FTIR)

GC após 24 h foi determinado através de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR - DS20/XAD, Analect Instruments, Irvine, CA, USA). Espécimes construídos em um molde de aço com 1 mm de altura e 5 mm de diâmetro foram fotoativados de acordo com os parâmetros de cada módulo de estudo e armazenados a seco, em temperatura ambiente e ao abrigo de luz. Fragmentos de aproximadamente 50x100 µm foram removidas da base dos espécimes com o auxílio de uma lâmina de bisturi e analisados em transmissão com resolução de 8 cm⁻¹. A intensidade de cada banda de absorção correspondente às duplas ligações carbônicas alifáticas (1637 cm⁻¹) e aromáticas (1608 cm⁻¹) foi medida. A razão entre a altura das bandas do material não-polimerizado e após a polimerização foram utilizadas para obtenção do GC em porcentagem, usando a seguinte equação:

$$DC = [1 - (poli / não - poli)] \times 100.$$

4.7 Grau de conversão e taxa de polimerização (calorimetria diferencial de varredura)

A reação de polimerização foi monitorada em tempo real através de calorimetria diferencial de varredura (differential scanning calorimetry - DSC). Dez miligramas de compósito (aproximadamente 0,5 mm de espessura) foram fotoativados em recipientes padronizados de alumínio na câmara do aparelho (DSC 7, Perkin-Elmer Inc., Wellesley, EUA) sob fluxo de gás nitrogênio a 25°C (n=5) com exposições que variaram de acordo com o módulo do estudo (Figura 4.8). A cinética de polimerização foi determinada registrando-se três termogramas. O primeiro pico representava a exotermia gerada pela polimerização do material somada ao calor gerado pela lâmpada fotoativadora. Os picos seguintes representavam o calor gerado pela lâmpada sobre o material polimerizado (Figura 4.9). Não foi observada diferença significativa na altura dos picos entre o segundo e o terceiro termogramas, então se assumiu que polimerização subsequente causada pelas exposições adicionais, se existente, seria desprezível comparada com aquela obtida durante a primeira exposição. A área abaixo do pico de fluxo de calor foi integrada e a energia isotérmica da reação foi obtida subtraindo-se a média de calor dos dois últimos picos da calorimetria do primeiro pico (EMAMI; SODERHOLM, 2005; VAIDYANATHAN et al., 1992). O grau de conversão (GC) em função do tempo foi calculado através da correlação entre o fluxo de calor (registrado com velocidade de aquisição de um dado por segundo) com a liberação teórica de energia térmica de um mol de duplas ligações carbônicas quebradas (55 kJ/

mol) (ODIAN, 2004). A taxa máxima de reação (RP_{max}) foi calculada como a primeira derivativa da curva de GC em função do tempo.

Devido à distância entre a amostra e a ponta do fotopolimerizador e à espessura da tampa da câmara do DSC, a irradiância máxima alcançada no DSC era mais baixa comparada com aquelas obtidas nos outros testes (vide Tabela 4.5).

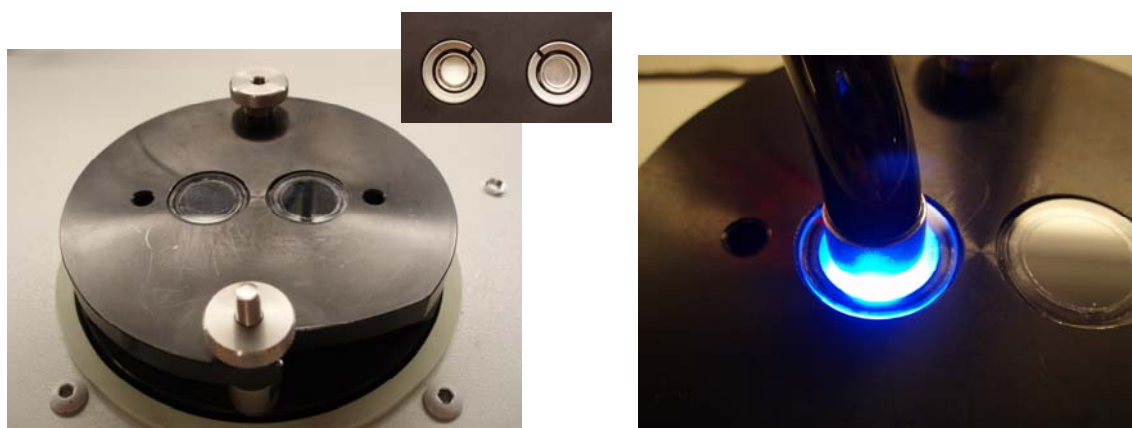


Figura 4.8: Montagem experimental para teste de grau de conversão em tempo real através do DSC. No detalhe, câmaras da amostra (esquerda) e de referência

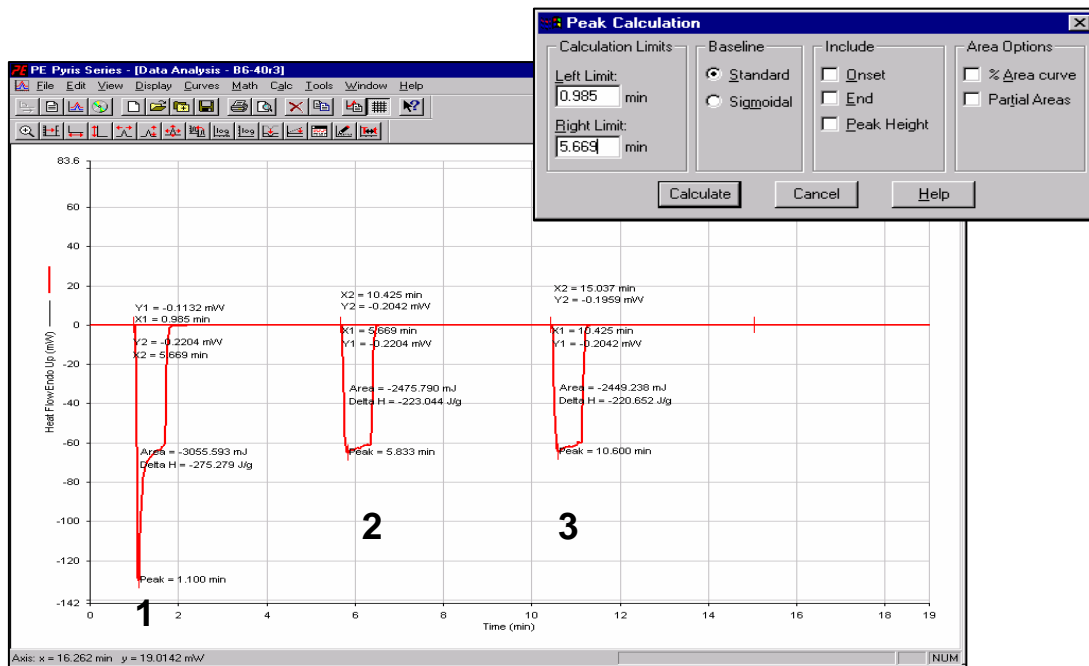


Figura 4.9: Exemplo de termogramas obtidos pelo programa Pyris durante a polimerização do compósito

4.8 Análise estatística

Os resultados foram submetidos à análise de variância de dois fatores e teste de Tukey para contraste entre as médias, com nível global de significância de 5%. Análises de regressão foram realizadas em alguns casos. Os resultados dos testes de homocedasticidade (Teste de Levene) e normalidade (Teste de Anderson-Darling) encontram-se no Anexo.

5 RESULTADOS

Em todos os módulos, obtivemos resultados de grau de conversão através do FTIR (seção 4.6) e DSC (seção 4.7). Os resultados de ambos os testes mostraram tendências semelhantes, diferindo apenas nos valores numéricos absolutos. Assim, foram incluídos nos resultados e discussão deste trabalho somente os dados obtidos através de FTIR, por se tratar de uma avaliação direta do número de duplas ligações carbônicas convertidas em polímero.

5.1 Módulo 1: Influência da concentração de fotoiniciadores e da formulação monomérica

Os resultados deste módulo estão descritos nas Tabelas 5.1 e 5.2. A interação entre os fatores “série de monômeros” e “concentração de fotoiniciadores” não foi significativa ($p > 0,05$) em nenhum dos experimentos, exceto para os resultados de RS_{max} . Por esta razão, as médias de cada grupo experimental são apresentadas em conjunto com as médias agrupadas de cada fator. Os gráficos da interação série de monômeros x concentração de fotoiniciadores para cada uma das variáveis são mostrados na Figura 5.4.

O GC determinado por FTIR (Tabela 5.1) variou com a concentração de fotoiniciadores e com a série de monômeros ($p < 0,001$ para ambos os fatores).

As concentrações “alta” e “intermediária” apresentaram GC semelhante, ambas estatisticamente superiores ao grupo com o menor conteúdo de CQ/amina. A série U apresentou GC superior à da série B. As curvas de RP_{max} em função do tempo aparecem na Figura 5.1. RP_{max} (Tabela 5.1) aumentou significativamente com a concentração de fotoiniciadores entre cada um dos níveis estudados ($p < 0,001$) e foi maior para a série U ($p < 0,05$).

A CV (Tabela 5.2) foi maior para a menor concentração de fotoiniciadores, estatisticamente diferente das outras duas. A série B apresentou maior CV ($p < 0,05$ para ambos os fatores).

A Figura 5.2 mostra a curva de tensão em função do tempo para os materiais testados nos primeiros 45 s. O grupo com alta concentração de CQ/amina apresentou valores de tensão máxima maiores do que os grupos de baixa concentração, enquanto que a concentração intermediária apresentou valores de tensão semelhantes aos dos outros dois ($p < 0,001$ - Tabela 5.2). As séries B e U apresentaram tensão equivalente ($p > 0,05$). RS_{max} aumentou com a concentração de catalisadores em ambas as séries de monômeros ($p < 0,001$). No entanto, na série B, RS_{max} aumentou em 100% entre o nível mais baixo de fotoiniciadores e o nível intermediário. Para a série U, este aumento foi de aproximadamente 50%. Foi observada uma forte correlação linear entre RP_{max} e RS_{max} (Figura 5.3; $r^2 = 0,928$). Foi observada correlação apenas fraca entre TP_{max}/RP_{max} e TP_{max}/RS_{max} ($r^2 = 0,4187$ e $r^2 = 0,5014$, respectivamente).

5.2 Módulo 2: Influência da concentração de fotoiniciadores e da formulação monomérica (GC semelhante em cada série).

Os resultados deste módulo estão descritos nas Tabelas 5.3 e 5.4. Não houve interação entre os fatores em nenhum dos experimentos ($p > 0,05$) e, desta forma, as médias agrupadas de cada fator são apresentadas além daquelas de cada grupo experimental. Os gráficos da interação série de monômeros x concentração de fotoiniciadores para cada uma das variáveis são mostrados na Figura 5.6.

O GC determinado por FTIR não foi influenciado pela concentração de catalisadores ($p > 0,05$ - Tabela 5.3). A série U apresentou maior grau de conversão comparado com a série B ($p < 0,001$). RP_{max} (Tabela 5.3) aumentou com a concentração de fotoiniciadores entre cada um dos níveis estudados e foi maior para a série U ($p < 0,001$ para ambos).

A CV (Tabela 5.4) foi maior para a concentração mais baixa de catalisadores, estatisticamente diferente das outras duas. A série B apresentou maiores valores de CV ($p < 0,001$ para ambos os fatores).

As curvas de TP_{max} em função do tempo são mostradas na Figura 5.5 para cada um dos materiais testados nos primeiros 45 s. TP_{max} (Tabela 5.4) não foi influenciada pela concentração de catalisadores ($p > 0,05$). A série B apresentou maior TP_{max} comparado com a série U ($p < 0,001$). RS_{max} aumentou com a concentração de fotoiniciadores e foi maior para a série U ($p < 0,001$).

Neste módulo, não foram incluídas as curvas de RP_{max} em função do tempo nem o gráfico de correlação entre RP_{max} e RS_{max} , uma vez que os

resultados foram, como esperado, bastante semelhantes aos observados no módulo 1.

5.3 Módulo 3: Influência da irradiância e da formulação monomérica

Os resultados deste módulo estão descritos nas Tabelas 5.5 e 5.6. Exceto para a RS_{max} , não houve interação entre os fatores irradiância e série de monômeros para nenhum dos testes ($p > 0,05$). Desta forma, o efeito da irradiância sobre GC, RP_{max} , TP_{max} e CV foi semelhante em ambas as formulações testadas. Assim, as médias agrupadas de cada fator são apresentadas juntamente com aquelas de cada grupo experimental. Os gráficos da interação série de monômeros x irradiância para cada uma das variáveis são mostrados na Figura 5.11.

GC (Tabela 5.5) variou significativamente apenas com a irradiância ($p < 0,001$), sendo que os grupos de alta irradiância apresentaram valores estatisticamente mais baixos comparados aos níveis de irradiância médio e baixo. RP_{max} (Tabela 5.5) aumentou com a irradiância e foi maior para a série U ($p < 0,001$ para ambos). As curvas de RP_{max} em função do tempo aparecem na Figura 5.7.

A CV (Tabela 5.6) não foi influenciada pela irradiância ($p = 0,442$). A série B apresentou valores de contração estatisticamente maiores que a série U ($p < 0,001$).

As curvas de tensão em função do tempo estão na Figura 5.8. TP_{max} (Tabela 5.6) foi influenciada tanto pela série de monômeros como pela irradiância ($p < 0,001$ para ambos). Os grupos de alta irradiância apresentaram TP_{max} superior em relação aos de baixa irradiância. O nível intermediário apresentou TP_{max} semelhante a ambos ($p < 0,001$). A série B apresentou valores de TP_{max} maiores do que os da série U. Para RS_{max} , houve interação significativa entre os fatores ($p < 0,001$). Enquanto não foi observada diferença entre os níveis de irradiância para a série B, RS_{max} aumentou com a irradiância para a série U. Foi observada correlação linear entre RP_{max} e RS_{max} (Figura 5.9; $r^2 = 0,645$). Foi observada correlação linear inversa entre a TP_{max} e as taxas de polimerização e de desenvolvimento de tensão ($r^2 = 0,746$ e $r^2 = 0,518$, respectivamente, Figura 5.10).

Tabela 5.1: Médias e desvios-padrão para grau de conversão (%) e taxa máxima de reação (%.sec⁻¹). Os resultados para todos os testes foram submetidos a ANOVA de dois fatores e teste de Tukey (p<0,05). Valores seguidos da mesma letra no mesmo teste são equivalentes

| Concentração de fotoiniciadores | GC FTIR (%) | | RP _{max} (%.sec ⁻¹) | | Médias agrupadas | |
|---------------------------------|---------------|---------------|------------------------------------------|--------------|------------------|------------------------------------------|
| | Série B | Série U | Série B | Série U | GC FTIR (%) | RP _{max} (%.sec ⁻¹) |
| <i>Alta (H)</i> | 67,0 (0,9) ab | 72,1 (0,7) a | 6,2 (0,4) bc | 7,8 (0,7) a | 69,5 (2,9) a | 7,0 (1,0) a |
| <i>Intermediária (M)</i> | 62,4 (3,4) bc | 70,8 (1,0) a | 5,3 (0,2) d | 6,9 (0,2) b | 66,6 (5,1) a | 6,1 (0,8) b |
| <i>Baixa (L)</i> | 60,6 (3,6) c | 61,4 (2,5) bc | 3,6 (0,2) e | 5,5 (0,5) cd | 61,0 (2,8) b | 4,6 (1,1) c |
| <i>Médias agrupadas</i> | 63,3 (3,8) b | 68,1 (5,3) a | 5,1 (1,1) b | 6,8 (1,1) a | | |

ANOVA de dois fatores para **GC FTIR**: catalisador: p<0,001; série de monômeros: p<0,001; interação: p=0,050. Para **RP_{max}**: catalisador: p<0,001; série de monômeros: p<0,001; interação: p=0,606.

Tabela 5.2: Médias e desvios-padrão para tensão máxima de polimerização (TP_{max} , MPa), taxa máxima de desenvolvimento de tensão ($\%.sec^{-1}$) e contração volumétrica (%). Os resultados de todos os testes foram submetidos a ANOVA de dois fatores e teste de Tukey ($p < 0,05$). Valores seguidos da mesma letra no mesmo teste são equivalentes

| Concentração de fotoiniciadores | TP_{max} (MPa) | | RS_{max} ($\%.sec^{-1}$) | | CV | | Médias agrupadas | | |
|---------------------------------|------------------|--------------|------------------------------|-------------|-------------|-------------|------------------|------------------------------|-------------|
| | Série B | Série U | Série B | Série U | Série B | Série U | TP_{max} (MPa) | RS_{max} ($\%.sec^{-1}$) | CV |
| Alta (H) | 5,4 (0,6) a | 5,5 (0,4) a | 1,2 (0,2) b | 2,3 (0,1) a | 3,1 (0,1) a | 2,3 (0,1) b | 5,4 (0,5) a | 1,7 (0,6) a | 2,7 (0,5) b |
| Intermediária (M) | 5,1 (0,5) a | 4,9 (0,3) ab | 0,9 (0,1) c | 1,5 (0,2) b | 3,2 (0,2) a | 2,4 (0,2) b | 5,0 (0,4) ab | 1,2 (0,3) b | 2,8 (0,5) b |
| Baixa (L) | 4,2 (0,5) b | 4,9 (0,2) ab | 0,4 (0,04) d | 1,0 (0,1) c | 3,3 (0,1) a | 2,6 (0,2) b | 4,5 (0,5) b | 0,7 (0,3) c | 2,9 (0,4) a |
| Médias agrupadas | 4,9 (0,7) a | 5,1 (0,4) a | 0,8 (0,4) b | 1,6 (0,6) a | 3,2 (0,2) a | 2,4 (0,2) b | | | |

ANOVA de dois fatores para TP_{max} : catalisador: $p < 0,001$; série de monômeros: $p = 0,284$; interação: $p = 0,052$. ANOVA para RS_{max} : catalisador: $p < 0,001$; série de monômeros: $p < 0,001$; interação: $p < 0,001$. ANOVA para CV: catalisador: $p = 0,028$; série de monômeros: $p < 0,001$; interação: $p = 0,662$.

Tabela 5.3: Médias e desvios-padrão para grau de conversão (%) e taxa máxima de reação (%.sec⁻¹). Os resultados para todos os testes foram submetidos a ANOVA de dois fatores e teste de Tukey (p<0,05). Valores seguidos da mesma letra no mesmo teste são equivalentes

| Concentração de fotoiniciadores | GC FTIR (%) | | RP _{max} (%.sec ⁻¹) | | Média agrupada | |
|---------------------------------|----------------|---------------|------------------------------------------|--------------|----------------|------------------------------------------|
| | Série B | Série U | Série B | Série U | GC FTIR (%) | RP _{max} (%.sec ⁻¹) |
| <i>Alta (H)</i> | 58,2 (2,1) c | 68,1 (3,3) a | 6,2 (1,1) ab | 7,4 (1,0) a | 63,1 (6,0) a | 6,8 (1,1) a |
| <i>Intermediária (M)</i> | 62,2 (2,6) abc | 67,3 (0,7) ab | 4,9 (0,2) cd | 6,4 (0,7) ab | 64,7 (3,2) a | 5,7 (0,9) b |
| <i>Baixa (L)</i> | 61,7 (1,1) bc | 65,0 (1,9) ab | 3,8 (0,6) d | 5,5 (0,6) bc | 63,3 (2,3) a | 4,7 (1,0) c |
| <i>Média agrupada</i> | 60,7 (2,6) b | 66,8 (2,4) a | 5,0 (1,2) b | 6,4 (1,1) a | | |

ANOVA de dois fatores para **GC FTIR**: catalisadores: p=0,388; série de monômeros: p<0,001; interação: p=0,053. ANOVA de dois fatores para **RP_{max}**: catalisadores: p<0,001; série de monômeros: p<0,001; interação: p=0,728.

Tabela 5.4: Médias e desvios-padrão para tensão máxima de polimerização (TP_{max} , MPa), taxa máxima de desenvolvimento de tensão ($\%.sec^{-1}$) e contração volumétrica (%). Os resultados de todos os testes foram submetidos a ANOVA de dois fatores e teste de Tukey ($p < 0,05$). Valores seguidos da mesma letra no mesmo teste são equivalentes

| Concentração de fotoiniciadores | TP_{max} (MPa) | | RS_{max} ($\%.sec^{-1}$) | | CV | | Médias agrupadas | | |
|---------------------------------|------------------|--------------|------------------------------|-------------|-------------|-------------|------------------|------------------------------|-------------|
| | Série B | Série U | Série B | Série U | Série B | Série U | TP_{max} (MPa) | RS_{max} ($\%.sec^{-1}$) | CV |
| Alta (H) | 5,2 (0,3) a | 4,7 (0,5) ab | 1,1 (0,1) b | 1,5 (0,2) a | 2,9 (0,1) b | 2,3 (0,1) c | 5,0 (0,4) a | 1,3 (0,3) a | 2,6 (0,4) b |
| Intermediária (M) | 5,0 (0,2) ab | 4,9 (0,3) ab | 0,8 (0,1) c | 1,3 (0,1) b | 3,0 (0,1) b | 2,2 (0,1) c | 4,9 (0,3) a | 1,0 (0,3) b | 2,6 (0,4) b |
| Baixa (L) | 4,9 (0,5) ab | 4,5 (0,3) b | 0,4 (0,1) d | 0,7 (0,1) c | 3,4 (0,3) a | 2,4 (0,1) c | 4,7 (0,4) a | 0,6 (0,2) c | 2,9 (0,6) a |
| Médias agrupadas | 5,0 (0,4) a | 4,7 (0,4) b | 0,8 (0,3) b | 1,2 (0,4) a | 3,1 (0,3) a | 2,3 (0,1) b | | | |

ANOVA de dois fatores para TP_{max} : catalisadores: $p=0,119$; série de monômeros: $p < 0,001$; interação: $p=0,437$. ANOVA de dois fatores para RS_{max} : catalisadores: $p < 0,001$; série de monômeros: $p < 0,001$; interação: $p=0,424$. ANOVA de dois fatores para CV: catalisadores: $p < 0,001$; série de monômeros: $p < 0,001$; interação: $p=0,074$.

Tabela 5.5: Médias e desvios-padrão para grau de conversão (%) e taxa máxima de reação (%.sec⁻¹). Os resultados para todos os testes foram submetidos a ANOVA de dois fatores e teste de Tukey (p<0,05). Valores seguidos da mesma letra no mesmo teste são equivalentes

| Nível de irradiância | GC at 24h (%) | | RP _{max} (%.sec ⁻¹) | | Médias agrupadas | |
|--------------------------|---------------|--------------|------------------------------------------|--------------|------------------|---------------------------|
| | Série B | Série U | Série B | Série U | GC (%) | RP _{max} (%/sec) |
| <i>Alta (H)</i> | 60,2 (5,1) a | 60,7 (4,0) a | 7,0 (0,3) b | 8,4 (0,9) a | 60,4 (4,3) b | 7,7 (1,0) a |
| <i>Intermediária (M)</i> | 67,6 (3,6) a | 65,9 (5,7) a | 5,8 (0,6) c | 6,5 (0,2) bc | 66,7 (4,6) a | 6,2 (0,6) b |
| <i>Baixa (L)</i> | 68,0 (4,0) a | 68,0 (3,0) a | 4,6 (0,4) d | 5,8 (0,8) c | 68,0 (3,3) a | 5,2 (0,9) c |
| <i>Médias agrupadas</i> | 65,2 (5,4) a | 64,8 (5,1) a | 5,8 (1,1) b | 6,9 (1,3) a | | |

ANOVA de dois fatores para **DC**: irradiância: p<0,001; série de monômeros: p=0,793; interação: p=0,848. ANOVA de dois fatores para **RP_{max}**: irradiância: p<0,001; série de monômeros: p<0,001; interação: p=0,366.

Tabela 5.6: Médias e desvios-padrão para tensão máxima de polimerização (TP_{max} , MPa), taxa máxima de desenvolvimento de tensão ($\%.sec^{-1}$) e contração volumétrica (%). Os resultados de todos os testes foram submetidos a ANOVA de dois fatores e teste de Tukey ($p < 0,05$). Valores seguidos da mesma letra no mesmo teste são equivalentes

| Nível de irradiância | TP_{max} (MPa) | | RS_{max} ($\%.sec^{-1}$) | | CV | | Médias agrupadas | | |
|----------------------|------------------|--------------|------------------------------|-------------|--------------|-------------|------------------|------------------------------|-------------|
| | Série B | Série U | Série B | Série U | Série B | Série U | TP_{max} (MPa) | RS_{max} ($\%.sec^{-1}$) | CV |
| Alta (H) | 4,5 (0,3) bc | 4,3 (0,3) c | 0,9 (0,1) cd | 1,7 (0,2) a | 4,0 (0,1) ab | 3,8 (0,0) b | 4,4 (0,3) b | 1,3 (0,4) a | 3,9 (0,1) a |
| Intermediária (M) | 4,9 (0,6) ab | 4,5 (0,3) bc | 0,9 (0,1) cd | 1,4 (0,2) b | 4,0 (0,1) ab | 3,7 (0,2) b | 4,7 (0,4) ab | 1,2 (0,3) a | 3,9 (0,1) a |
| Baixa (L) | 5,2 (0,3) a | 4,5 (0,4) bc | 0,8 (0,1) d | 1,0 (0,1) c | 4,1 (0,2) a | 3,8 (0,1) b | 4,9 (0,5) a | 0,9 (0,2) b | 3,9 (0,2) a |
| Médias agrupadas | 4,9 (0,4) a | 4,4 (0,4) b | 0,8 (0,1) b | 1,4 (0,3) a | 4,0 (0,1) a | 3,8 (0,1) b | | | |

ANOVA de dois fatores para TP_{max} : irradiância: $p < 0,001$; série de monômeros: $p < 0,001$; interação: $p = 0,114$. ANOVA de dois fatores para RS_{max} : irradiância: $p < 0,001$; série de monômeros: $p < 0,001$; interação: $p < 0,001$. ANOVA de dois fatores para CV: irradiância: $p < 0,442$; série de monômeros: $p < 0,001$; interação: $p = 0,513$.

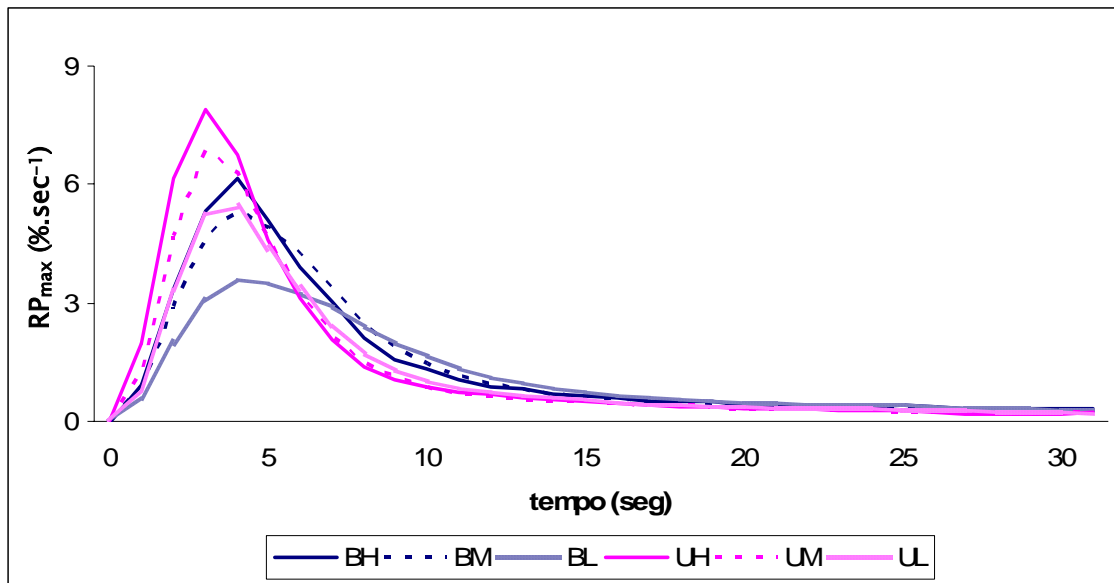


Figura 5.1: Taxa de conversão (RP_{max}) em função do tempo para os seis compósitos experimentais nas condições do *módulo 1*

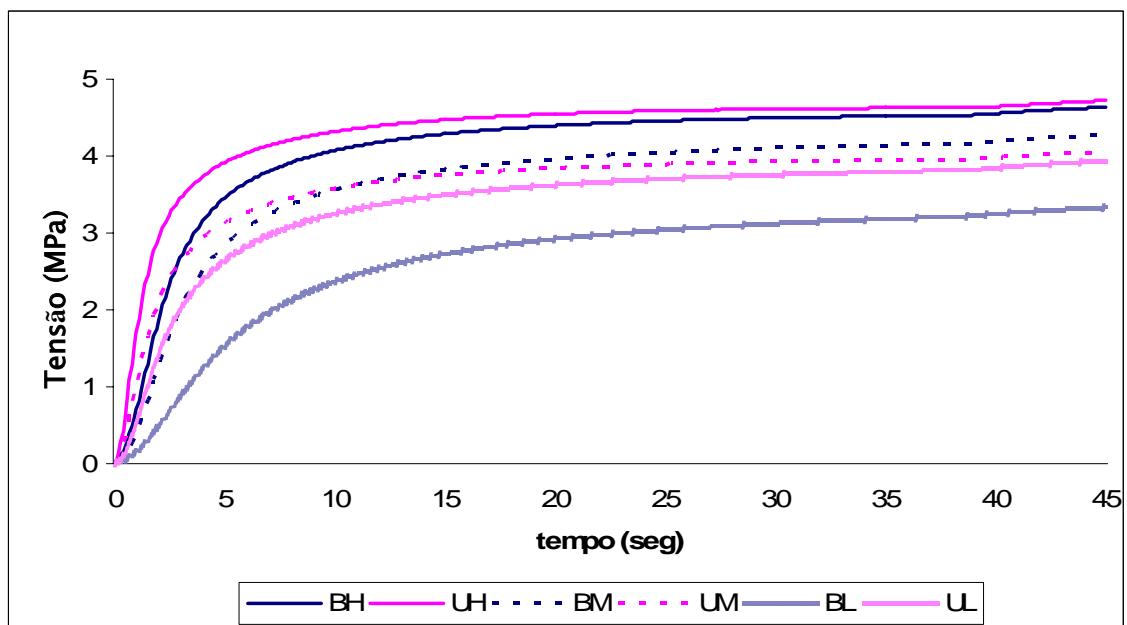


Figura 5.2: Curvas de desenvolvimento da tensão de polimerização em função do tempo para os seis compósitos experimentais nas condições do *módulo 1*

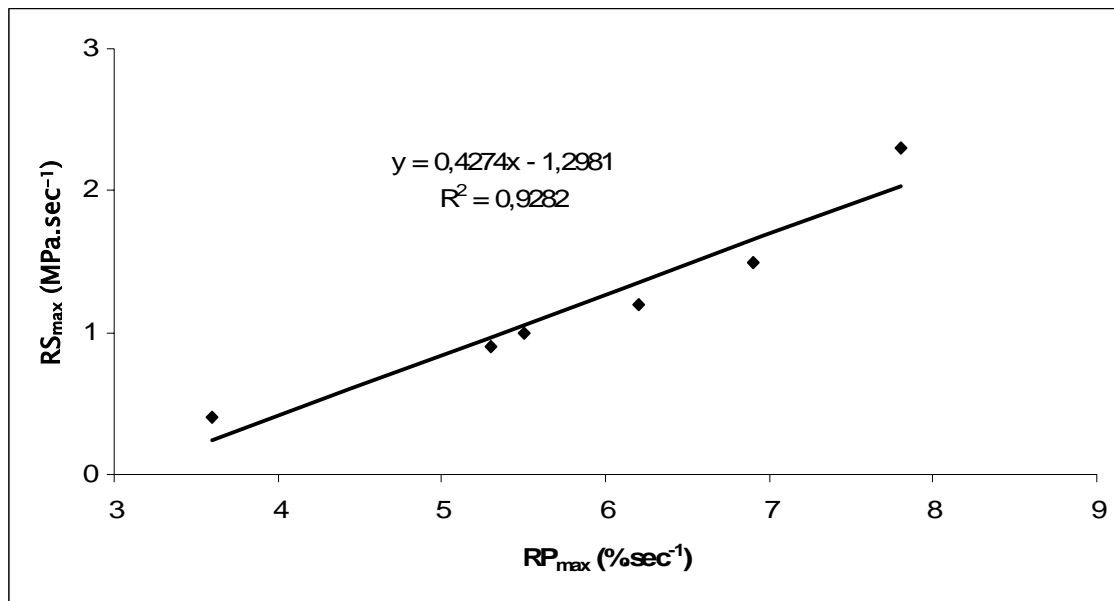


Figura 5.3: Análise de regressão entre as taxas máximas de reação (RP_{max}) e de desenvolvimento de tensão (RS_{max}) para os dados do *módulo 1*

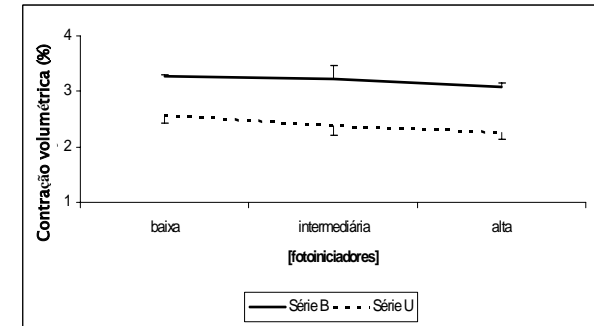
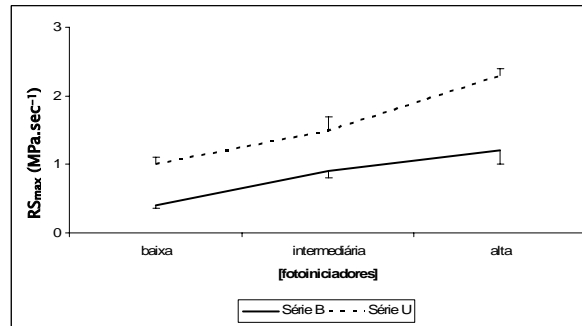
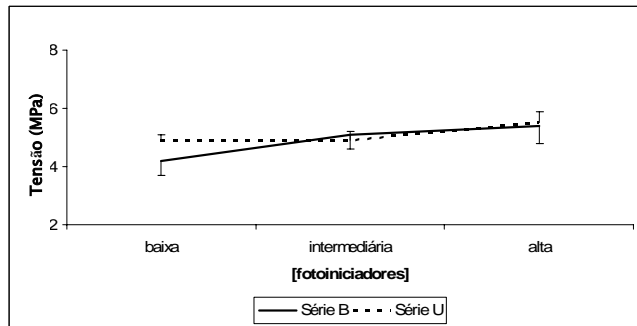
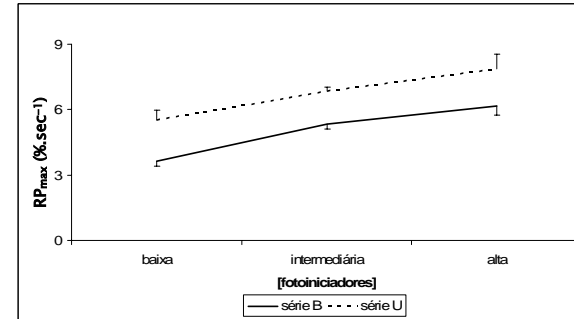
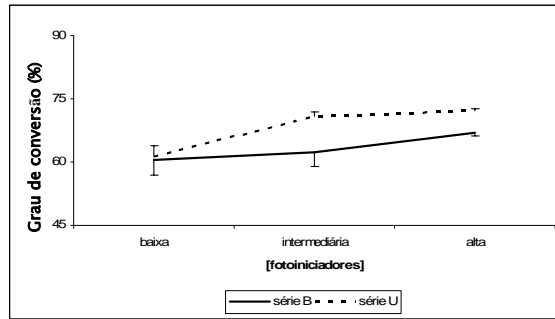


Figura 5.4: Gráficos da interação série de monômeros x nível de fotoiniciadores para todos os testes do *módulo 1*

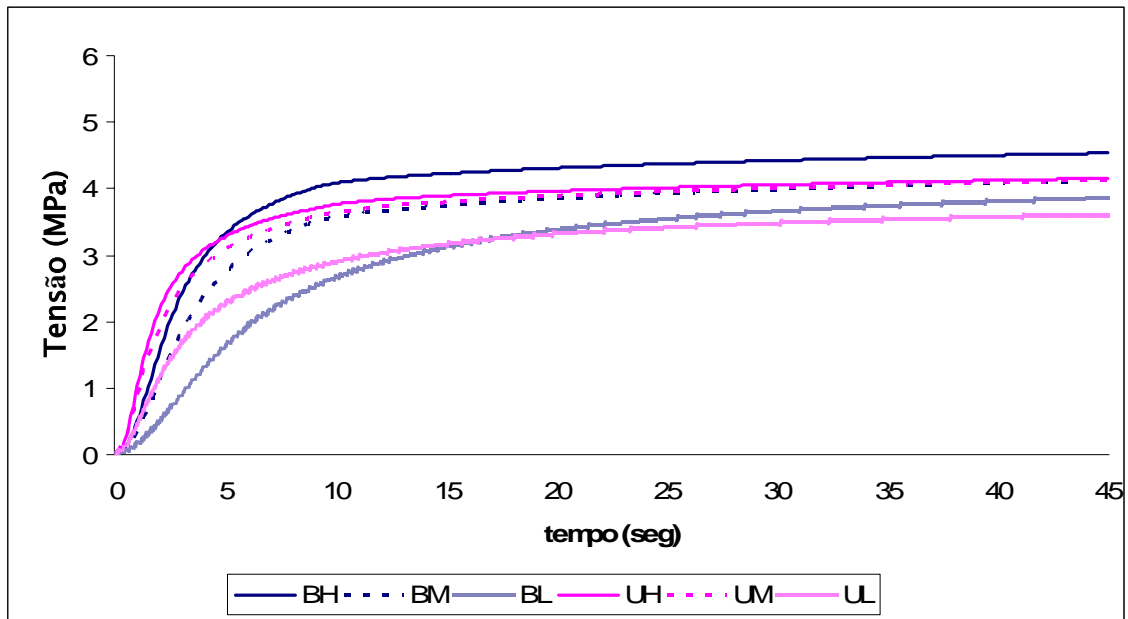


Figura 5.5: Tensão de polimerização em função do tempo para os seis compósitos experimentais nas condições do *módulo 2*

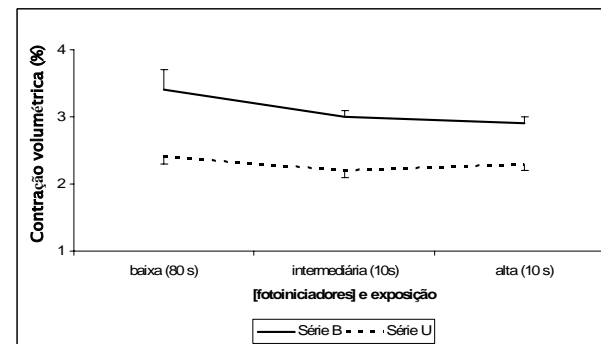
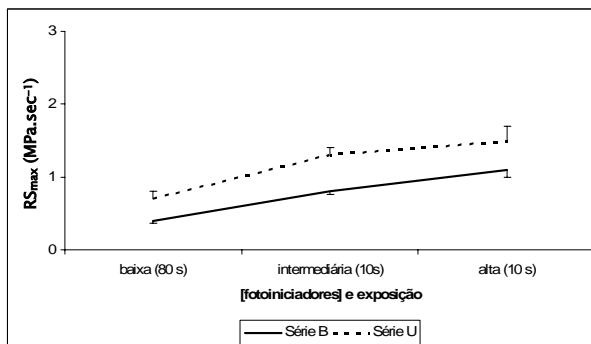
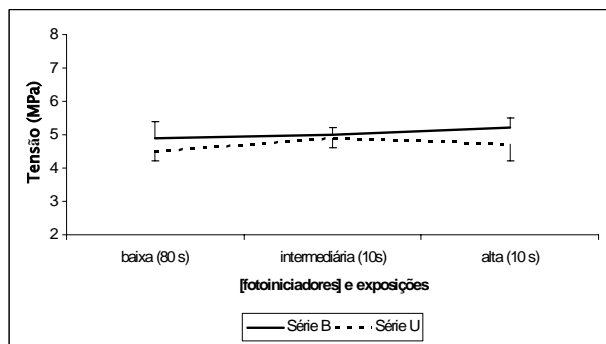
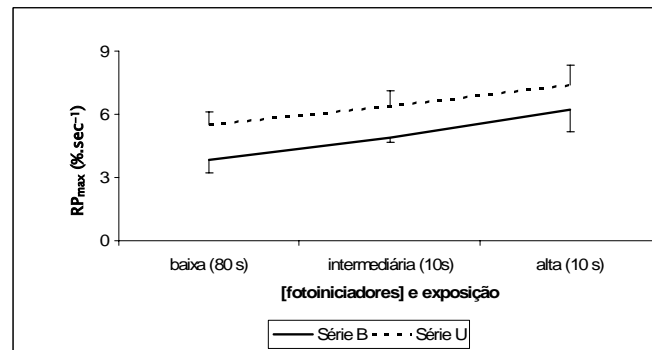
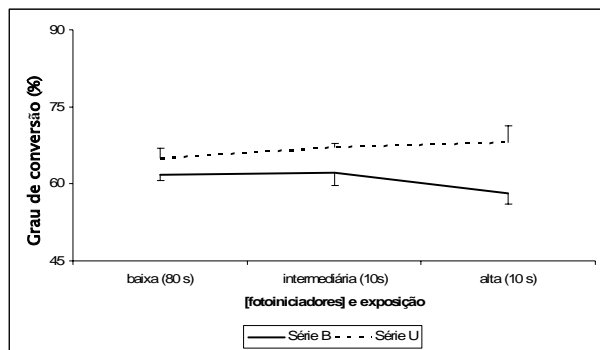


Figura 5.6: Gráficos da interação série de monômeros x nível de fotoiniciadores para todos os testes do *módulo 2*

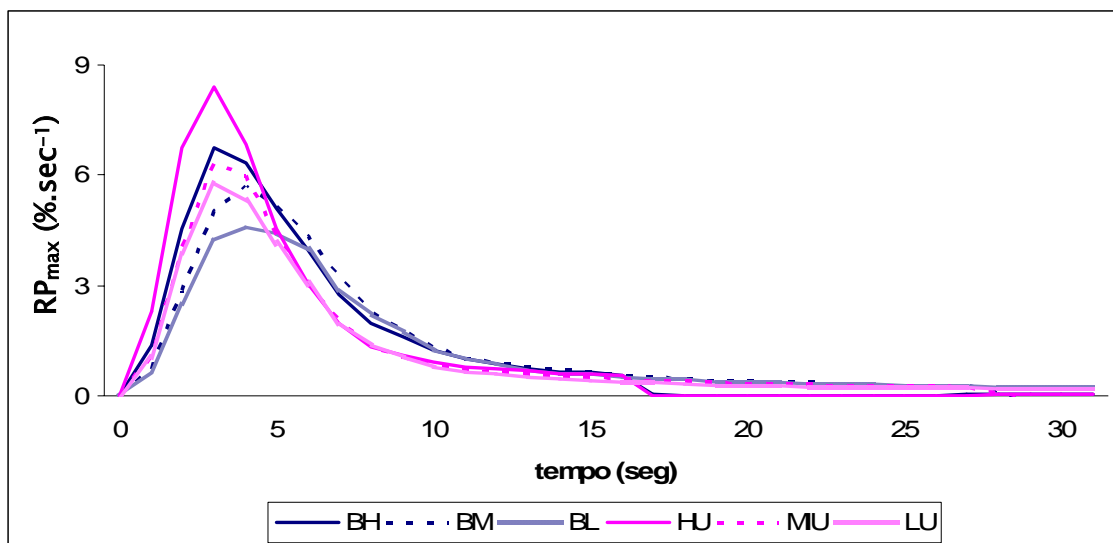


Figura 5.7: Taxa de conversão (RP_{max}) em função do tempo para os seis compósitos experimentais nas condições do *módulo 3*

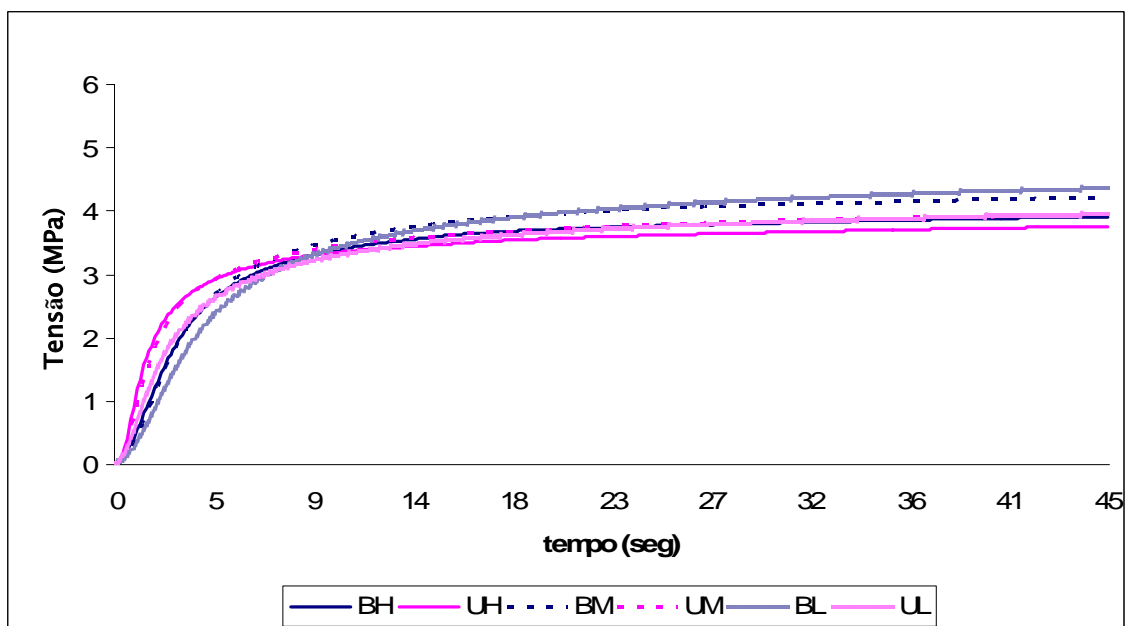


Figura 5.8: Curva de desenvolvimento da tensão de polimerização em função do tempo para os seis compósitos experimentais nas condições do *módulo 3*

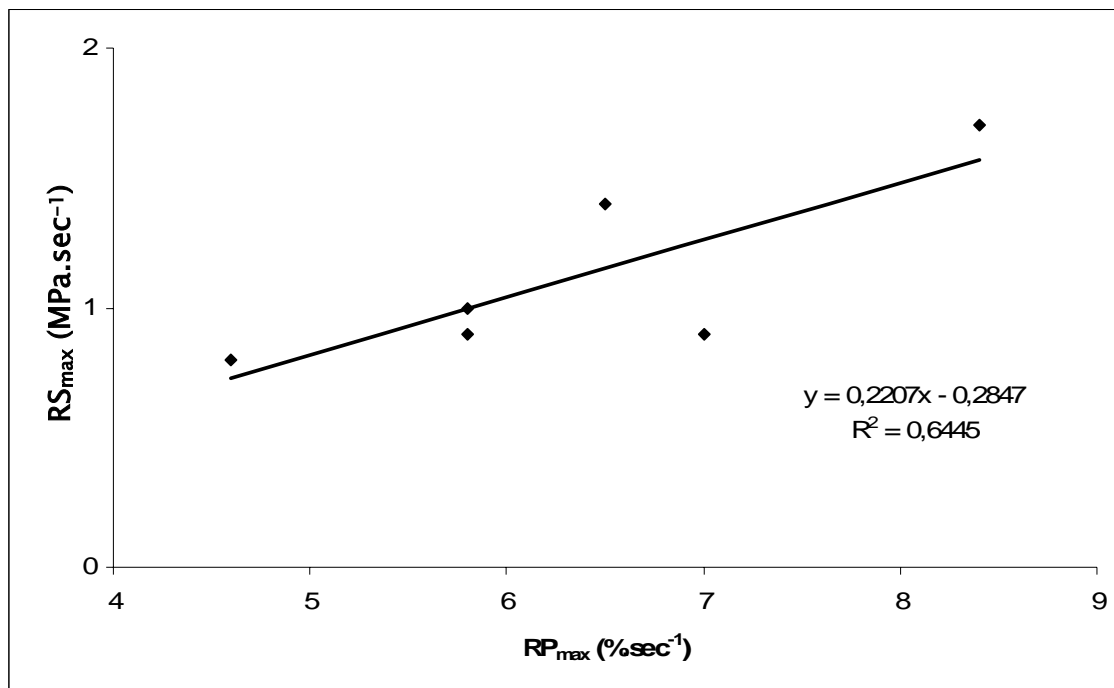


Figura 5.9: Análise de regressão entre e as taxas máximas de reação (RP_{max}) e de desenvolvimento de tensão (RS_{max}) para os dados do *módulo 3*

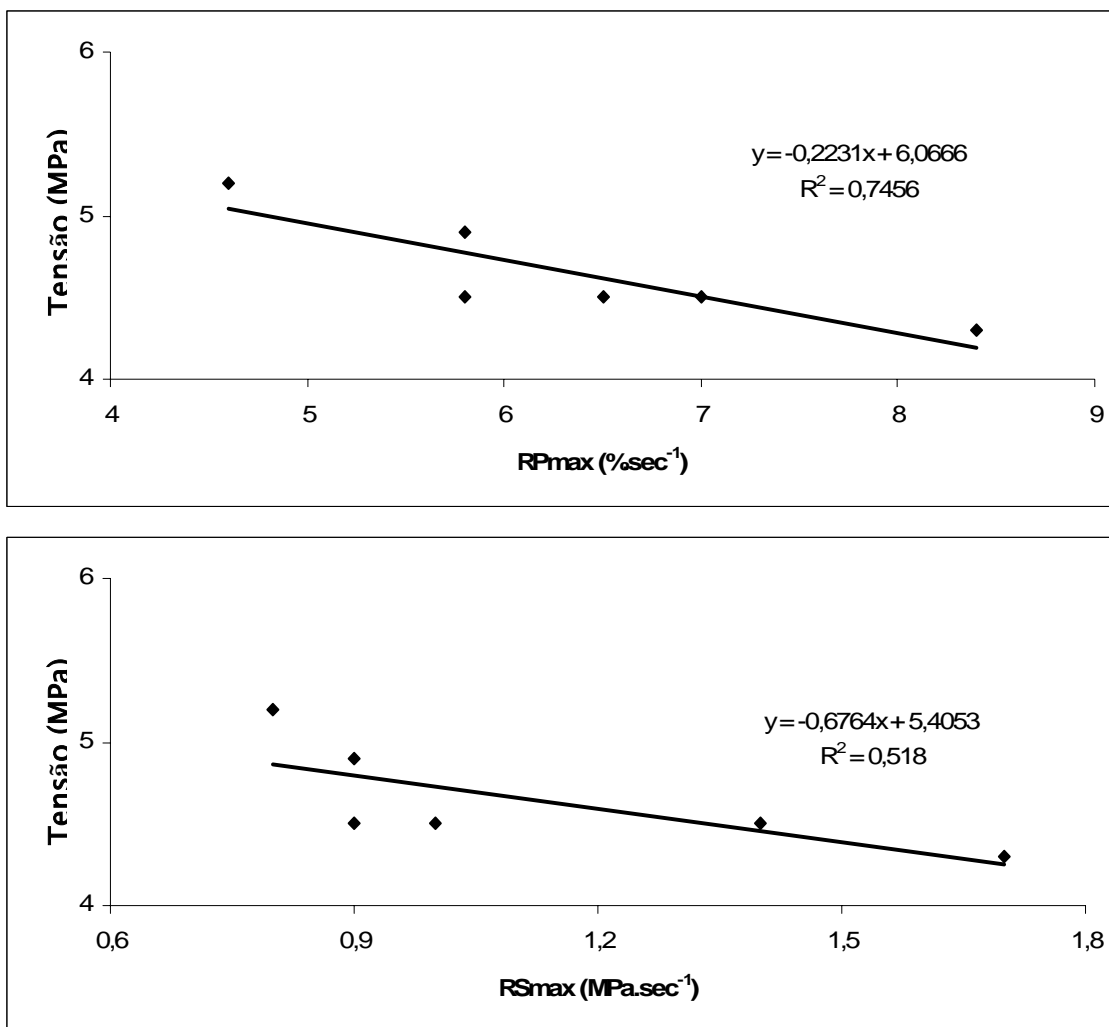


Figura 5.10: Análise de regressão entre a tensão e as taxas máximas de reação (RP_{max}) e de desenvolvimento de tensão (RS_{max}) para os dados do *módulo 3*

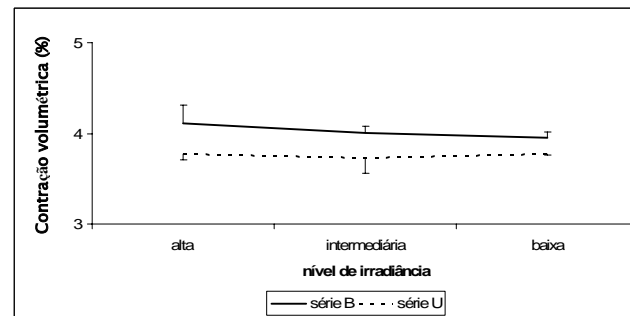
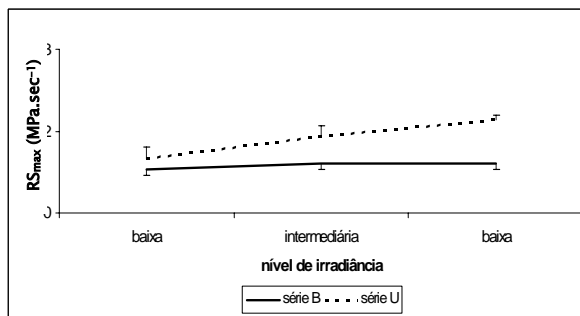
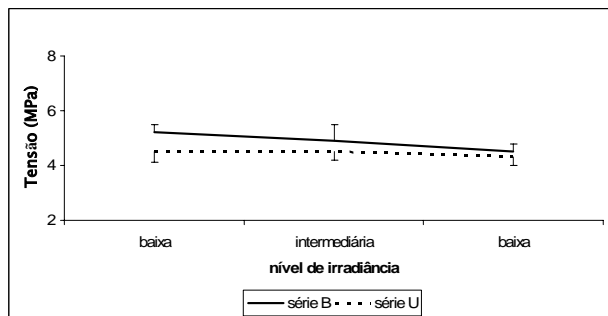
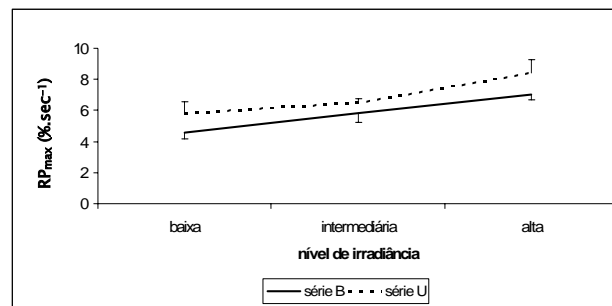
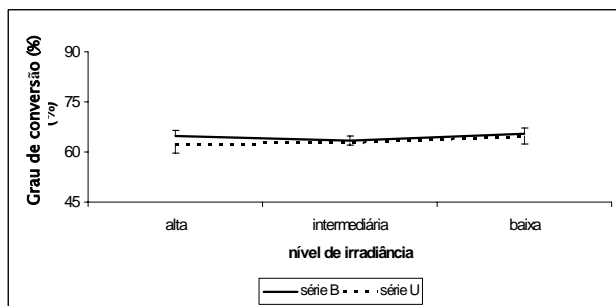


Figura 5.11: Gráficos da interação série de monômeros x nível de fotoiniciadores para todos os testes do *módulo 3*

6 DISCUSSÃO

A interação entre grau de conversão, contração volumétrica e rigidez, em conjunto com a taxa de polimerização, são responsáveis pelas diferenças encontradas nos valores de tensão entre os diversos materiais (MUSANJE; DARVELL, 2003; SAKAGUCHI et al., 2002; SAKAGUCHI; WILTBANK; MURCHISON, 2004a, 2004b). Ainda que a influência de cada um desses fatores no desenvolvimento da tensão tenha sido bem documentada (BRAGA; CONDON; FERRACANE, 2002; CONDON; FERRACANE, 2000, 1998), avaliar sua contribuição relativa é bastante difícil, uma vez que as propriedades e características da polimerização variam com a composição do material (sistema de monômeros, conteúdo de carga, tipo e concentração dos fotoiniciadores, etc.) (FEILZER; DAUVILLIER, 2003).

Neste estudo, diferentes módulos foram delineados com objetivos específicos. No módulo 1, a composição dos materiais em relação ao conteúdo de fotoiniciadores foi definida de modo a tornar possível verificar a influência de GC, RP_{max} e CV sobre a tensão; no módulo 2, a dose aplicada na fotoativação destes materiais foi ajustada de modo que o GC alcançado nos três níveis de fotoiniciadores fosse semelhante com o objetivo de eliminar a influência deste fator no desenvolvimento das tensões; no módulo 3, variações em RP_{max} foram obtidas às custas de diferenças na irradiância empregada. A discussão dos resultados de cada um dos módulos é apresentada a seguir.

6.1 Módulos 1 e 2: Efeito da concentração de fotoiniciadores e do conteúdo monomérico (com dose de energia fixa ou ajustada para GC)

Nos módulos 1 e 2, a irradiância empregada na fotoativação foi mantida constante, uma vez que esta é capaz de influenciar a taxa da reação (LOVELL et al., 2003; WATTS, 2005). Especificamente para o módulo 2, um estudo preliminar foi realizado para ajustar a dose de energia de modo que todos os níveis de fotoiniciadores atingissem o mesmo GC, objetivando-se suprimir a influência desta variável sobre a tensão de polimerização.

Quando a mesma dose de energia foi empregada (módulo 1), GC aumentou com a concentração de fotoiniciadores entre os níveis baixo e intermediário, o que está de acordo com dados publicados que mostram maior conversão das duplas ligações carbônicas com incrementos sistemáticos na concentração de amina/CQ (YOSHIDA; GREENER, 1994). Usando FTIR, estes autores observaram um limite ao redor de 2 mol% de fotoiniciadores (com no mínimo 0,25 mol% de amina) acima do qual não havia benefício adicional para a conversão de uma resina experimental. A mesma tendência foi observada no presente estudo. GC não mostrou alteração significativa entre os grupos de concentração alta e intermediária de fotoiniciadores, apesar de o primeiro apresentar o dobro da concentração total de amina/CQ (5,2 e 2,6 mol%, respectivamente).

Para uma dose de energia específica, concentrações mais altas de fotoiniciadores aumentam a probabilidade de ativação de centros de iniciação

de polimerização (CHEN; FERRACANE; PRAHL, 2006). Alguns autores relataram aumentos na RP_{max} empregando níveis crescentes de fotoiniciadores até 3% em peso, acima do que RP_{max} manteve-se estável (JAKUBIAK et al., 2001). Em sistemas de amina/CQ, quando os fótons absorvidos pela CQ a levam ao estado excitado e esta, por sua vez, abstrai um próton da amina terciária, cria-se um radical livre capaz de iniciar a polimerização (JAKUBIAK et al., 2003). Uma vez que a polimerização é ativada, a reação passa por uma fase de autoaceleração com altas taxas de propagação, com consequente crescimento das cadeias poliméricas. Conforme a reação progride, a formação da rede reduz a mobilidade desses macrorradicais e a propagação se torna controlada pela capacidade de difusão das moléculas (a partir de um estágio da reação conhecido como “ponto gel”). A polimerização entra então em uma fase de desaceleração, e o material adquire características vítreas (LOVELL et al., 1999). Um maior número de centros de iniciação aumenta o potencial para conversão monomérica antes que a reação passe a ser limitada pela difusão, e isso se reflete em maiores DC e RP_{max} . De fato, no presente estudo RP_{max} aumentou significativamente entre todos os níveis de fotoiniciadores. Os valores de RP_{max} registrados para os grupos de concentração alta e intermediária foram, respectivamente, 35 e 25% maiores comparados ao grupo de baixa concentração. Porém, o mesmo não foi observado para os valores de GC, que foram semelhantes para as concentrações alta e intermediária. Isto sugere que o efeito da concentração de fotoiniciadores na cinética de reação foi predominante nos estágios iniciais da polimerização e que o maior GC observado para o grupo de alta concentração de fotoiniciadores pode ser devido a maior conversão alcançada antes da vitrificação.

Quando as doses de energia foram ajustadas (módulo 2), o grupo de baixa concentração requereu dose de energia oito vezes maior em comparação com os outros dois níveis (ambos expostos por 10 s) para alcançar o mesmo GC. Como esperado, RP_{max} manteve a correlação positiva com a concentração de fotoiniciadores. Neste caso, um aumento de duas vezes na concentração de CQ/amina resultou em RP_{max} 14 e 22% mais altos entre níveis adjacentes, para a série U e B, respectivamente. O pico de aceleração da reação (Figura 5.1), RP_{max} , em ambos os módulos ocorreu aproximadamente 4 s após o início da fotoativação e, portanto, antes do período de exposição de 10 s, o mais curto entre os utilizados. Como a canforoquinona no estado *triplet* tem meia-vida estimada em apenas 0,05 milissegundos (RAVVE, 2006; WATTS, 2005), a exposição mais longa permitiria maior oportunidade para que o fotoiniciador fosse re-excitado e interagisse com outro doador de prótons. Essa hipótese foi testada nos grupos de baixa concentração de fotoiniciadores, onde a maior exposição parece ter compensado a menor quantidade de moléculas fotossensíveis, o que levou este grupo a atingir o mesmo GC que os grupos com maior concentração de fotoiniciadores e expostos por apenas 10 segundos. No entanto, há evidências de que polímeros formados com taxas mais lentas tendem a produzir graus de conversão mais baixos (LU; STANSBURY; BOWMAN, 2005) e menor densidade de ligações cruzadas (ASMUSSEN; PEUTZFELDT, 2001). Por outro lado, GC seria mais beneficiado pela polimerização residual que ocorre após o término do período de irradiação. Para os níveis alto e intermediário de CQ/amina, é provável que a reação tenha sido limitada pelo aumento mais precoce da viscosidade do meio e, assim, a conversão não progrediu tão significativamente depois que a

fotoativação foi interrompida (DICKENS et al., 2003; FLOYD; DICKENS, 2006). Todos esses fatores em conjunto podem ser usados para explicar porque todos os níveis de catalisadores alcançaram o mesmo GC.

Em ambos os módulos, a série U apresentou GC e RP_{max} maiores comparado à série B. A presença do UDMA permitiria valores de conversão maiores devido à flexibilidade de sua estrutura e à reações de transferência de cadeia através do grupo imino (SIDERIDOU; TSERKI; PAPANASTASIOU, 2002). Também foi demonstrado que devido à estrutura e viscosidade deste monômero, sistemas contendo UDMA atingem a reatividade ideal com a adição de quantidades relativamente pequenas de TEGDMA, enquanto que para os sistemas com Bis-GMA proporções próximas da equimolar são necessárias para que a reatividade seja alta (DICKENS et al., 2003). Além disso, foi relatado que misturas de UDMA/TEGDMA alcançam RP_{max} mais alta, e que ela é observada em estágios mais avançados da conversão comparado com misturas de Bis-GMA/TEGDMA. Isso agrega evidências para a maior reatividade do UDMA, especialmente quando comparadas taxas de polimerização registradas acima de 50% de conversão (STANSBURY; DICKENS, 2001b). Neste estudo, a série B continha 1,8 moléculas de TEGDMA para cada molécula de Bis-GMA, numa concentração molar de aproximadamente 65% de TEGDMA. Na série U, para cada molécula de Bis-GMA, havia 1,1 moléculas de UDMA e 1,8 moléculas de TEGDMA (presente, portanto, em uma concentração molar de 46%). De fato, foi observado que os compósitos da série U foram mais reativos do que os da série B, mesmo esta última contendo TEGDMA em maior concentração molar, o que confirma as evidências da maior reatividade do UDMA.

Quando a dose de energia foi mantida constante (módulo 1), CV foi estatisticamente maior para o menor nível de concentração de fotoiniciador, sendo que a concentração intermediária forneceu CV semelhante aos demais níveis (Tabela 5.2). Isso aconteceu apesar de os valores de GC terem sido maiores para os níveis intermediário e alto de fotoiniciadores, o que foi surpreendente, uma vez que vários estudos reportaram uma correlação linear entre GC e CV (VANDEWALLE et al., 2004; VENHOVEN; DE GEE; DAVIDSON, 1996). Deve ser ressaltado que os valores absolutos de CV foram bem próximos, o que pode ter prejudicado a correlação com o grau de conversão. Ainda assim, a maior contração com menores concentrações de fotoiniciadores pode ser explicada pela redução da taxa de reação de polimerização. Estudos prévios demonstraram que polímeros formados com menores taxas apresentam estrutura mais linear, com menor grau de ligações cruzadas (ASMUSSEN; PEUTZFELDT, 2001; STANSBURY; DICKENS, 2001b) e com maior volume livre, o que se refletiria em uma menor contração (FLOYD; DICKENS, 2006).

Concordando com os dados do módulo 1, quando a dose foi ajustada (módulo 2), os grupos de concentração alta e intermediária apresentaram CV semelhante entre si e menores do que os apresentados pelo grupo de baixa concentração. Além do que já foi exposto (menor concentração de fotoiniciadores levando a um melhor empacotamento do polímero), uma outra hipótese que pode explicar os resultados específicos do módulo 2 é que, neste caso, a exposição mais longa empregada nos grupos de baixa concentração de fotoiniciadores pode ter levado a um aquecimento excessivo da amostra. Mesmo considerando que a expansão térmica foi compensada pelo programa

do dilatômetro, os grupos irradiados por 80 s foram possivelmente submetidos a um maior erro experimental, o que pode ter resultado em um valor de CV artificialmente mais alto.

Em ambos os módulos, a série B apresentou maior contração, apesar do menor GC. Os materiais foram formulados de maneira que para uma dada massa de compósito o número de duplas ligações fosse o mesmo (ao redor de 0,25 mols/g). Desta forma, qualquer diferença em CV deveria ser função do grau de conversão e da estrutura final do polímero (ou seja, da densidade de ligações cruzadas e volume livre), que variam de acordo com características do esqueleto da molécula e forças interatômicas secundárias (LOVELL et al., 1999; SIDERIDOU; TSERKI; PAPANASTASIOU, 2003). Portanto, o fato da série B conter uma maior concentração de diluente provavelmente levou à formação de uma estrutura com menor volume livre (FLOYD; DICKENS, 2006; SIDERIDOU; TSERKI; PAPANASTASIOU, 2003), e conseqüentemente, maior contração.

Com relação ao desenvolvimento de tensões de polimerização, quando as doses de energia foram mantidas constantes (módulo 1), o valor mais alto foi registrado para o grupo com alta concentração de fotoiniciadores, estatisticamente diferente do grupo com baixa concentração. Isto pode ser relacionado com os valores de GC e RP_{max} que foram maiores para a concentração mais alta de fotoiniciadores. Foi demonstrado que a diminuição das taxas de reação com o uso de níveis mais baixos de fotoiniciadores contribui para a redução da tensão (BRAGA; FERRACANE, 2002; LU; STANSBURY; BOWMAN, 2005; LU et al., 2004b), o que pode estar associado a menores valores de conversão (LU; STANSBURY; BOWMAN, 2005). Neste

estudo, a identificação da contribuição relativa do GC e RP_{max} para o desenvolvimento de tensão frente a diferentes níveis de fotoiniciadores não foi possível, porque tanto GC como RP_{max} variaram no mesmo sentido.

Quando as doses foram ajustadas e o grau de conversão apresentado por todos os grupos foi o mesmo (módulo 2), PS_{max} foi semelhante para as diferentes concentrações de CQ/amina, apesar de variações de até 23% em RP_{max} terem sido observadas entre os níveis. Pode ser especulado que diferenças em RP_{max} maiores do que as observadas seriam necessárias para afetar significativamente a PS_{max} de amostras com grau de conversão semelhantes, como previamente reportado em outros estudos (BRAGA; FERRACANE, 2002; LU; STANSBURY; BOWMAN, 2005). Por outro lado, os valores de PS registrados 5 s após o início da fotoativação foram diretamente correlacionados com a concentração de fotoiniciadores para ambas as séries de monômeros (Figura 5.5). Isto sugere que nos estágios iniciais da polimerização, as taxas de polimerização influenciam diretamente os valores de tensão. De fato, RP_{max} e RS_{max} mostraram forte correlação linear (Figura 5.3), o que indica que o desenvolvimento da tensão ocorreu concomitantemente com a polimerização.

No entanto, o fato de RS_{max} ter mostrado excelente correlação com RP_{max} mas não com PS_{max} aponta para uma hipótese alternativa baseada na rigidez (*compliance*) do sistema de teste. Foi demonstrado que diferenças nos valores de tensão entre materiais testados num sistema de baixo *compliance* não foram reproduzidas em sistemas de alto *compliance* (MUSANJE et al., 2005; SAKAGUCHI; WILTBANK; SHAH, 2004). Em um estudo anterior usando AEF (análise de elementos finitos), foi demonstrado que o *compliance* do

sistema foi influenciado pelo módulo de elasticidade do compósito testado (GONÇALVES et al., em fase de elaboração)². Estes autores sugeriram que a deformação longitudinal e transversal do substrato no qual o compósito se encontra aderido aumenta com a rigidez do compósito testado. No presente estudo, pode ser especulado que o material do qual se esperava o maior nível de tensão (ou seja, aquele com maior RS_{max}) apresentaria desenvolvimento de rigidez mais rapidamente causando maior deformação no sistema de teste e reduzindo o valor de força registrado pela célula de carga. Desta forma, diferenças em relação aos demais grupos tornar-se-iam imperceptíveis. É possível que exista um limite acima do qual sistemas com alto *compliance* como o utilizado na presente investigação tornam-se incapazes de acompanhar o desenvolvimento da tensão.

Quanto à influência do sistema de monômeros na tensão, no módulo 1, as séries B e U mostraram valores equivalentes. Uma hipótese que pode explicar esses resultados é o fato de que o grupo que apresentou maior GC (série U) também registrou a menor CV. Alguns estudos demonstraram que a tensão relaciona-se diretamente com a contração (FEILZER; DAUVILLIER, 2003) e com GC (CALHEIROS et al., 2004a; FEILZER; DAUVILLIER, 2003) e, assim, pode ser especulado que esses dois parâmetros tiveram seus efeitos mutuamente anulados, levando à mesma tensão em ambas as séries de monômeros. Para o módulo 2, a série B apresentou PS_{max} mais alto que a série U. Apesar de a série B ter apresentado GC e RP_{max} mais baixos, sua maior contração volumétrica pode explicar a diferença em PS_{max} .

² Gonçalves F, Pfeifer CS, Meira JBC, Ballester RY, Lima RG, Braga RR. Polymerization stress of resin composites as a function of system compliance. Enviado para publicação na Dental Materials.

6.2 Módulo 3: Efeito da irradiância e do conteúdo monomérico

Neste módulo, CV e RP_{max} foram avaliadas numa tentativa de identificar o determinante primário da tensão de polimerização de dois compósitos experimentais frente a diferentes irradiâncias utilizadas na fotoativação. A dose de energia e a concentração de fotoiniciadores foram mantidas constantes. Desta forma, acredita-se que, para cada material, o GC, assim como o módulo de elasticidade também não variariam (ASMUSSEN; PEUTZFELDT, 2003a). De fato, quando os níveis de irradiância de cada compósito foram analisados separadamente, o GC não apresentou variação significativa (Tabela 5.5).

No entanto, quando as médias foram agrupadas pela irradiância (Tabela 5.5), o grupo de irradiância mais alta combinada ao menor tempo de exposição (17 s) apresentou os menores valores de GC, o que sugere que a reciprocidade entre irradiância e tempo de exposição não foi totalmente mantida, o que concorda com estudos anteriores (MUSANJE; DARVELL, 2003; PEUTZFELDT; ASMUSSEN, 2005). A reciprocidade é o princípio segundo o qual o mesmo GC deve ser atingido por materiais expostos a doses de energia semelhantes, independente da combinação entre a irradiância e o tempo de exposição (MUSANJE; DARVELL, 2003). Os menores valores de GC observados com o uso de maiores irradiâncias podem ser explicados através da maior RP_{max} alcançada por estes grupos (LU; STANSBURY; BOWMAN, 2005). A RP_{max} mais elevada causa um aumento repentino na viscosidade, o que por sua vez conduz precocemente a polimerização a um estágio em que a mobilidade das moléculas se torna limitada (LOVELL; NEWMAN; BOWMAN,

1999; LU; STANSBURY; BOWMAN, 2004), impedindo a obtenção de GC mais elevados. Além disso, também foi demonstrado que exposições curtas (como a empregada com o nível mais alto de irradiância) podem ter um efeito deletério na conversão final (PEUTZFELDT; ASMUSSEN, 2005). Deve ser notado que nos estudos em que a reciprocidade foi observada, foram utilizadas irradiâncias menores que 560 mW/cm^2 , combinadas com exposições de pelo menos 7 s (HALVORSON; ERICKSON; DAVIDSON, 2003, 2004). Assim, a irradiância utilizada nesta investigação (650 mW/cm^2) pode ter superado os limites definidos nesses estudos prévios, levando a uma menor conversão mesmo mantendo constante a dose de energia.

De fato, GC foi equivalente para os grupos de irradiância baixa e intermediária, ainda que RP_{max} tenha aumentado significativamente com a irradiância entre todos os níveis. Para esses dois grupos, foi observada reciprocidade entre irradiância e tempo de exposição, o que está de acordo com dados previamente reportados (ASMUSSEN; PEUTZFELDT, 1999, 2003b; CHEN; FERRACANE; PRAHL, 2006). Apesar dessa aparente contradição, pode-se especular que os tempos de exposição utilizados para os níveis intermediário e baixo de irradiância (25 e 45 s, respectivamente) foram capazes de prover a combinação ideal de irradiância e tempo de exposição, como sugerido previamente (HALVORSON; ERICKSON; DAVIDSON, 2002; MUSANJE; DARVELL, 2003).

O efeito da formulação dos compósitos nos parâmetros testados foi semelhante ao observado nos módulos 1 e 2 e assim, a discussão neste módulo ficará restrita aos pontos mais relevantes. Ambas as formulações alcançaram GC similares, apesar de a série U ter mostrado RP_{max}

estatisticamente maior. Como já foi discutido, a maior flexibilidade do UDMA parece ter compensado o menor número de moléculas de TEGMA por unidade de massa em comparação com a série B, onde a molécula mais rígida (Bis-GMA) estava presente em maior concentração (SIDERIDOU; TSERKI; PAPANASTASIOU, 2002; STANSBURY; DICKENS, 2001b), o que provavelmente levou as duas séries a atingir a mesma conversão.

Da mesma forma, concordando com os resultados dos módulos 1 e 2, os compósitos da série B apresentaram CV estatisticamente maior do que a série U (Tabela 5.6), provavelmente pelo fato de a série B conter maior número das unidades alifáticas mais flexíveis, favorecendo o empacotamento e aumentando a contração (FLOYD; DICKENS, 2006; SIDERIDOU; TSERKI; PAPANASTASIOU, 2003). Não foi encontrada diferença estatística entre os níveis de irradiância quanto à CV, apesar de o grupo de irradiância mais alta ter apresentado menor GC. É possível que, apesar de estatisticamente significativa, as diferenças no GC não tenham sido capazes de produzir diferenças na CV como seria esperado, baseado em estudos anteriores (VENHOVEN; DE GEE; DAVIDSON, 1996). Isso talvez se deva ao fato de a contração ser uma manifestação macroscópica da conversão, dependente de outros fatores que não apenas a conversão de duplas ligações carbônicas. Portanto, para que o GC se reflita em diferenças na contração, ele deve superar fatores como a densidade de ligações cruzadas e a heterogeneidade do polímero formado.

Os compósitos da série B apresentaram maior TP_{max} do que aqueles da série U (Tabela 5.6) provavelmente devido à sua maior CV. Este fato foi observado mesmo tendo a série U apresentado maiores RP_{max} e RS_{max} . Apesar

de não ter sido avaliado neste estudo, um maior módulo de elasticidade pode ser esperado para a série B, onde a molécula mais rígida (Bis-GMA) estava presente em maior concentração (ASMUSSEN; PEUTZFELDT, 1998) e considerando-se que ambas as séries atingiram GC semelhantes. A maior rigidez também poderia explicar os maiores valores de tensão desenvolvidos pela série B (CONDON; FERRACANE, 2000; FERRACANE, 2005). Assim, para os dois compósitos testados, a CV e potencialmente o módulo de elasticidade prevaleceram sobre a RP_{max} como os principais determinantes de tensão.

Por outro lado, o fato de a maior irradiância ter produzido o menor valor de TP_{max} concorda com os achados de GC (Tabelas 5.5 e 5.6). Também é possível que a menor conversão obtida com o grupo de alta irradiância possa ter afetado negativamente o módulo de elasticidade. No entanto, os protocolos de fotoativação que produziram RP_{max} mais alta podem ter levado à ativação de um maior número de centros de iniciação da polimerização, levando a reação a progredir mais rápido, como demonstrado pelos valores de RP_{max} neste estudo e por outros autores (CHEN; FERRACANE; PRAHL, 2006). Como é esperado que a rigidez do material aumente concomitantemente com a conversão (SAKAGUCHI et al., 2002), pode-se especular que uma rede rígida tenha sido formada nos estágios iniciais da polimerização, impedindo que um GC mais alto fosse atingido, gerando assim menor tensão. Um fato interessante, no entanto, é que RP_{max} mostrou uma correlação positiva com a taxa máxima de desenvolvimento de tensão (RS_{max}) ($RS_{max}=0,221RP_{max} - 0,285$, $R^2=0,645$), confirmando que o desenvolvimento de tensão ocorre simultaneamente com a conversão das duplas ligações carbônicas. No entanto,

a TP_{max} mostrou tendência ao nivelamento depois de 5 min, ou seja, as diferenças nos valores de TP_{max} apresentadas aos 5 segundos ficaram menos evidentes ao fim do período de observação. Surpreendentemente, uma correlação inversa foi observada entre a tensão e RP_{max} e RS_{max} (Figura 5.10). Isto pode ter sido devido ao baixo *compliance* do sistema de teste, que pode ter sido responsável pelo alívio de parte da tensão gerada, mascarando possíveis diferenças nos valores de tensão, conforme discutido no tópico anterior, uma vez que achados anteriores usando um sistema rígido mostraram uma relação direta entre TP_{max} e RS_{max} (BRAGA; FERRACANE, 2002).

6.3 Considerações finais

O objetivo deste estudo foi estabelecer uma relação entre alguns dos fatores que contribuem para o desenvolvimento de tensões de polimerização, a saber: contração volumétrica, grau e taxa de conversão. Os materiais e protocolos de fotoativação foram definidos na medida em que representavam situações em que eram esperadas variações na velocidade da reação. Foi observado que a interação entre os fatores é bastante complexa e mesmo tendo sido estudados no mesmo conjunto de materiais, não foi possível estabelecer de forma inequívoca suas contribuições relativas para o desenvolvimento das tensões. Uma vez que a influência da taxa e grau de conversão e da contração volumétrica foi material-dependente, seria interessante, como continuação deste estudo, ampliar o número de compósitos

experimentais, estabelecendo novas séries de monômeros e novas concentrações de fotoiniciadores. Além disso, seria interessante incluir medidas do módulo de elasticidade, preferencialmente obtidas em tempo real.

7 CONCLUSÕES

Dentro das limitações deste estudo, as seguintes conclusões podem ser delineadas:

- 7.1** Para ambos os compósitos, GC e RP_{max} aumentaram com a concentração de fotoiniciadores, o que confirma a hipótese 1.1. No entanto, materiais com baixa concentração de fotoiniciadores apresentaram maior CV, o que rejeita a hipótese 3.1.2. A hipótese 3.1.3 foi parcialmente aceita, pois entre os três níveis de catalisador TP_{max} se mostrou diretamente relacionada a GC, mas não a CV ou a RP_{max} .
- 7.2** Quando GC foi semelhante entre os três níveis de fotoiniciadores, estes apresentaram correlação positiva com RP_{max} , confirmando a hipótese 3.2.1. A hipótese 3.2.2 foi rejeitada, porque CV foi afetada pela concentração de catalisadores. A hipótese 3.2.3 foi rejeitada, pois TP_{max} e RP_{max} não se mostraram diretamente relacionados.

7.3 RP_{max} foi diretamente relacionada à irradiância, o que confirma a hipótese 3.3.1. A hipótese 3.3.2 foi parcialmente aceita, uma vez que CV não variou com a irradiância, mas GC foi menor para o nível mais alto de irradiância. A hipótese 3.3.3 foi rejeitada, pois foi observada uma relação inversa entre RP_{max} e TP_{max} .

De maneira geral, é possível afirmar que CV, GC e RP_{max} mostraram uma interação bastante complexa e, nas condições deste estudo, não foi possível determinar a contribuição relativa de cada um destes fatores no desenvolvimento da tensão de polimerização. No entanto, parece haver uma tendência de TP_{max} ser influenciada mais pronunciadamente pelo GC ou CV do que pela RP_{max} , como demonstrado nos módulos 2 e 3.

REFERÊNCIAS³

- Asmussen E, Peutzfeldt A. Direction of shrinkage of light-curing resin composites. *Acta Odontol Scand* 1999;57(6):310-5.
- Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of composition on rate of polymerization contraction of light-curing resin composites. *Acta Odontol Scand* 2002;60(3):146-50.
- Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of pulse-delay curing on softening of polymer structures. *J Dent Res* 2001;80(6):1570-3.
- Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of UEDMA BisGMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites. *Dent Mater* 1998;14(1):51-6.
- Asmussen E, Peutzfeldt A. Light-emitting diode curing: influence on selected properties of resin composites. *Quintessence Int* 2003a;34(1):71-5.
- Asmussen E, Peutzfeldt A. Two-step curing: influence on conversion and softening of a dental polymer. *Dent Mater* 2003b;19(6):466-70.
- Bouschlicher MR, Rueggeberg FA. Effect of ramped light intensity on polymerization force and conversion in a photoactivated composite. *J Esthet Dent* 2000;12(6):328-39.
- Bouschlicher MR, Rueggeberg FA, Boyer DB. Effect of stepped light intensity on polymerization force and conversion in a photoactivated composite. *J Esthet Dent* 2000;12(1):23-32.
- Bouschlicher MR, Rueggeberg FA, Wilson BM. Correlation of bottom-to-top surface microhardness and conversion ratios for a variety of resin composite compositions. *Oper Dent* 2004;29(6):698-704.
- Braga RR, Condon JR, Ferracane JL. In vitro wear simulation measurements of composite versus resin-modified glass ionomer luting cements for all-ceramic restorations. *J Esthet Restor Dent* 2002;14(6):368-76.
- Braga RR, Ferracane JL. Contraction stress related to degree of conversion and reaction kinetics. *J Dent Res* 2002;81(2):114-8.
- Burtscher P. Stability of radicals in cured composite materials. *Dent Mater* 1993;9(4):218-21.

³ De acordo com o Estilo Vancouver. Abreviatura de periódicos segundo base de dados MEDLINE

Calheiros FC, Braga RR, Kawano Y, Ballester RY. Relationship between contraction stress and degree of conversion in restorative composites. *Dent Mater* 2004a;20(10):939-46.

Calheiros FC, Kawano Y, Stansbury JW, Braga RR. Influence of radiant exposure on contraction stress, degree of conversion and mechanical properties of resin composites. *Dent Mater* 2006;22(9):799-803.

Calheiros FC, Sadek FT, Braga RR, Cardoso PE. Polymerization contraction stress of low-shrinkage composites and its correlation with microleakage in class V restorations. *J Dent* 2004b;32(5):407-12.

Chen YC, Ferracane JL, Pahl SA. Quantum yield of conversion of the photoinitiator camphorquinone. *Dent Mater* 2006. Disponível em: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/entrez/query.fcgi?cmd=Retrieve&db=PubMed&dopt=Citation&list_uids=16859741 [25/04/2007].

Condon JR, Ferracane JL. Assessing the effect of composite formulation on polymerization stress. *J Am Dent Assoc* 2000;131(4):497-503.

Condon JR, Ferracane JL. Reduced polymerization stress through non-bonded nanofiller particles. *Biomaterials* 2002;23(18):3807-15.

Condon JR, Ferracane JL. Reduction of composite contraction stress through non-bonded microfiller particles. *Dent Mater* 1998;14(4):256-60.

Cook W. Photopolymerization kinetics of dimethacrylates using the camphorquinone/ amine initiator system. *Polymer* 1992;33(3):600-9.

Dickens SH, Stansbury JW, Choi KM, Floyd CJ. Photopolymerization kinetics of methacrylate dental resins. *Macromolecules* 2003;36(16):6043-53.

Elliott JE, Lovell LG, Bowman CN. Primary cyclization in the polymerization of bis-GMA and TEGDMA: a modeling approach to understanding the cure of dental resins. *Dent Mater* 2001;17(3):221-9.

Emami N, Soderholm KJ. How light irradiance and curing time affect monomer conversion in light-cured resin composites. *Eur J Oral Sci* 2003;111(6):536-42.

Emami N, Soderholm KJ. Influence of light-curing procedures and photoinitiator/co-initiator composition on the degree of conversion of light-curing resins. *J Mater Sci Mater Med* 2005;16(1):47-52.

Feilzer AJ, Dauvillier BS. Effect of TEGDMA/BisGMA ratio on stress development and viscoelastic properties of experimental two-paste composites. *J Dent Res* 2003;82(10):824-8.

Feilzer AJ, De Gee AJ, Davidson CL. Setting stress in composite resin in relation to configuration of the restoration. *J Dent Res* 1987;66(11):1636-9.

Ferracane JL. Developing a more complete understanding of stresses produced in dental composites during polymerization. *Dent Mater* 2005;21(1):36-42.

Ferracane JL, Greener EH. The effect of resin formulation on the degree of conversion and mechanical properties of dental restorative resins. *J Biomed Mater Res* 1986;20(1):121-31.

Ferracane JL, Mitchem JC. Relationship between composite contraction stress and leakage in Class V cavities. *Am J Dent* 2003;16(4):239-43.

Floyd CJ, Dickens SH. Network structure of Bis-GMA- and UDMA-based resin systems. *Dent Mater* 2006;22(12):1143-9.

Ge J, Trujillo M, Stansbury J. Synthesis and photopolymerization of low shrinkage methacrylate monomers containing bulky substituent groups. *Dent Mater* 2005;21(12):1163-9.

Halvorson RH, Erickson RL, Davidson CL. An energy conversion relationship predictive of conversion profiles and depth of cure for resin-based composite. *Oper Dent* 2003;28(3):307-14.

Halvorson RH, Erickson RL, Davidson CL. Energy dependent polymerization of resin-based composite. *Dent Mater* 2002;18(6):463-9.

Halvorson RH, Erickson RL, Davidson CL. Polymerization efficiency of curing lamps: a universal energy conversion relationship predictive of conversion of resin-based composite. *Oper Dent* 2004;29(1):105-11.

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. *J Dent* 2003;31(6):383-93.

Jakubiak J, Allonas X, Fouassier JP, Sionkowska A, Andrzejewska E, Linden LA, et al. Camphoroquinone-amines photoinitiating systems for the initiation of free radical polymerization. *Polymer* 2003;44(18):5219-26.

Jakubiak J, Sionkowska A, Linden LA, Rabek JF. Isothermal photo-differential scanning calorimetry: crosslinking polymerization of multi-functional monomers in presence of visible light photoinitiators. *J Therm Anal Calorimetry* 2001;65(2):435-43.

Kleverlaan CJ, Feilzer AJ. Polymerization shrinkage and contraction stress of dental resin composites. *Dent Mater* 2005;21(12):1150-7.

Labella R, Lambrechts P, Van Meerbeek B, Vanherle G. Polymerization shrinkage and elasticity of flowable composites and filled adhesives. *Dent Mater* 1999;15(2):128-37.

Lapcik Jr L, Jancar J, Stasko A, Saha P. Electron paramagnetic resonance study of free-radical kinetics in ultraviolet-light cured dimethacrylate copolymers. *J Mater Sci Mater Med* 1998;9(5):257-62.

Lee SH, Chang J, Ferracane J, Lee IB. Influence of instrument compliance and specimen thickness on the polymerization shrinkage stress measurement of light-cured composites. *Dent Mater* 2006. Disponível em: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/entrez/query.fcgi?cmd=Retrieve&db=PubMed&dopt=Citation&list_uids=17112580 [25/04/2007].

Lee SY, Greener EH. Effect of excitation energy on dentine bond strength and composite properties. *J Dent* 1994;22(3):175-81.

Lim BS, Ferracane JL, Sakaguchi RL, Condon JR. Reduction of polymerization contraction stress for dental composites by two-step light-activation. *Dent Mater* 2002;18(6):436-44.

Lovell L, Bertchold K, Elliot J, Lu H, Bowman C. Understanding the kinetics and network formation of dimethacrylate dental resins. *Polym Adv Technol* 2001;12(6):335-45.

Lovell LG, Newman SM, Bowman CN. The effects of light intensity, temperature, and comonomer composition on the polymerization behavior of dimethacrylate dental resins. *J Dent Res* 1999;78(8):1469-76.

Lovell LG, Newman SM, Donaldson MM, Bowman CN. The effect of light intensity on double bond conversion and flexural strength of a model, unfilled dental resin. *Dent Mater* 2003;19(6):458-65.

Lovell LG, Stansbury JW, Syrpes DC, Bowman CN. Effects of composition and reactivity on reaction kinetics of dimethacrylate/ dimethacrylate copolymerizations. *Macromolecules* 1999;32(12):3913-21.

Lu H, Stansbury JW, Bowman CN. Impact of curing protocol on conversion and shrinkage stress. *J Dent Res* 2005;84(9):822-6.

Lu H, Stansbury JW, Bowman CN. Towards the elucidation of shrinkage stress development and relaxation in dental composites. *Dent Mater* 2004;20(10):979-86.

Lu H, Stansbury JW, Dickens SH, Eichmiller FC, Bowman CN. Probing the origins and control of shrinkage stress in dental resin-composites: I. Shrinkage stress characterization technique. *J Mater Sci Mater Med* 2004a;15(10):1097-103.

Lu H, Stansbury JW, Dickens SH, Eichmiller FC, Bowman CN. Probing the origins and control of shrinkage stress in dental resin composites. II. Novel method of simultaneous measurement of polymerization shrinkage stress and conversion. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 2004b;71(1):206-13.

Musanje L, Darvell BW. Polymerization of resin composite restorative materials: exposure reciprocity. *Dent Mater* 2003;19(6):531-41.

Musanje L, Sakaguchi RL, Ferracane JL, Murchison CF. Light-source, material and measuring-device effects on contraction stress in composites. (Abs 0294) [cd-rom] *J Dent Res* 2005;84(spec issue).

Neumann MG, Miranda Jr. WG, Schmitt CC, Rueggeberg FA, Correa IC. Molar extinction coefficients and the photon absorption efficiency of dental photoinitiators and light curing units. *J Dent* 2005;33(6):525-32.

Neumann MG, Schmitt CC, Ferreira GC, Correa IC. The initiating radical yields and the efficiency of polymerization for various dental photoinitiators excited by different light curing units. *Dent Mater* 2006;22(6):576-84.

Odian G. Principles of polymerization. 4th ed. New York: Wiley-Interscience; 2004.

Ogunyinka A, Palin WM, Shortall AC, Marquis PM. Photoinitiation chemistry affects light transmission and degree of conversion of curing experimental dental resin composites. *Dent Mater* 2006. Disponível em: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/entrez/query.fcgi?cmd=Retrieve&db=PubMed&dopt=Citation&list_uids=16914191 [25/04/2007].

Park YJ, Chae KH, Rawls HR. Development of a new photoinitiation system for dental light-cure composite resins. *Dent Mater* 1999;15(2):120-7.

Peutzfeldt A. Resin composites in dentistry: the monomer systems. *Eur J Oral Sci* 1997;105(2):97-116.

Peutzfeldt A, Asmussen E. Hardness of restorative resins: effect of camphorquinone, amine, and inhibitor. *Acta Odontol Scand* 1989;47(4):229-31.

Peutzfeldt A, Asmussen E. Resin composite properties and energy density of light cure. *J Dent Res* 2005;84(7):659-62.

Pfeifer CS, Braga RR, Ferracane JL. Pulse-delay curing: influence of initial irradiance and delay time on shrinkage stress and microhardness of restorative composites. *Oper Dent* 2006;31(5):610-5.

Ravve A. Light-associated reactions of syntetic polymers. New York: Springer; 2006.

Rueggeberg FA, Ergle JW, Lockwood PE. Effect of photoinitiator level on properties of a light-cured and post-cure heated model resin system. *Dent Mater* 1997;13(6):360-4.

Rueggeberg FA, Ergle JW, Mettenburg DJ. Polymerization depths of contemporary light-curing units using microhardness. *J Esthet Dent* 2000;12(6):340-9.

Sakaguchi RL, Berge HX. Reduced light energy density decreases post-gel contraction while maintaining degree of conversion in composites. *J Dent* 1998;26(8):695-700.

Sakaguchi RL, Shah NC, Lim BS, Ferracane JL, Borgersen SE. Dynamic mechanical analysis of storage modulus development in light-activated polymer matrix composites. *Dent Mater* 2002;18(3):197-202.

Sakaguchi RL, Wiltbank BD, Murchison CF. Contraction force rate of polymer composites is linearly correlated with irradiance. *Dent Mater* 2004a;20(4):402-7.

Sakaguchi RL, Wiltbank BD, Murchison CF. Prediction of composite elastic modulus and polymerization shrinkage by computational micromechanics. *Dent Mater* 2004b;20(4):397-401.

Sakaguchi RL, Wiltbank BD, Shah NC. Critical configuration analysis of four methods for measuring polymerization shrinkage strain of composites. *Dent Mater* 2004;20(4):388-96.

Schneider L, Pfeifer CS, Consani S, Ferracane J. Photoinitiator system affects yellowing, degree of conversion and rate of polymerization. (Abs 2675) [cd-rom] *J Dent Res* 2007;86(Spec issue A).

Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G. Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials* 2002;23(8):1819-29.

Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G. Study of water sorption, solubility and modulus of elasticity of light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials* 2003;24(4):655-65.

Sobrinho LC, Goes MF, Consani S, Sinhoreti MA, Knowles JC. Correlation between light intensity and exposure time on the hardness of composite resin. *J Mater Sci Mater Med* 2000;11(6):361-4.

Stansbury JW, Dickens SH. Determination of double bond conversion in dental resins by near infrared spectroscopy. *Dent Mater* 2001a;17(1):71-9.

Stansbury JW, Dickens SH. Network formation and compositional drift during photo-initiated co-polymerization of dimethacrylate monomers. *Polymer* 2001b;42(15):6363-9.

Stansbury JW, Trujillo-Lemon M, Lu H, Ding X, Lin Y, Ge J. Conversion-dependent shrinkage stress and strain in dental resins and composites. *Dent Mater* 2005;21(1):56-67.

Taira M, Urabe H, Hirose T, Wakasa K, Yamaki M. Analysis of photo-initiators in visible-light-cured dental composite resins. *J Dent Res* 1988;67(1):24-8.

Vaidyanathan J, Vaidyanathan TK, Wang Y, Viswanadhan T. Thermoanalytical characterization of visible light cure dental composites. *J Oral Rehabil* 1992;19(1):49-64.

Vandewalle KS, Ferracane JL, Hilton TJ, Erickson RL, Sakaguchi RL. Effect of energy density on properties and marginal integrity of posterior resin composite restorations. *Dent Mater* 2004;20(1):96-106.

Venhoven BA, de Gee AJ, Davidson CL. Light initiation of dental resins: dynamics of the polymerization. *Biomaterials* 1996;17(24):2313-8.

Versluis A, Tantbirojn D, Pintado MR, DeLong R, Douglas WH. Residual shrinkage stress distributions in molars after composite restoration. *Dent Mater* 2004;20(6):554-64.

Watts DC. Reaction kinetics and mechanics in photo-polymerised networks. *Dent Mater* 2005;21(1):27-35.

Yoshida K, Greener EH. Effect of photoinitiator on degree of conversion of unfilled light-cured resin. *J Dent* 1994;22(5):296-9.

Yoshida K, Greener EH. Effects of two amine reducing agents on the degree of conversion and physical properties of an unfilled light-cured resin. *Dent Mater* 1993;9(4):246-51.

ANEXO

Tabela A.1: Níveis de significância dos testes de normalidade (teste de Anderson-Darling) e de homocedasticidade (teste de Levene) calculados para cada conjuntos de dados. A distribuição dos dados em todos os testes foi considerada normal e homocedástica para o nível de significância de 5%

| Módulo | Teste estatístico | Conjunto de dados | | | | |
|--------|-------------------|-------------------|-------------------|--------|-------------------|-------|
| | | DC FTIR | RP _{max} | Tensão | RS _{max} | VS |
| 1 | Normalidade | 0,504 | 0,448 | 0,284 | 0,056 | 0,078 |
| | Homocedasticidade | 0,528 | 0,112 | 0,874 | 0,791 | 0,780 |
| 2 | Normalidade | 0,974 | 0,595 | 0,436 | 0,522 | 0,051 |
| | Homocedasticidade | 0,690 | 0,308 | 0,713 | 0,664 | 0,766 |
| 3 | Normalidade | 0,269 | 0,188 | 0,877 | 0,052 | 0,583 |
| | Homocedasticidade | 0,821 | 0,311 | 0,079 | 0,126 | 0,748 |