



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

ADRIANA DA SILVA FONTES

**APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA
PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA E TÉCNICAS
COMPLEMENTARES NO ESTUDO DOS COMPÓSITOS
RESTAURADORES FOTOPOLIMERIZÁVEIS**

Londrina
2009

ADRIANA DA SILVA FONTES

**APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA
PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA E TÉCNICAS
COMPLEMENTARES NO ESTUDO DOS COMPÓSITOS
RESTAURADORES FOTOPOLIMERIZÁVEIS**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Londrina, para a obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Di Mauro

Londrina
2009

Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da
Universidade Estadual de Londrina.

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

F683a Fontes, Adriana da Silva.

Aplicação da espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica e técnicas complementares no estudo dos compósitos restauradores fotopolimerizáveis / Adriana da Silva Fontes – Londrina, 2009.
176 f. : il.

Orientador: Eduardo Di Mauro.

Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2009.

Inclui bibliografia.

1. Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica – Teses. 2. Mate-riais dentários – Teses. 3. Polimerização – Teses. I. Di Mauro, Eduardo. II. Uni-versidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDU 535.33:616.314

ADRIANA DA SILVA FONTES

**APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA
PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA E TÉCNICAS
COMPLEMENTARES NO ESTUDO DOS COMPÓSITOS
RESTAURADORES FOTOPOLIMERIZÁVEIS**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Londrina, para a obtenção do título de Doutor em Física

BANCA EXAMINADORA



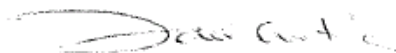
Prof. Dr. Eduardo Di Mauro (orientador)
Universidade Estadual de Londrina



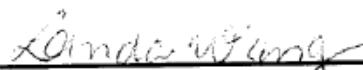
Prof. Dr. Walter Sano
Universidade de São Paulo



Prof. Dr. Edson Laureto
Universidade Estadual de Londrina



Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia
Universidade Estadual de Londrina



Prof. Dra. Linda Wang
Universidade de São Paulo

Londrina, 25 de Setembro de 2009

DEDICATÓRIA

A Deus que me protegeu, orientou e me deu forças para concluir mais esta etapa da minha vida com dignidade;

A meus pais João e Silvia que sempre acreditaram em mim e por me darem motivação, amor e orações em todos os momentos desta longa caminhada;

Aos meus irmãos Marcos e Marcelo e cunhadas por torcerem por mim;

Ao meu marido Wilson: que independente das minhas ausências e limitações, soube me fortalecer e ajudar para que eu sequer tropeçasse”.

AGRADECIMENTOS

A **Deus**, que colocou ao meu lado, **Anjos** e **Santos**, presentes no meu dia a dia mostrando-me o caminho a seguir para chegar até aqui; pelas condições para a realização deste doutorado e por ter colocado ao meu lado pessoas que me apoiaram, sem elas, este trabalho seria muito mais difícil, se não, impossível. São elas: **Prof. Eduardo Di Mauro**, pela liberdade concedida no desenvolvimento deste trabalho e orientações; **Prof. Walter Sano**, pela feliz sugestão do tema da pesquisa e orientações; **Prof. Luiz Henrique. Dall' Antonia**, pela atenção a mim dispensada e orientações, ao **Vitor**, por ter me auxiliado nas medidas de FTIR. À **prof.^a Célia** e ao Técnico **Oswaldo** pelas medidas de MEV e EDS; Ao **Prof. Castaldo**, pelo desenvolvimento e manutenção da placa digitalizadora bem como boa vontade em ajudar; Aos **amigos do curso** e do **LAFLURPE**, em especial ao **Marco Aurélio, Paulo, Rômulo, Marilene, Lísia, Renato, Luciane, Talita e Bruna**; Aos professores **Edson e Dari**, pelo respeito e amizade; Aos **funcionários que se tornaram amigos: Silvio, Izabel 1 e 2, Joelma, Regina, Amarildo, Maria e Gian** pela dedicação e respeito com que sempre me trataram, me auxiliando em tudo o que precisei e em especial ao **Venâncio** pela elaboração dos diversos moldes e boa vontade em ajudar; Ao coordenador do curso de doutorado em Física, Prof. **Manoel Simões** por ter me atendido quando precisei; Às **empresas de resinas** (3M ESPE, SSWhite, FGM), em especial à **Biodinâmica**, pelo envio das amostras, concessão das diversas análises e suporte técnico; à **Dabi Atlante** pela calibração do fotopolimerizador; Ao prof. **Otacíro Rangel Nascimento** (USP-SCar) pelas sugestões e medidas de RPE; ao **José F. Lima** pelo auxílio nas medidas de RPE (USP-SCar); ao Sr. **Patrick** (BRUKER-Alemanha) pela realização das medidas de RPE em banda W; ao prof. **Oswaldo Baffa** (USP) pelas sugestões e envio dos artigos; Ao prof. **Wagner Ursi** (UEL) pelas informações e concessão de estágio no laboratório de odontologia; Ao prof. **Emerson M. Girotto** (UEM) por ter concedido a realização de diversas medidas no laboratório da UEM e pela doação dos materiais necessários e ao **Tiago** por ter me auxiliado na realização destas. A **CAPES** pelo apoio financeiro; A **Universidade Tecnológica Federal do Paraná/CM** pelo total apoio para a realização deste e, em especial ao diretor, prof. **Celso A. Gandolfo** (*in memoriam*) e aos **professores de física**, que, apesar das dificuldades, assumiram as minhas aulas proporcionando-me o afastamento para a conclusão deste.

Às **Aqueles** que não me apoiaram, serviram também de inspiração para que eu me dedicasse ainda mais.

A **todos** aqueles que direta ou indiretamente colaboraram para efetivação deste trabalho.

Muito obrigado

FONTES, Adriana da Silva. **Aplicação da espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica e técnicas complementares no estudo dos compósitos restauradores fotopolimerizáveis**. 2009. 176 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.

RESUMO

Os compósitos fotopolimerizáveis ainda requerem muitos estudos, pois, por não se polimerizarem completamente, apresentam alguns inconvenientes que podem comprometer a longevidade da restauração dentária. Diante disso, torna-se cada vez maior o interesse em realizarem-se novas investigações com metodologias que possam contribuir para um melhor entendimento das propriedades físico-químicas deste produto. Nesse contexto, o presente trabalho visa colaborar mostrando que a espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) combinada com as análises convencionais, pode trazer informações importantes sobre o processo de polimerização desse material restaurador estético. Inicialmente, oito tipos de compósitos comerciais, do tipo fotopolimerizável foram utilizados nesta investigação: FILTEK™ Z350 (3M ESPE), FILTEK™ Z250 (3M ESPE), Z100 (3M ESPE), Opallis (FGM), Charisma (Heraeus Kulzer), Master Fill (Biodinâmica), Suprafill (SSWhite) e Fillmagic (Vigodent). Foram utilizadas para a fotopolimerização das amostras uma fonte halógena (Kehr XR Light) e uma fonte LED -Ultra Blue (Dabi Atlante). Devido à natureza do radical gerado durante o processo de fotopolimerização, a espectroscopia de RPE foi empregada para sondar o comportamento dessa espécie paramagnética sob diversas condições. Em adição, técnicas experimentais de Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho por Transformada de Fourier, resistência mecânica (flexural e compressão), microdureza superficial, contração volumétrica, profundidade de polimerização, Microscopia Eletrônica de Varredura, Sistema de Energia Dispersiva, Sorção e Solubilidade, Testes de Raspagens e Análise da Translucidez foram realizadas para a obtenção de informações adicionais. A combinação desses métodos foi utilizada com sucesso facilitando a compreensão do comportamento do material em estudo. Através da análise dos dados obtidos por RPE foi possível comprovar que a polimerização continua ocorrendo mesmo após o encerramento da fotopolimerização; que o espectro de RPE tem a contribuição de duas espécies de radicais; que a dose de irradiação deve ser diferenciada para as resinas, sendo dependente da composição química, da cor do compósito e do grau de translucidez, entre outros fatores, tendo esses, influencia significativa sobre o desempenho mecânico do material; A resina re-irradiada, após 24h da irradiação, gerou novos radicais, indicando que parte dos agentes iniciadores da polimerização ainda não haviam reagido; a resina armazenada em água a 37⁰C apresenta uma polimerização mais rápida. Os resultados das técnicas utilizadas se complementam e indicam que a resina que gerou maior número de radicais livres, identificada por RPE, apresenta melhor qualidade.

Palavras-Chave: RPE. Resinas fotopolimerizáveis. Radicais livres. Desempenho mecânico. FTIR.

FONTES, Adriana da Silva. **Application of electron paramagnetic resonance spectroscopy and complementary techniques in the study of the composites restoring photopolymerized.** 2009. 176 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.

ABSTRACT

The photopolymerized composites still request many studies, because, for no polymerized themselves completely, they show some inconveniences that can commit the longevity of the dental restoration. For this, it is every time larger the interest in new investigations with methodologies that can contribute to a better understanding of the physiochemical properties of this product. In this context, the present work intends to collaborate showing that the spectroscopy of Electron Paramagnetic Resonance (EPR) combined with the conventional analyses, can bring important information on the polymerization process of this aesthetic restoring material. Initially, eight types of commercial composites, of the type photocurable were used in this investigation: FILTEK™ Z350 (3M ESPE), FILTEK™ Z250 (3M ESPE), Z100 (3M ESPE), Opallis (FGM), Charisma (Heraeus Kulzer), Master Fill (Biodinâmica), Suprafill (SSWhite) and Fillmagic (Vigodent). They were used for the photo activation of the samples a halogenic source (Kehr XR Light) and a source LED Ultra Blue (Dabi Atlante). Due to the nature of the radical generated during the photopolymerization process, EPR spectroscopy was used to probe the behavior of that paramagnetic species under several conditions. In addition, Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR), and experimental techniques of mechanical resistance (flexural and compression), microhardness, volumetric contraction, polymerization depth, Scanning Electron Microscopy, Energy Dispersive System (EDS), sorption and solubility, tests of scratching and measure of the translucency degree were accomplished for the obtaining of additional information. The combination of those methods was used with success facilitating the understanding of the material behavior under study. Through the analysis of the data obtained by EPR was possible to verify that the polymerization continues doing happen after the conclusion of the photopolymerization; that the spectrum of EPR show the contribution of two species of radicals; that the irradiation dose should be differentiated for the resins, being dependent of the chemical composition, of the composite color and of the translucency degree, among other factors, these have significant influences on the mechanical acting of the material; The re-irradiated resin, after 24h of irradiation generated new radicals, indicating that a fraction of the initiators agents of the polymerization had not reacted still; the resin stored in water at 37°C showed a faster polymerization. The results of the used techniques are complementary and they indicate the resin that generated larger number of free radicals, identified for EPR, show better quality.

Key-Words: EPR. Photopolymerized resins. Free radicals. Mechanic performance. FTIR.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Dente restaurado: a) com amálgama, b) com resina.....	24
Figura 2 – Composição básica de uma resina	28
Figura 3 – Estrutura molecular do monômero Bis-Gma – 2,2 – Bis-[4-(2-Hidroxi-3-Metacriloxipropil-1-Oxi) Fenilpropano	28
Figura 4 – Estrutura molecular do monômero Udma-Dimetacrilato uretano	29
Figura 5 – TEGDMA-Trietilenoglicol Dimetacrilato	29
Figura 6 – Molécula de Canforoquinona (1,7,7 Trimethylbicyclo [2.2.1]Heptane-2,3-Dione)	31
Figura 7 – A) Fórmula estrutural da Canforoquinona; b) Canforoquinona no estado excitado triplete: esquema de promoção de energia no orbital para a transição $n\pi^*$ da Canforoquinona.....	36
Figura 8 – No exciplex ocorre a atração da amina (Dmaema) pela Canforoquinona	36
Figura 9 – a) Doação de um elétron da amina para a CQ, abre a dupla ligação da CQ, gerando um radical livre no c (p1) da CQ. na amina forma um íon cátion e não um radical; b.) abstração de um próton da amina para a CQ, gerará um radical na amina.....	37
Figura 10 – a)Radicais formados: acetila e amino; b) dois modos de desativação do radical acetila.....	37
Figura 11 – Iniciação	38
Figura 12 – Radical amino interagindo com monômero Bis-Gma ;a estrutura do etileno torna-se ativada e as duplas ligações abrem-se.	39
Figura 13 – Estrutura do radical Metacrilato (I).....	40
Figura 14 – Estrutura do radical Metacrilato (II).....	40
Figura 15 – Abstração de hidrogênio.....	40
Figura 16 – Formação do radical Metacrilato III, pela abstração do hidrogênio do monômero pelo radical amino	41
Figura 17 – Estrutura do radical Alílico, (Radical III) de baixa reatividade por causa da estabilização da ressonância	44

Figura 18 – A formação de retículos, devido às ligações cruzadas entre moléculas, “amarra” as cadeias, impedindo o seu deslizamento, umas sobre as outras, aumentando a resistência mecânica e tornando o polímero infusível e insolúvel	46
Figura 19 – Variação dos estados de energia do spin como uma função do campo magn aplicado	49
Figura 20 – Estrutura hiperfina aumenta durante a interação entre o elétron desemparelhado e núcleos com spin $\frac{1}{2}$	56
Figura 21 – Composição do dente	57
Figura 22 – Escala vita (SSWHITE)	61
Figura 23 – -Fotopolimerização com fonte halógena.	61
Figura 24 – Especificações da lâmpada halógena	62
Figura 25 – a)Representação esquemática da emissão de fótons de um LED; b) fonte fotopolimerizadora LED ultra blue, de intensidade variável de 339, 492 e 700 mw/cm^2	64
Figura 26 – Diagrama do espectrômetro de RPE	65
Figura 27 – Curva de RPE - absorção (a) e a primeira derivada (b).....	67
Figura 28 – Posição da amostra na cavidade ressonante: 1-amostra, 2-padrão interno.....	67
Figura 29 – Espectro de RPE de MgO:Mn^{2+} a temperatura ambiente.....	70
Figura 30 – Esquema de distribuição de campo em uma cavidade te011 cilíndrica	72
Figura 31 – a) Espectrômetro de RPE, JEOL, modelo Jes-Pe-3x; b) amostra pronta para análise.....	74
Figura 32 – Teste de saturação de potência: a) espectro obtido para potências variáveis de 0.1 a 200 mw; b) dados da fig. 31a. Plotado raiz quadrada da potência x amplitude do sinal	76
Figura 33 – Teste de saturação de potência do marcador.....	77
Figura 34 – Seleção da modulação	83
Figura 35 – Fotopolimerização dentro da cavidade.....	84
Figura 36 – a) Espectrômetro de RPE BRUKER; b) fotopolimerizador na cavidade.....	86
Figura 37 – a) Pastilhador; b) Pastilha.....	87
Figura 38 – Espectrômetro de infravermelho Ft-Ir Shimadzu modelo 8300-UEL.....	89

Figura 39 – a) Máquina universal de ensaios mecânicos; b) amostra com fratura; c) ponteira da maquina para a análise de resistência flexural; d) material para a elaboração do espécime	90
Figura 40 – a) Molde de aço inox para o ensaio de resistência a compressão; b) espécimes; c) esquema de forças de compressão; d) ponteira da máquina para a análise de resistência acompressão	92
Figura 41 – a) Microdureza superficial; a) amostra sendo analisada.; b) imagem representativa da endentação da ponta de diamante (Vickers) sobre o compósito resinoso	94
Figura 42 – Picnômetro a gás. Mulptycnometer quantachrome instruments	96
Figura 43 – Esquema de fotoativação do corpo de prova.....	97
Figura 44 – a) Espectrofotômetro de esfera, X RITE, modelo SP 62; b) amostras.....	98
Figura 45 – a) Spot Cooler (BAL-TEC/SCD 050 Sputter Coater) fazendo o recobrimento dos espécimes com ouro ou carbono; b) amostras recobertas com carbono para a análise de EDS; c) amostras recobertas com ouro para análise de MEV; d) EDS	99
Figura 46 – Esquema de passagem do elétron até a amostra.....	102
Figura 47 – Espectro de RPE, obtido em banda x para a primeira derivada do espectro de absorção dos radicais gerados na resina composta fotopolimerizável, z100, irradiada por luz visível.....	105
Figura 48 – Formação do espectro de RPE	106
Figura 49 – Dados da simulação de acordo com os valores indicados para a intensidade do conjunto de 5 + 4 linhas	107
Figura 50 – Diagrama de energia construído para o radical I e III.....	108
Figura 51 – Espectro da derivada e integral do espectro de absorção de RPE para o radical livre.....	109
Figura 52 – Espectros obtido no espectrômetro Elexsys e 680 banda x (Alemanha).....	110
Figura 53 – Simulação da resina macerada identificada por RPE em banda x, após 15 dias de sua elaboração	111
Figura 54 – Simulação da resina macerada identificada por RPE em banda x, após 15 dias de sua elaboração.	112
Figura 55 – Simulações do espectro de RPE da resina composta em banda Q.....	114
Figura 56 – Formação do espectro de RPE para a resina, obtido em banda w.....	116
Figura 57 – Resina macerada, por RPE em banda w.....	118

Figura 58 – Decaimento dos radicais livres em função do tempo para as diversas resinas.....	120
Figura 59 – Evolução dos radicais, por RPE para as resinas z100 (3m Espe) e Opallis (FGM), ambas na cor a2, registradas ao longo de um dia e até o limite de detecção do espectrômetro de RPE	121
Figura 60 – Espectro de absorção na região da banda de estiramento do grupo aromático da resina Opallis	122
Figura 61 – A) análise da resistência à flexão da resina z100 em função do tempo de irradiação; b) análise resistência flexural das resinas z100 e Opallis por fonte halógena LED	123
Figura 62 – a) análise de resistência a compressão em função da composição química, do tempo de envelhecimento e da fonte de irradiação	124
Figura 63 – Microdureza Vickers em função da composição da resina	126
Figura 64 – Profundidade de polimerização, obtido por meio de teste de raspagem para as resinas z100 (3m ESPE) e Opallis (FGM).....	127
Figura 65 – Fotomicrografias obtida por microscopia eletrônica de varredura ,das resinas: a) z100 (3m ESPE) e b) Opallis (FGM).....	131
Figura 66 – Decaimento dos radicais em função da cor da resina Master Fill registrado durante as primeiras 24 h após a irradiação e até o limite de detecção do espectrômetro RPE	132
Figura 67 – Decaimento dos radicais nas resinas Opallis indicada para o esmalte (a2) e a dentina (a2 e b3) registrado nas primeiras 24h após a irradiação (fig. Inserida) e decaimento total.....	136
Figura 68 – Análises de resistência mecânica, em função da cor, para a resina Master Fill: a) resistência flexural e b) resistência a compressão	137
Figura 69 – Análise da resistência flexural da resina Opallis:a) em função da cor; b) em função da translucidez(indicação: esmalte ou dentina).....	137
Figura 70 – Resistência a compressão para a resina Opallis em função de: a) cor ((a2 e b3); b)- translucidez (indicações para esmalte e dentina, na cor a2).....	137
Figura 71 – Microdureza Vickers: a) em função da cor para a resina Master Fill; e (b) resina Opallis, em função da translucidez , na cor a2.....	139
Figura 72 – Grau de polimerização em função de: a) cor da resina Master Fill e b.) Indicação da resina Opallis indicada para o esmalte ou a dentina.	139

Figura 73 – Variação dimensional em função da cor da resina Master Fill	141
Figura 74 – Profundidade de polimerização obtido por meio do teste de raspagem, em função da quantidade de pigmentos da resina Master Fill nas cores: a2, a4 e incolor.....	141
Figura 75 – Profundidade de polimerização em função da: cor para a resina Opallis nas cores a2 e b3 destinadas adentina.; e (b) em função da translucidez.....	144
Figura 76 – Espectro de RPE da resina z100 (3m ESPE) resfriada em nitrogênio líquido a -196°C	145
Figura 77 – Espectro de r p e para: resina z100 (3m) a 10°C e à temperatura ambiente de $26,5^{\circ}\text{C}$ (preto), irradiadas por 40s.....	146
Figura 78 – Intensidade relativa de radicais x tempo de irradiação para diversas amostras de z100 irradiada por fonte LED, e ; fig. Inserida corresponde a amostras irradiadas por fonte halógena.....	147
Figura 79 – Decaimento dos radicais, por RPE, em função do meio em que foram armazenados	148
Figura 80 – Resina irradiada por 40s, após, analisada por EPR, re-irradiada na cavidade por mais 40s e analisada por RPE, e assim sucessivamente	149
Figura 81 – Re-irradiação após 24 h para as resinas armazenadas em diversos meios	151
Figura 82 – Registro do espectro de RPE durante a geração do radical livre.	152
Figura 83 – Formação dos radicais por 200s de irradiação na cavidade de RPE	153
Figura 84 – Concentração de duas espécies de radicais metacrilatos no compósito z100	154
Figura 85 – Formação e decaimento dos radicais para cinco amostras da resina z100 (3m ESPE) na cor a2, irradiada dentro da cavidade por tempos de 16 a 20s.....	155
Figura 86 – Análise da proporção da CQ e amina na resina experimental da UEM.....	156

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros da Hamiltoniana de spin.....	51
Tabela 2 – Características das resinas compostas.....	58
Tabela 3 – Frequência e campo magnético para ressonância para a diversas bandas de microondas.....	69
Tabela 4 – Dados do teste de saturação de potência.....	75
Tabela 5 – Parâmetros utilizados no picnômetro.....	95
Tabela 6 – Análise dos fatores a e b.....	104
Tabela 7 – Parâmetros de RPE obtidos da simulação da resina macerada e não macerada, em banda X.....	111
Tabela 8 – Parâmetros cinéticos obtidos através de ajustes de 1ª ordem, para o decaimento dos radicais para as resinas Z100 (3M ESPE) e Opallis (FGM): Constante cinética (k); tempo de meia vida ($\tau_{1/2}$) e intensidade relativa (ir).....	119
Tabela 9 – Análise do GC em função da composição da resina.....	125
Tabela 10 – Média dos resultados das análises de Profundidade de Polimerização, Contração Volumétrica, Translucidez (T), Solubilidade e Sorção.....	128
Tabela 11 – Presença dos grupos funcionais mais relevantes no composto por EDS....	129
Tabela 12 – Resultados das análises realizadas.....	134
Tabela 13 – Parâmetros cinéticos obtidos através de ajustes de 1ª ordem para as resinas Master Fill e Opallis.....	135
Tabela 14 – Grau de conversão (GC) obtido por espectroscopia de FTIR para as resinas Master Fill (Biodinâmica) e Opallis (FGM).....	140
Tabela 15 – Translucidez.....	142
Tabela 16 – Solubilidade e sorção da resina Master Fill (esmalte) em função da variação na quantidade de pigmentos (cor) e da resina Opallis em função da cor e da translucidez.....	143
Tabela 17 – Resultados obtidos das análises.....	147
Tabela 18 – Parâmetros cinéticos obtidos para a análise do decaimento dos radicais nas resinas armazenadas nos diversos meios.....	150
Tabela 19 – Análise do comportamento do radical quando re-irradiado após 24h.....	150
Tabela 20 – Resinas re-irradiadas na cavidade, após 24h.....	155

Tabela 21 – Parâmetros cinéticos obtidos a partir da análise por RPE da irradiação na cavidade.....	155
Tabela 22 – Porcentagem de CQ e amina	156

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Bis-GMA	Bisfenol A-glicidil metacrilato
Bis-EMA	Bisfenol-A-etoxilatado metacrilato
CQ	Canforoquinona
DMAEMA	Dimetilaminoetil metacrilato
EGDMA	Etilenoglicol dimetacrilato
CG	Grau de Conversão
LED	Diodo Emissor de Luz
LH	Luz halógena
RL	Radicais livres
TEGDMA	Trietilenoglicol dimetacrilato
UDMA	Uretano dimetacrilato
UEDMA	Uretano etoxilatado dimetacrilato

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	23
2.1	RESINAS COMPOSTAS FOTOPOLIMERIZÁVEIS	23
2.1.1	Histórico	23
2.1.2	Composição da Resina	27
2.1.2.1	Monômeros	28
2.1.2.2	Fotoiniciador	30
2.1.2.3	Co-iniciador (potencializador)	31
2.1.2.4	Partículas de carga	32
2.1.2.5	Agente silano	33
2.1.2.6	Inibidor de polimerização	33
2.1.2.7	Modificadores ópticos	33
2.1.3	Polimerização	34
2.1.3.1	Reação química fotoiniciada	35
2.1.3.1.1	Iniciação	35
2.1.3.1.2	Propagação	41
2.1.3.1.3	Terminação	43
2.2	RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)	45
2.2.1	Teoria Fundamental de RPE	45
2.2.1.1	Fator espectroscópico	50
2.2.1.2	A Hamiltoniana de spin	52
2.2.1.3	Parâmetros principais do espectro de RPE	52
2.2.1.3.1	Intensidade da Integral	53
2.2.1.3.2	Intensidade Relativa de Radicais	53
2.2.1.3.3	Largura de Linha	54
2.2.1.3.4	Estrutura Hiperfina	54
3	OBJETIVOS	55
3.1	OBJETIVOS GERAIS	55
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	55

4 MATERIAL E MÉTODOS	56
4.1 MATERIAL.....	56
4.1.1 Amostras.....	59
4.1.2 Fotopolimerizador.....	59
4.1.2.1 Fonte halógena.....	62
4.1.2.2 Fotopolimerizador LED (luz emitida por diodo).....	63
4.2 MÉTODOS.....	63
4.2.1 Ressonância Paramagnética Eletrônica.....	63
4.2.1.1 Espectrômetro de RPE.....	64
4.2.1.1.1 <i>O Espectro de RPE</i>	66
4.2.1.1.2 <i>Sistemas Principais</i>	66
4.2.1.1.2.1 <i>Sistema de campo magnético</i>	66
4.2.1.1.2.2 <i>Calibração do campo magnético</i>	68
4.2.1.1.2.3 <i>Sistema de microondas</i>	69
4.2.1.1.2.4 <i>Cavidade ressonante</i>	70
4.2.1.1.2.5 <i>Sistema de detecção e modulação do campo magnético</i>	71
4.2.1.2 Banda X.....	72
4.2.1.2.1 <i>Seleção dos Parâmetros Operacionais do Espectrômetro de RPE e das Amostras</i>	73
4.2.1.2.1.1 <i>Potência de microondas</i>	76
4.2.1.2.1.2 <i>Amplitude de modulação do campo magnético</i>	77
4.2.1.2.1.3 <i>Marcador de campo</i>	77
4.2.1.2.1.4 <i>Seleção das amostras</i>	78
4.2.1.2.1.5 <i>Tratamento dos dados obtidos</i>	79
4.2.1.2.2 <i>Análises Realizadas</i>	79
4.2.1.2.2.1 <i>Irradiação fora da cavidade</i>	80
4.2.1.2.2.1.1 <u>Interpretação do espectro de RPE em banda X</u>	80
4.2.1.2.2.1.2 <u>Análise do comportamento do radical em função da composição química das resinas (A2)no decorrer do tempo</u>	80
4.2.1.2.2.1.3 <u>Teste da cor e do grau de translucidez</u>	81
4.2.1.2.2.1.4 <u>Dose de irradiação</u>	81
4.2.1.2.2.1.5 <u>Análise do decaimento dos radicais, após 24h, em função do meio de arm</u>	81
4.2.1.2.2.1.6 <u>Teste da re-irradiação</u>	82

4.2.1.2.2.1.7 <u>Análise da proporção de Canforoquinona e Amina para a obtenção de maior quantidade de radicais livres</u>	82
4.2.1.2.2.2 <i>Irradiação dentro da cavidade</i>	84
4.2.1.3 RPE em banda Q	84
4.2.1.4 RPE em banda W	85
4.2.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier	88
4.2.3 Testes de Resistência Mecânica	88
4.2.3.1 Resistência flexural	89
4.2.3.2 Resistência a compressão	90
4.2.4 Microdureza Superficial	93
4.2.4.1 Grau de polimerização	93
4.2.5 Contração Volumétrica	96
4.2.6 Translucidez	97
4.2.7 Sistema de Energia Dispersiva (Eds/ Edx) Acoplado ao Mev	98
4.2.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (Mev)	99
4.2.9 Teste de Raspagem	99
4.2.10 Solubilidade e Sorção	99
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	101
5.1 INTERPRETAÇÃO DO ESPECTRO DE RPE PARA O RADICAL LIVRE DA RESINA RESTAURADORA FOTOPOLIMERIZÁVEL	101
5.1.1 Considerações	115
5.2 ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA NA POLIMERIZAÇÃO DAS RESINAS E A IMPORTÂNCIA DA ESPECTROSCOPIA DE RPE PARA ESTE ESTUDO	115
5.2.1 Considerações	129
5.3 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS ADITIVOS, RESPONSÁVEIS PELA COLORAÇÃO E PELO GRAU DE TRANSLUCIDEZ, NA POLIMERIZAÇÃO E NO DESEMPENHO MECÂNICO DE RESINAS COMPOSTAS COMERCIAIS	130
5.3.1 Considerações	143
5.4 ANÁLISE POR RPE DO COMPORTAMENTO DO RADICAL METACRILATO NAS RESINAS EXPOSTAS A DIVERSOS AMBIENTES	144
5.4.1 Considerações	157

CONCLUSÕES 158

REFERÊNCIAS 160

1 INTRODUÇÃO

As resinas restauradoras fotopolimerizáveis são compósitos resultantes da mistura de monômeros de base de metacrilatos, fotoiniciadores e cargas inorgânicas. Desde a sua introdução no mercado na década de 70, elas têm passado por grandes evoluções, e hoje dominam o campo das restaurações dentárias onde antes se empregava as ligas metálicas. Isto se deve a sua praticidade, desempenho, além da cor muito próxima à do dente natural. Muito embora estes compósitos sejam empregados comumente, eles ainda apresentam vários problemas incluindo a contração de polimerização, monômeros residuais, absorção de água e coeficiente de expansão maior do que o do dente humano.

A presença do material não polimerizado afeta as propriedades mecânicas, provoca modificações na cor, reduz a longevidade e pode também afetar a saúde do paciente (PEREIRA; TELO; NUNES, 2008); fazendo-se então necessários novos estudos laboratoriais e clínicos para que se possa evitar, ou se não, minimizar, os problemas gerados nas restaurações.

Estas resinas polimerizam-se por meio da absorção de luz por um iniciador contido na resina, que uma vez ativado, irá reagir com um agente redutor para produzir radical livres primários. A partir destes desencadeia-se a reação de polimerização do compósito.

Sendo a polimerização dirigida por radicais livres é necessário conhecer o comportamento desta espécie paramagnética. Vindo de encontro a esta necessidade a espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) possui algumas peculiaridades que podem representar vantagens para o monitoramento da polimerização dessas resinas em relação às técnicas convencionais, pois permite o acompanhamento do processo completo da cinética da formação e terminação do radical, podendo ser empregada tanto para resinas quimicamente ativadas quanto para as fotopolimerizáveis. Os experimentos apresentam a vantagem de serem rápidos, não destrutivos, seguros e reprodutíveis. A RPE opera baseada na absorção ressonante de energia de microondas por elétrons desemparelhados presentes na amostra, em função da intensidade do campo magnético aplicado. Isto ocorre porque a energia de microondas absorvida causa transições entre níveis de energia do sistema de spin da amostra (TIBA; CULBERTSON; BERLINER, 1998). Ela já tem sido muito utilizada para o estudo das resinas sob diversas situações, entre as quais: Irradiação a diferentes comprimentos de onda (BULLOCK; SUTCLIFFE, 1964); tempo necessário para a cura em função da composição química (OTTAVIANI et al., 1992) ou em função da

espessura da amostra (SUSTERCIC et al., 1997); Dureza das resinas em comparação ao número relativo de radicais (SANO; MELLO, 1999); Grau de conversão (LOVELL et al., 2001); Análise dos agentes iniciadores da polimerização (TESHIMA et al., 2003); Variações nos monômeros que compõem a matriz resinosa e influência na reação química (LOVELL et al., 2001; DOETSCHMAN; MEHLENBACHER; CYWAR, 1996); Comportamento dos radicais metacrilatos em função do tempo de estocagem (PEREIRA; TELO; NUNES, 2008). Possibilitando também estudar a cinética de polimerização em tempo real, fotopolimerizando a resina dentro do espectrômetro de RPE (SANO; MELLO, 2001), entre outros estudos.

Esses trabalhos demonstram a importância da técnica para o estudo da polimerização das resinas, entretanto, que se tenha conhecimento, não há trabalhos sobre a interpretação do espectro de RPE para as resinas, nas bandas Q e W, como também da resina macerada estudada em banda X, fazendo-se necessário, já que há mais de 40 anos, as dúvidas permanecem, sobre qual espécie de radical dá continuidade ao processo de polimerização, sendo possível a identificação através da interpretação do espectro em banda X.

Em relação ao fator cor, não existem trabalhos realizados com RPE, existem trabalhos realizados com técnicas isoladas, porém, não há um consenso se este fator afeta ou não a polimerização das resinas; no presente trabalho sobre a influência da cor e da translucidez no processo de polimerização e o que isto acarreta no desempenho mecânico das resinas, foi realizada uma correlação das informações obtidas por RPE com diversas análises para a confirmação desta questão (FONTES et al, 2009b, 2009c).

Existem muitos trabalhos sobre a resina Z100 (3M ESPE), porém, nenhum deles avaliou a influência da composição química utilizando esta resina em comparação com a resina Opallis (FGM), correlacionando os resultados obtidos por RPE com os de outras técnicas, a fim de interpretar a relação existente entre o comportamento do radical livre e o desempenho mecânico do material (FONTES et al, 2009a); e também, não foram encontrados trabalhos sobre a re-irradiação da resina após ter sido armazenada em diversos meios.

Diante do exposto, o presente trabalho foi realizado com o objetivo de estudar o comportamento dos radicais responsáveis pela “cura” das resinas fotopolimerizáveis, através da interpretação do espectro de RPE obtido para o radical livre, correlacionando as informações com o desempenho do material obtido através das diversas análises realizadas.

Resinas compostas foram avaliadas por RPE nas bandas X, Q e W, para investigar o comportamento dos radicais durante e após a fotopolimerização, com variáveis monitoradas por banda X, quanto a: cor, composição, forma de irradiação, tempo de

irradiação e re-irradiação; FTIR foi utilizada para a obtenção do grau de conversão do monômero a polímero para avaliar se uma dada resina foi corretamente polimerizada; Métodos mecânicos, assim como força de resistência Flexural e resistência a Compressão foram usados para avaliar o perfil de dureza no material; Microdureza superficial foi utilizada para avaliar o grau de dureza na superfície do material e também para fornecer o grau de polimerização (ou % de profundidade de polimerização) cujo objetivo era o de verificar a profundidade de polimerização do material; Testes de raspagem foram utilizados para obtenção da profundidade de cura; Medida de contração volumétrica foi realizada para avaliar as mudanças nas dimensões do material após a cura; O Sistema de Energia Dispersiva (EDS) foi utilizado para sondar os elementos químicos que compõem o material; a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para identificar o tipo, formato e distribuição das partículas de carga; a medida dos parâmetros de cor forneceu informações sobre a translucidez da amostra e os testes de solubilidade e sorção foram realizados para a obtenção da quantidade de absorção de água e lixiviação do material.

A seqüência deste trabalho está organizada da seguinte forma:

- No segundo capítulo é apresentado uma revisão bibliográfica sobre tudo que cerca o tema da tese: o material de estudo (resinas), a reação de polimerização e a principal técnica utilizada (RPE).
- No terceiro capítulo são apresentados os objetivos do trabalho;
- No quarto capítulo são descritos os materiais e métodos utilizados na realização do trabalho;
- Os resultados experimentais bem como sua discussão são apresentados no capítulo 5;
- O ultimo capítulo é constituído das conclusões e perspectivas de estudo.

Apesar de existirem, muitos trabalhos sobre esse material restaurador estético, vários problemas gerados pela incompleta polimerização ainda permanecem, tornando-se necessário a realização de novas investigações com metodologias que possam contribuir para um melhor entendimento das propriedades físico-químicas deste produto.

O estudo aqui apresentado tem sua relevância por contribuir para um melhor entendimento do processo de polimerização e do comportamento desse material, visando fornecer aos usuários, informações que possam ajudá-los na obtenção de um material de melhor qualidade clínica.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 RESINAS COMPOSTAS FOTOPOLIMERIZÁVEIS

2.1.1 Histórico

Neste último século o mundo passou por muitas transformações e grande parte destas com o objetivo de tornar a vida do ser humano melhor e mais longa. Na Odontologia também houve muitas mudanças nos últimos anos.

Por mais de 150 anos os dentistas têm usado a liga de amálgama para efetuar restaurações em pré-molares e molares. Apesar da vantagem da reabilitação da função mastigatória ser conseguida de um modo bastante rápido e fácil, com um material relativamente barato, existem desvantagens como a corrosão, a facilidade de fratura e a grande quantidade de tecido dental sadio que tem de ser removido a fim de se obter uma forma de cavidade aceitável para uma boa retenção. É diferente da estrutura dentária, é quebradiço, é escuro e possui baixa resistência à tração (BARATIERI et al., 1998). Tudo isso, juntamente com o debate sobre os riscos do amálgama à saúde em função do mercúrio, direcionou a pesquisa odontológica ao desenvolvimento de uma alternativa ao amálgama. Esse substituto deveria ser um material biologicamente aceitável, esteticamente agradável, e ter uma combinação ideal de propriedades mecânicas, físicas e químicas (SOUZA; CARVALHO; MONDELLI, 2000).

No final dos anos 40, foram lançadas as resinas sintéticas foram empregadas como materiais restauradores porque eram insolúveis, insensíveis à desidratação, de baixo custo e relativamente de fácil manipulação; entretanto elas foram vistas com certo ceticismo, uma vez que se enquadravam parcialmente no quesito estético além de outros problemas (ANUSAVICE, 1998).

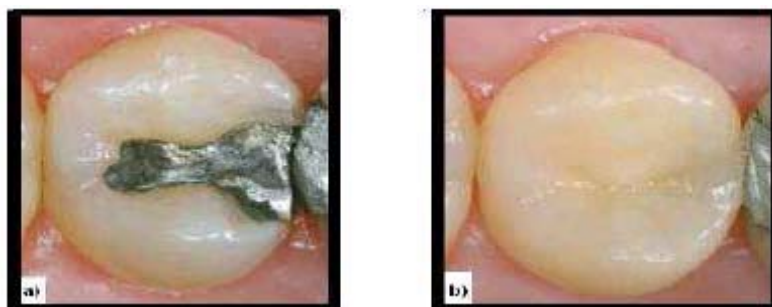


Figura 1 – Dente restaurado: a) com amálgama, b) com resina

Apesar da evolução atingida, a exigência humana requeria um material que se confundisse com o dente.

Este cenário começou a melhorar em 1963, quando Bowen desenvolveu um novo tipo de material composto: o bisfenol A-glicidilmetacrilato (Bis-GMA), um dimetacrilato, e o emprego de um silano para revestir as partículas de carga para que estas tivessem adesão química à resina. Por ter o Bis-GMA um peso molecular maior do que o metilmetacrilato, a densidade da dupla união do grupo metacrilatos é menor no monômero de Bis-GMA, sendo este um fator de redução na contração de polimerização. O emprego do dimetacrilato também resultou em uma grande extensão de ligações cruzadas e em uma melhora nas propriedades mecânicas e estéticas do polímero (ANUSAVICE, 1998; LOVELL et al., 2001). Naquela época não se questionavam as propriedades mecânicas e físicas do material, mas sim a coloração semelhante à do esmalte dental. A resina proposta por Bowen, inicialmente, apresentava ativação através de uma reação química entre um agente iniciador constituído de peróxido de benzoíla e um ativador constituído por uma amina terciária.

Quando as duas pastas contendo os dois componentes eram misturadas, ocorria uma energização que provocava a formação de radicais livres, pela quebra da dupla ligação do carbono, os quais procuravam se unir a outros para determinar estabilidade química. Esse processo promovia a ligação de várias moléculas para formar uma molécula maior (o polímero) e o processo de polimerização por adição era iniciado (ANUSAVICE, 1998; RUEGGBERG; ERGLE; LOCKWOCK, 1997). Como a polimerização iniciava-se imediatamente após a mistura, o profissional estava limitado a um curto espaço de tempo durante o qual necessitava inserir o material no preparo cavitário e a mantê-lo em posição até o final da reação (RUEGGBERG; ERGLE; LOCKWOCK, 1997). Além disso, a mistura das pastas levava ao efeito deletério de incorporação de bolhas no interior da massa durante a

manipulação, além da dificuldade de se obter uma correta proporção, o que poderia acarretar em excesso de iniciador ou ativador sem reação e posterior mudança de cor da resina.

Com o intuito de contornar alguns desses problemas, no final da década de setenta, as resinas compostas sofreram modificações no seu sistema de ativação, até então de natureza química, foram desenvolvidos sistemas foto ativados e a reação de polimerização era desencadeada pela exposição da resina à luz ultravioleta, não havendo necessidade de proporcionar e misturar duas partes (SOUZA; CARVALHO; MONDELLI, 2000; BOSQUIROLI, 2003; PHILLIPS, 1986).

Inicialmente foram utilizados espectros de luz ultravioleta, com comprimentos de onda de 10 nm a 380 nm a qual oferecia riscos à visão, tanto do operador quanto do paciente e proporcionavam propriedades físicas e mecânicas insatisfatórias ao compósito (STANSBURY, 2000). À vista destes malefícios, passou-se a utilizar outros comprimentos de onda situados no espectro da cor visível, 400 nm a 700 nm (POULOS; STYNER, 1997), que além de proporcionar maior profundidade de polimerização, permitiram a fotoativação em menor período de tempo (RUYTER; OYSAED, 1982). Para o uso destas fontes fotopolimerizadoras, foi necessário o desenvolvimento de compósitos restauradores apropriados, os quais passaram a conter fotoiniciadores sensíveis a luz visível. O uso do sistema ativador/iniciador baseado na combinação canforoquinona/amina terciária foi adotado, sendo o sistema mais utilizado nos compósitos restauradores odontológicos (STANSBURY, 2000).

Desde então, as melhorias neste novo compósito contribuíram para que o material restaurador direto se tornasse mais utilizado na clínica odontológica, uma vez que possui solubilidade aceitável, estético, resistente à desidratação, de baixo custo, de fácil manipulação e biocompatível (ALVIM, 2005).

Estes materiais são fornecidos em uma única pasta contida em uma seringa, possuindo um sistema iniciador sensível à luz (geralmente uma alfa-dicetona, que libera os radicais livres) consistindo em uma molécula de fotoinibidor e uma amina ativadora.

Quando estes componentes não são expostos à luz, eles não reagem. Entretanto, a exposição a uma luz com comprimento de onda correto produz um estado de excitação do fotoinibidor e uma interação com a amina para formar os radicais livres que iniciam a polimerização por adição (ANUSAVICE, 1998).

Entretanto, nesses sistemas fotoativados, a polimerização não ocorre por toda a massa, como nas resinas quimicamente ativadas, mas somente onde a luz consegue atingir, com uma intensidade mínima, dentro do espectro de absorção da canforoquinona

(MARTINS et al., 2002; PHILLIPS, 1986). Isso significa dizer, que a luz é absorvida, dispersa e, conseqüentemente, atenuada durante a sua passagem através do material, fazendo com que superfícies mais próximas à fonte de irradiação de luz polimerizem-se mais eficientemente que aquelas mais profundas. Criam-se, com isso, camadas não polimerizadas ou parcialmente polimerizadas, o que acarreta inúmeros prejuízos à restauração, principalmente no que tange as suas propriedades mecânicas. Em síntese, a qualidade de polimerização é determinada pelo grau de conversão do monômero em uma rede polimérica, indicando a quantidade de grupos metacrilatos reativos que reagiram uns com os outros (CHAIN, 1998; ANUSAVICE, 1998).

As resinas compostas apresentam muitas variáveis que interferem na sua permanência ou durabilidade da restauração na cavidade oral, como as constantes infiltrações marginais e contração de polimerização.

Para ativar o agente fotoiniciador, as unidades fotopolimerizadoras tradicionais utilizam uma lâmpada halógena que emite luz pelo aquecimento de um filamento de tungstênio. Essas unidades utilizam um filtro que permite a passagem apenas dos comprimentos de onda entre 400 e 500 nm, que está compreendida na faixa útil (zona azul) do espectro de luz visível (400 – 700 nm) para o processo de fotoativação. As características de cura de um compósito são altamente dependentes do tipo e quantidade de fotoiniciadores presentes. A CQ é o agente fotossensibilizante utilizado na maioria das marcas comerciais disponíveis no mercado, estando presente em concentrações entre 0,17 e 1,03 % p/p da fase resinosa (TAIRA et al., 1988).

A polimerização de qualquer profundidade recai na quantidade de radicais livres liberados. Isto implica que um número de fótons deve estar disponível, e isto é diretamente relacionado com a intensidade de luz e o tempo de exposição (ANUSAVICE, 1998). A polimerização insuficiente da resina está entre as principais causas de insucesso clínico, caracterizado pelo comprometimento estético.

Para melhorar as propriedades físicas de um polímero, dois ou mais monômeros quimicamente diferentes, com algumas propriedades desejáveis, podem ser combinados. O polímero assim formado é chamado de copolímero, e o processo para sua formação é conhecido como copolimerização. Essas propriedades dependem de uma série de fatores que estão relacionados com a composição, o tipo, tamanho e a quantidade de partículas de carga presentes na matriz da resina composta (ANUSAVICE, 1998).

As resinas compostas fotopolimerizáveis revolucionaram a prática da Odontologia Restauradora. Atualmente, estes sistemas dominam em grande parte o mercado

de materiais restauradores estéticos diretos e, ao longo dos últimos dez anos, vem sofrendo modificações apresentando melhores propriedades mecânicas, grande variedade de cor e saturação, permitindo a reprodução satisfatória das características ópticas do esmalte e da dentina.

2.1.2 Composição da Resina

As resinas compostas atuais ainda são baseadas na formulação de Bowen, com algumas modificações. Elas são, por definição, combinações tridimensionais de pelo menos dois materiais quimicamente diferentes, com uma interface distinta separando estes componentes: primeiro uma fase orgânica, a matriz, que é constituída de monômeros, pigmentos, controladores de viscosidade, iniciadores de polimerização, aceleradores e inibidores; segundo, a fase dispersa, que consiste de material de carga inorgânico, contendo, por vezes, partículas de polímero; e, terceiro, a interface, um agente de união que adere tanto à carga inorgânica, quanto à matriz. As propriedades físicas e mecânicas da resina composta são definidas pela matriz específica usada e pela natureza e quantidade de carga inorgânica adicionada. A força e a estabilidade química da união interfacial entre resina e carga irão majoritariamente determinar o comportamento clínico da resina composta (BARATIERI et al.,1998).

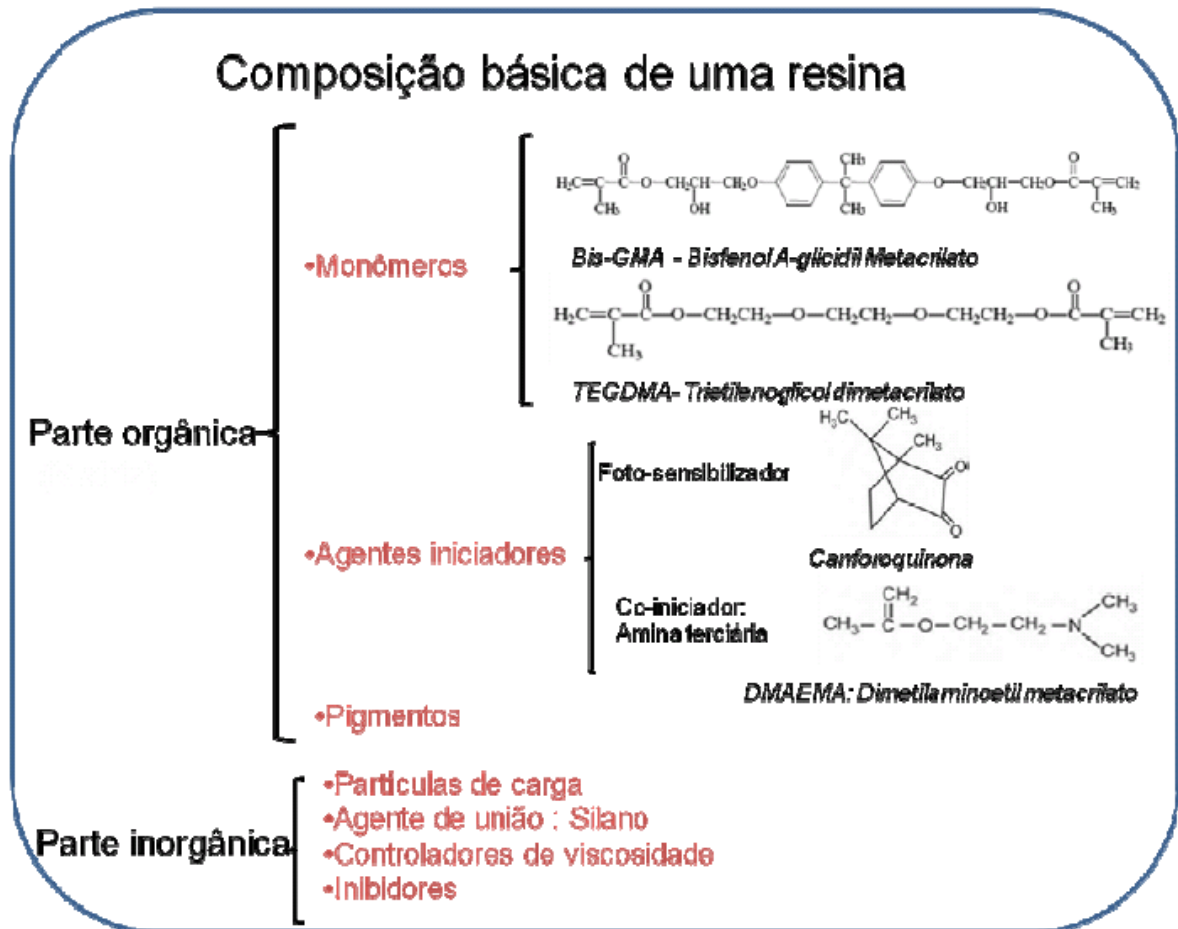


Figura 2 – Composição básica de uma resina.

2.1.2.1 Monômeros

Os monômeros são utilizados na parte orgânica da resina, na formação da matriz. Os mais comuns utilizados nas resinas estão listados abaixo.

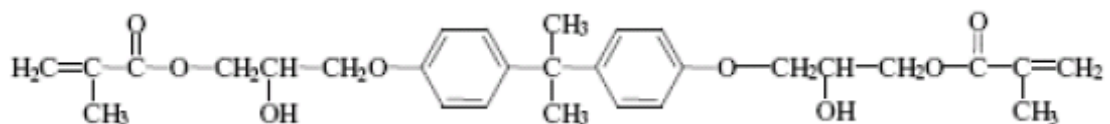


Figura 3 – Estrutura Molecular do Monômero Bis-GMA – 2,2 – bis-[4-(2-hidroxi-3-metacriloxipropil-1-oxi) fenilpropano

O monômero Bis-GMA é excelente para ser usado em materiais dentários porque ele promove mais ligações cruzadas que outros monômeros mais flexíveis (LOVELL et al., 2001). Ele é baseado em espécies dimetacrilato aromáticos que apresentam alto peso molecular (de 512 g/mol) (COMBE; BURKE; DOUGLAS, 1999). Foi introduzido na década de 60 por Bowen, e até os dias de hoje vem sendo utilizado como principal componente da matriz polimérica. A parte central da molécula de Bis-GMA se torna firme por causa da habilidade limitada de rotação dos dois anéis (ANUSAVICE, 1998).

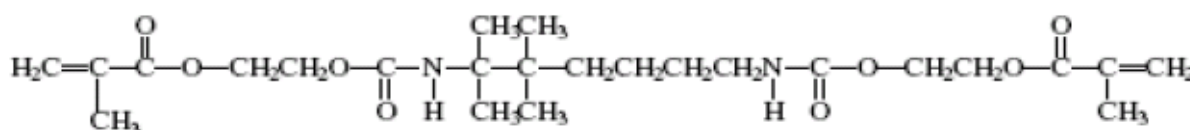


Figura 4 – Estrutura Molecular do Monômero UDMA-Uretano dimetacrilato

O UDMA é o produto da porção alifática do Bis-GMA com um diisocianato. A molécula de UDMA tem dois grupos uretano e sua estrutura da cadeia principal é flexível (ANUSAVICE, 1998).

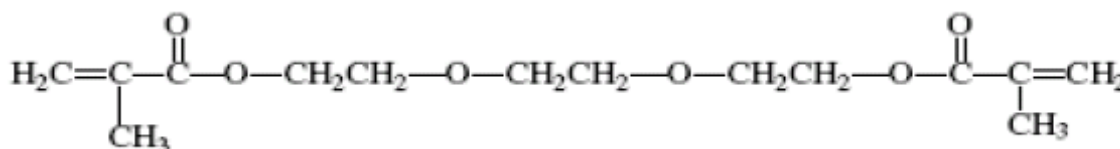


Figura 5 – TEGDMA-Trietenoglicol dimetacrilato

O monômero TEGDMA é empregado como um diluente para reduzir a viscosidade das resinas possibilitando uma melhor homogeneização entre a matriz polimérica e a carga inorgânica, e também facilitando a manipulação clínica do material (COMBE; BURKE; DOUGLAS, 1999). Este monômero diluente apresenta dois grupos metacrilatos reativos por molécula, cujo peso molecular do monômero de 286 g/mol é menor em relação ao Bis-GMA (512 g/mol), sendo então uma molécula mais flexível, cuja flexibilidade está na estrutura da cadeia principal, o que facilita a interação molecular durante a polimerização e aumenta o grau de conversão (ANUSAVICE, 1998; MOSZER; SALZ, 2001 apud MOREIRA, 2005, p. 5; LOVELL et al., 2001). Pelo fato dos monômeros serem divinil (C=C), uma matriz polimérica altamente cruzada se forma rapidamente pelo mecanismo de

geração de radicais livres durante a exposição à fonte de luz azul (\pm 460 nm). Dentre os monômeros liberados, há uma predominância do TEGDMA. Seu baixo peso molecular e sua grande mobilidade pela rede polimérica facilitam sua lixiviação (RUEGGEBERG; ERGLE; LOCKWOOD, 1997).

2.1.2.2 Fotoiniciador

Fotoiniciador é uma molécula que pode absorver luz e, direta ou indiretamente, gerar radicais livres que iniciam o processo de polimerização (STANSBURY, 2000). O sistema fotoiniciador mais utilizado comercialmente para aplicações dentárias é baseado na canforoquinona e diferentes aminas (JAKUBIAK et al., 2003).

A CQ tem baixo coeficiente de absorção molar no espectro de luz visível e é transparente sob esta irradiação. Isto faz a CQ um satisfatório fotoiniciador para a foto cura de resinas restauradoras dentárias. O aumento na quantidade de canforoquinona das resinas compostas leva a um maior grau de conversão dos monômeros, melhorando as propriedades mecânicas e biológicas destes materiais (PEUTZFELDT; ASMUSSEN, 1989; RUEGGEBERG; ERGLE; LOCKWOOD, 1997). Contudo, a canforoquinona se apresenta como um pó de cor amarelo intenso, e sua adição causa o amarelamento do material, dificultando sua incorporação quando se deseja cores mais claras (PARK; CHAE; RAWLS, 1999; SUN; CHAE, 2000). Sua cor característica se deve ao cromóforo, que por absorver luz entre 460 a 485 nm, reflete uma cor resultante na faixa do amarelo-laranja. Essa característica limita a adição de canforoquinona aos compósitos, uma vez que ela pode torná-los excessivamente amarelos, comprometendo o resultado estético final (STANSBURY, 2000; TAIRA et al., 1988). A quantidade de fotoiniciador presente influencia de maneira significativa o grau de conversão de um material, comprometendo diretamente suas propriedades mecânicas (STANSBURY, 2000). Além da cor, a canforoquinona apresenta também como desvantagem sua baixa eficiência de polimerização (ALVIM, 2005). A absorção da CQ na região de 400-500 nm permite seu uso como um fotoiniciador para a fotocura de resinas restaurativas dentárias baseadas em monômeros mono-, di- e multi-funcional. Por causa dos efeitos cancerígenos e foto-alérgico, e o risco de queimar os tecidos, o uso da irradiação abaixo de 400 nm é restringida em aplicações dentárias (NIE et al., 1999).

Uma baixa quantidade de fotoiniciador provavelmente causa a produção de poucos radicais, o que resulta em uma polimerização insuficiente. Por outro lado, uma alta quantidade de fotoiniciador induz uma rápida e intensa produção de radicais livres. Como resultado, muitos dos monômeros acabam perdendo sua habilidade de reação com a cadeia polimérica circunvizinha, e polímeros com peso molecular relativamente baixo são formados. Somado a este fato, muitos dos radicais livres formados rapidamente desaparecem sem serem utilizados na polimerização devido ao seu curto tempo de vida. Frente a este problema, a quantidade apropriada de fotoiniciador deve ser escolhida para promover o maior grau de conversão com menor lixiviação dos componentes (RUEGGEBERG; ERGLE; LOCKWOOD, 1997).

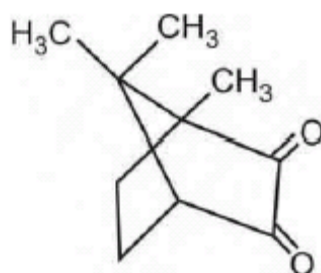


Figura 6 – Molécula de canforoquinona (1,7,7-trimethylbicyclo[2,2,1]heptane-2,3-dione)

A canforoquinona sozinha pode fotoiniciar a polimerização, contudo, gera baixas taxas de radicais. Para acelerar a polimerização, aminas são usadas como co-iniciadores.

A CQ sofre alta lixiviação, uma vez que sua molécula não possui grupos metacrilatos, que poderiam se ligar aos monômeros (RUEGGEBERG; ERGLE; LOCKWOOD, 1997).

2.1.2.3 Co-iniciador (potencializador)

O co-iniciador é um efetivo doador de um átomo de hidrogênio (NIE et al., 1999). O mais comum são as aminas terciárias que são incolores, não interferindo nas propriedades estéticas do material. O aumento na proporção de amina também melhora de

maneira significativa a polimerização do material, mas, assim como a incorporação de canforoquinona é limitada pelo amarelamento do material, o acréscimo de amina também deve ser limitado para prevenir alterações tardias de cor, como ocorre nas resinas quimicamente ativadas (TAIRA, 1988).

2.1.2.4 Partículas de carga

As cargas inorgânicas têm um importante papel nas resinas dentais, pois além de melhorarem as propriedades mecânicas, reduzem o coeficiente de expansão térmica e a contração, aumenta a resistência ao desgaste e contribuem para boa estética (COMBE; BURKE; DOUGLAS, 1999).

No início, eram utilizadas fibras de vidro, esferas de vidro, fosfato de cálcio sintético e sílica fundida. Até o final da década de 70 as partículas de quartzo eram as cargas dominantes, tendo como características serem irregulares, grandes (15 μm) e extremamente duras. Também nesta década surgiram as partículas de sílica coloidal, esféricas e com diâmetro entre 0,02 e 0,4 μm .

Com a evolução das pesquisas, outros tipos de partículas de carga foram sendo utilizadas, como: vidro de bário, boro, zinco, estrôncio, silicato-lítio e alumínio, quartzo, sílica coloidal, vidro de flúor-silicato de alumínio com tamanho médio de 1 a 5 μm (SCHENEIDER, 2005; SOUZA; CARVALHO; MONDELLI, 2000) e a carga contínua, que é composta por somente um único mineral sintético de zircônio/sílica, cujo tamanho da partícula de carga varia de 0,01 a 3,5 μm e são arredondadas (COMBE; BURKE; DOUGLAS, 1999).

Quanto ao tamanho das partículas inorgânicas (, CARVALHO E MONDELLI, as resinas compostas podem ser classificadas em:

- 1 - Macro partículas (convencionais): partículas com tamanho entre 15 e 100 μm ;
- 2 - Híbridas: são compostas por macro e micro partículas com tamanho entre 1 e 5 μm ;

- 3 - Micro-híbridas: são uma combinação entre micro partículas (0,04 μm ;) e partículas maiores de no máximo 2 micrômetros, com tamanho médio de 0,6 e 0,8 μm ;
- 4 - Micro partículas: partículas de tamanho médio de 0,04 μm .

2.1.2.5 Agente silano

Composto presente na formulação da resina composta utilizado como agente de acoplamento, sendo aplicado na superfície das partículas de carga inorgânica com agentes de ligação repelentes à água, proporcionando melhor interação química entre a matriz polimérica e a carga inorgânica (ROYDHOSE, 1981).

2.1.2.6 Inibidor de polimerização

Inibe a polimerização do monômero dimetacrilato durante o armazenamento, aumentando assim o tempo de vida útil durante este período; melhora a estabilidade de cor e previne a polimerização espontânea (ANUSAVICE, 2005). Geralmente é empregado composto com hidroquinona (COMBE; BURKE; DOUGLAS, 1999), como o hidroxitolueno butilato.

2.1.2.7 Modificadores ópticos

São pigmentos constituídos de óxidos metálicos que fornecerão translucidez ou opacidade na tentativa de simular esmalte ou dentina durante a construção de uma restauração (ANUSAVICE, 2005).

2.1.3 Polimerização

É o conjunto de reações químicas intermoleculares segundo o qual as moléculas dos monômeros se unem umas as outras por ligações covalentes, capaz, funcionalmente, de reproduzir-se de forma indefinida para formar polímeros (PHILLIPS, 1986).

A polimerização se interrompe por diversos motivos, entre os quais: esgotamento do monômero, estequiometria desbalanceada, reação de um polímero em crescimento com uma molécula mono funcional ou com outro polímero em crescimento, viscosidade excessiva do meio, etc. A polimerização nunca é totalmente completa e a porcentagem de monômero residual tem influência pronunciada sobre o peso molecular. Ela ocorre através de uma série de reações químicas pelas quais a macromolécula, ou polímero, é constituído por um grande número de moléculas unitárias conhecidas como monômeros. Em outras palavras, um grande número de moléculas de baixo peso molecular (meros) de uma ou mais espécies reage para formar uma molécula única, grande, de alto peso molecular (PHILLIPS, 1986).

Todas as resinas empregadas extensivamente nos procedimentos dentários, no presente, são produzidas em polimerização por adição. Contrariamente à polimerização por condensação, não há alteração de composição durante a polimerização por adição; as macromoléculas são formadas das unidades menores, ou monômeros, sem alteração na composição, pois o monômero e o polímero têm as mesmas fórmulas empíricas. Em outras palavras, a estrutura do monômero é repetida muitas vezes no polímero. Este processo continua sem a formação de subprodutos (PHILLIPS, 1986; LAPICK et al., 1998). Um dos requisitos de um composto polimerizável é a presença de um grupo insaturado, por exemplo, o etileno.

Os radicais livres são gerados durante a irradiação da resina e é através deles que se dará a cura, ou seja, a polimerização da resina. Estes são compostos cuja estrutura química possui um ou mais elétrons desemparelhados, sendo dessa forma muito instáveis, altamente reativos, e de meia vida curta (SANTOS, 2006). Para atingir a estabilidade, estas moléculas necessitam adquirir elétrons e, portanto, reagem com a maioria dos compostos vizinhos, oxidando-os.

O mecanismo exato das reações de polimerização é um tanto obscuro, mas pode-se aceitar que as reações são iniciadas por moléculas ativadas. Esta molécula ativada

“colide” então com outra molécula e a segunda torna-se ativada também. O processo continua e o polímero é finalmente formado.

2.1.3.1 Reação química foto iniciada

O processo de polimerização pode ser descrito como ocorrendo em três estágios: Iniciação, propagação e terminação (WATTS, 2005).

2.1.3.1.1 Iniciação

Na primeira etapa do estágio de iniciação, a CQ (α -dicetona) absorve luz na região visível de comprimento de onda de 400-500 nm no espectro azul devido à transição $n\pi^*$. Nesta transição, absorve energia (fótons), por causa dos grupos C=O do dicarbonil (ROMANI; FAVARO; MASETTI, 1995), o qual produz uma alteração eletrônica na molécula de CQ (fig. 7a), promovendo um elétron para quatro diferentes estados excitados, do fundamental (n) para o estado singleto ($^1\pi^+$ e $^1\pi^-$), que são as transições permitidas, e do fundamental para o estado tripleto ($^3\pi^+$ e $^3\pi^-$), que são as transições parcialmente permitidas, pela absorção da energia luminosa, e por uma transição não radiativa ou cruzada, num processo de relaxação (fig. 7b), passa do estado singleto ($^1\pi^-$) para o tripleto ($^3\pi^-$) e do singleto ($^1\pi^+$) para o estado tripleto ($^3\pi^+$) (TRUFFIER-BOUTRY et al., 2003), com tempo de meia vida de 0,05 ms nesse estado (WATTS, 2005; ANUSAVICE, 1998; SANTOS; SOUZA JUNIOR; MONDELLI, 2002; NIE et al., 1999).

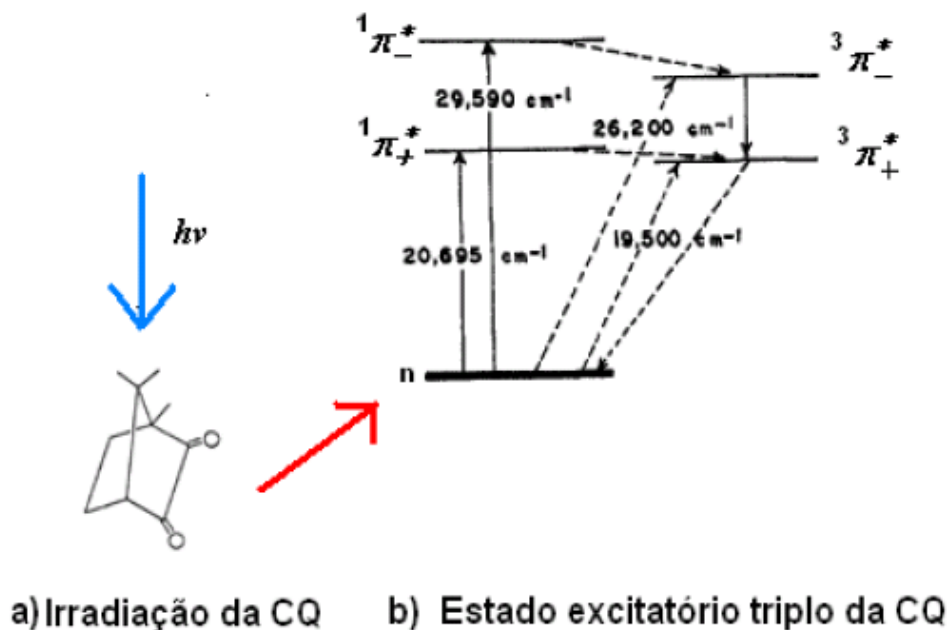


Figura 7 – a) Fórmula estrutural da canforoquinona; b) Estado excitatório triplo da canforoquinona : esquema de promoção de energia no orbital para a transição $\pi\pi^*$ da canforoquinona. Transições permitidas são mostradas com linhas sólidas; transições parcialmente proibidas com linhas pontilhadas. Interação n-orbital a qual é pequena não está mostrada neste diagrama.

Fonte: Tsai e Charney (1969).

No estado excitado tripleto, e somente enquanto permanecer nele, a CQ excitada atrai as moléculas de amina terciária ativadora (fig. 8), interagindo por colisão aleatória, e a transferência de um elétron da amina terciária (do nitrogênio dubleto) para o oxigênio da canforoquinona forma o par íon-radical (STANSBURY, 2000) (fig. 9a), formando um complexo ativado denominado “Exciplex”, um estado excitado de vida-curta. Este radical é uma molécula extremamente reativa, com um elétron livre na região externa procurando interagir para formar uma ligação covalente (SANTOS; SOUZA JUNIOR; MONDELLI, 2002).

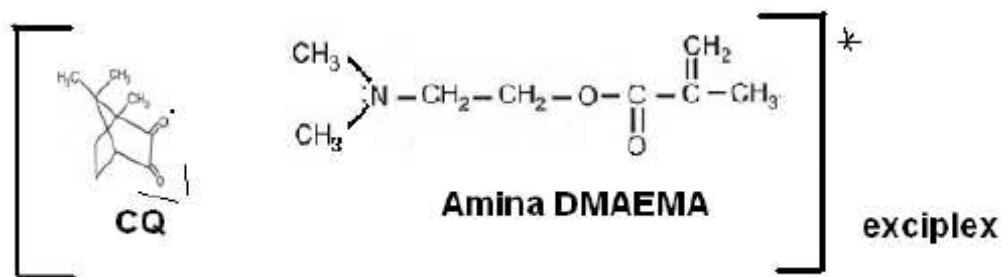


Figura 8 – Atração no exciplex da amina (DMAEMA) pela Canforoquinona

Rearranjos ocorrem neste complexo (fig. 9b) levando a formação de dois radicais, um na canforoquinona e outro na amina terciária (fig. 10). a) b)

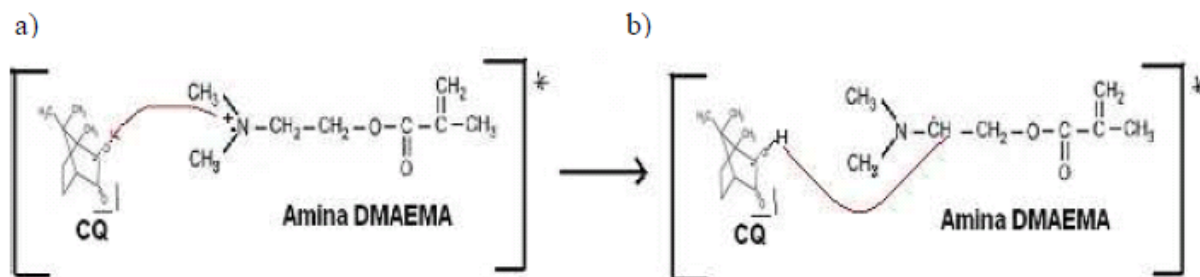


Figura 9 – a) Doação de um elétron da amina para a CQ, abre a dupla ligação da CQ, gerando um radical livre no C (p1) da CQ. Na Amina forma um íon cátion; b) Abstração de um próton da amina para a CQ, gerará um radical na amina.

No estado excitado “Exciplex”, a amina transfere um hidrogênio (próton H⁺) localizado no carbono α para a dicetona, formando um complexo CQ/Amina (fig. 9). A partir da clivagem (quebra) intramolecular desse complexo, ocorre a liberação dos radicais livres, radical amino e radical acetila (Fig. 10a).

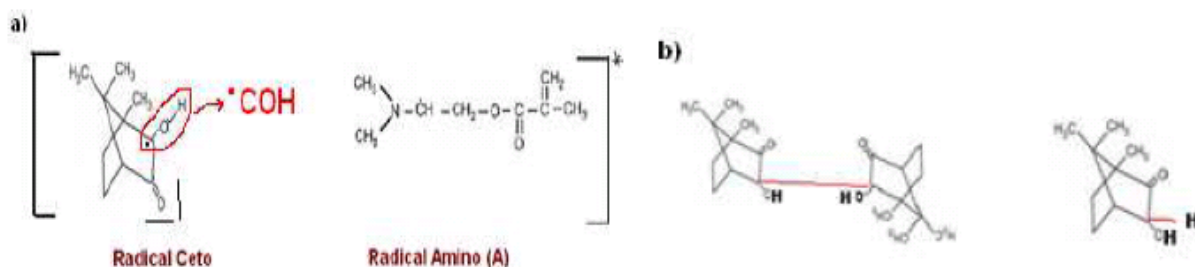


Figura 10 – Radicais formados: a) Acetila e Amino; b) dois modos de desativação do radical Acetila (pinacol)

O radical amino, derivado da amina, é o responsável pelo **início** da reação de polimerização; o radical acetila da canforoquinona é, segundo alguns autores, inativo (GOMES, 2003; NIE et al., 1999; WATTS, 2005; TESHIMA et al., 2003; TRUFFIER-BOUTRY et al., 2003). A canforoquinona pode sofrer fotólise da sua ligação C-C, separando os grupos carbonil e formando dois radicais carbonila. Contudo, a sua estrutura em “gaiola” dificulta a saída destes radicais, que por estarem conectados estruturalmente, tem alta probabilidade de se combinarem (TAIRA et al., 1988) para formar um pinacol (Fig.10b), ou seja, uma dimerização, ou desativar-se pela captura de hidrogênio do sistema (abstração de

hidrogênio); Este radical iniciador pode retardar a polimerização devido às reações de terminação (WATTS, 2005; TESHIMA et al., 2003); por isso a necessidade da adição de uma amina terciária como um co-iniciador para adquirir uma rápida e eficiente polimerização.

Desta forma se **inicia** a reação em cadeia (conhecida por iniciação ou indução na segunda etapa deste primeiro estágio, onde, após a reação dos fotoiniciadores (CQ/amina), o radical livre amino (WATTS, 2005; TESHIMA et al., 2003) ataca a dupla ligação de um monômero (fig. 11), transferindo o sítio ativo e unindo-se ao monômero (fig.12), dando início à polimerização (CANEVAROLO JUNIOR, 2003). Este período é fortemente influenciado pela pureza do monômero. Quaisquer impurezas presentes, que possam reagir com os grupos ativados, podem aumentar a duração deste período (PHILLIPS, 1986).

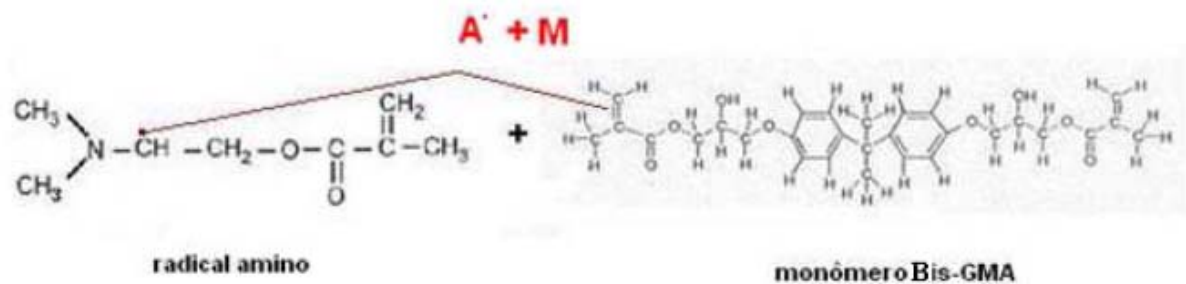
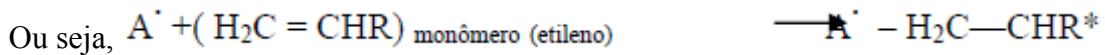


Figura 11 – Iniciação: Formação do radical metacrilato



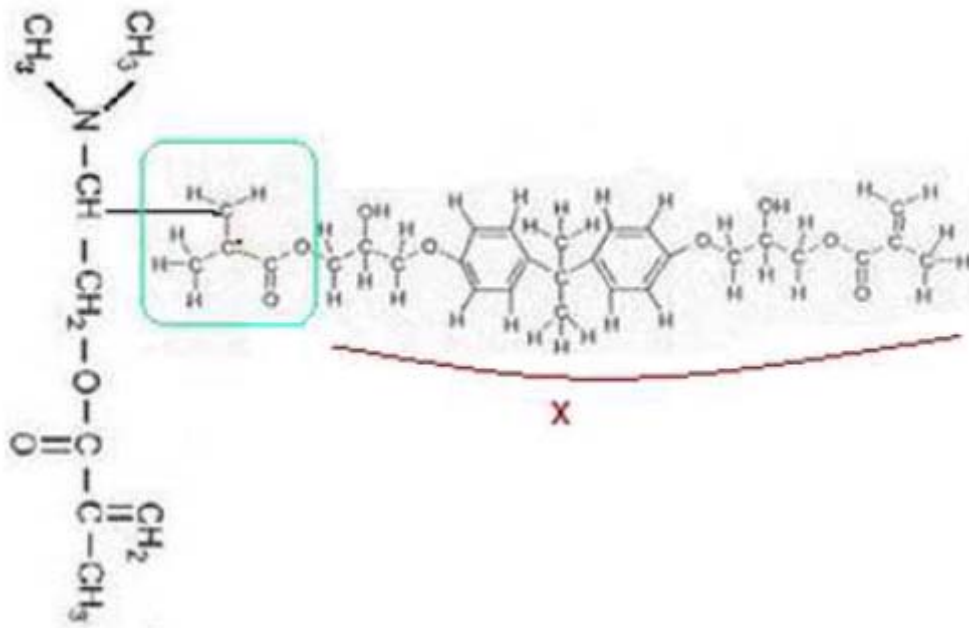


Figura 12 – Radical amino interagindo com monômero Bis-GMA. A estrutura do etileno (C=C) torna-se ativada e as duplas ligações se abrem.

Na figura 13 está representada a estrutura do radical formado.

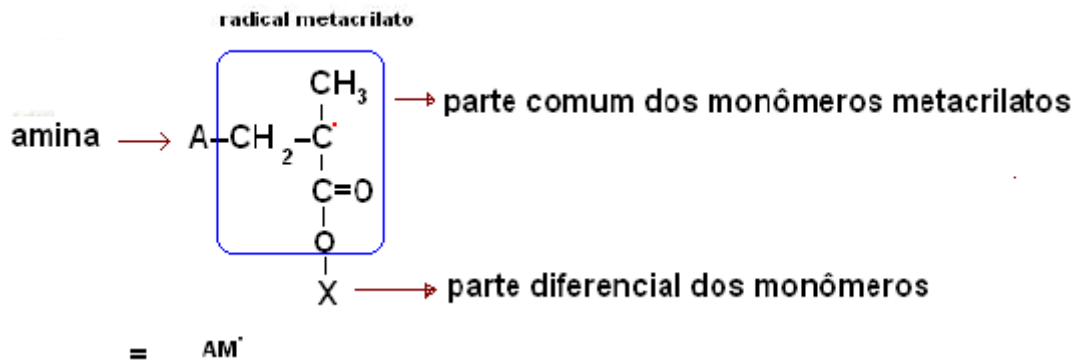


Figura 13 – Estrutura do radical metacrilato (I).

A fim de facilitar a expressão, chamaremos o monômero de **M** e o radical amino de **A**.



O procedimento é o mesmo para os demais monômeros. Para o radical 2, a diferença está na interação (o processo é parecido com o radical 1).

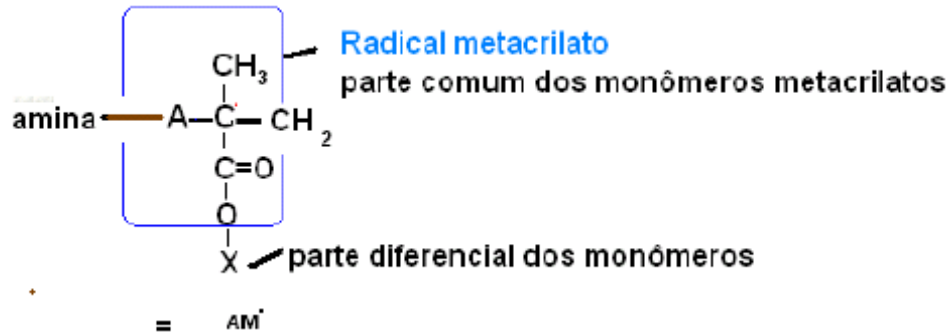


Figura 14 – Estrutura do radical metacrilato (II).

Para o radical 3, $A + M$

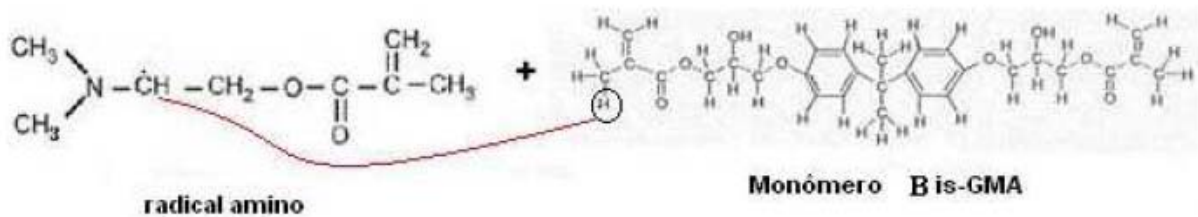


Figura 15 – Abstração de hidrogênio

Abstração de hidrogênio

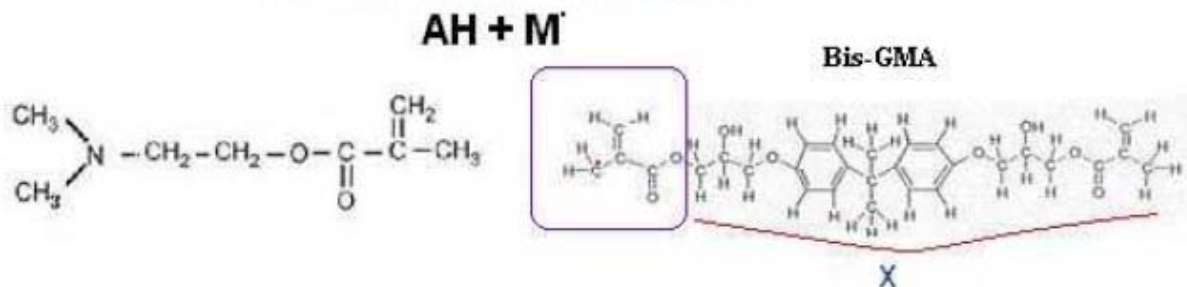


Figura 16 – Formação do radical metacrilato(III), pela abstração do hidrogênio do monômero pelo radical amino, resultando em desativação da amina e formação de novo radical metacrilato: $AH + M$

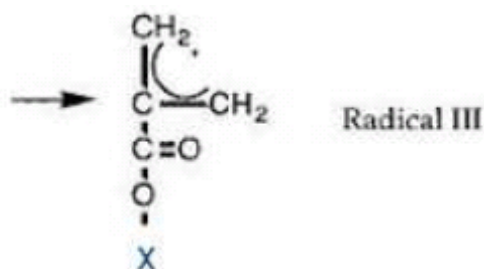


Figura 17 – Estrutura do radical alílico (Radical III) de baixa reatividade por causa da estabilização da ressonância..

O procedimento é o mesmo para os demais monômeros.

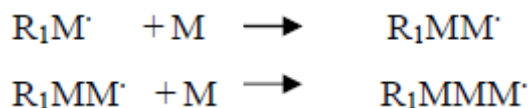
Os radicais I e II (TRUFFIER-BOUNTRY, et al, 2003) vieram da adição do radical amino com um monômero (fig. 14 e fig. 15). O radical livre I é capaz de iniciar a polimerização. O outro radical II é, contudo, muito instável, e a probabilidade de sua presença no sistema é muito baixa. O terceiro radical livre é devido à abstração do hidrogênio do monômero pelo radical amino (fig.16) para formar o radical III (fig. 17). Este tipo de radical é uma espécie alílica de baixa reatividade por causa da estabilização da ressonância, e não é esperado reagir com outros monômeros para iniciar a polimerização. Os radicais I e III gerados nesta fase de propagação são detectados por RPE. O radical II provavelmente não seja detectado porque ele reage muito rapidamente ou é formado em pequenas quantidades (TRUFFIER-BOUNTRY, et al, 2003).

Depois de um período de indução, quando os inibidores (fotoiniciadores) são consumidos, começa a polimerização e a conversão aumenta (REY; GALY; SAUTEREAU, 2000).

2.1.3.1.2 Propagação

Na propagação, ocorre a transferência do centro ativo de monômero a monômero, com o crescimento da cadeia a uma velocidade altíssima e baixa energia de ativação. Como é necessário apenas de 5.000 a 8.000 calorias por mol, uma vez iniciado o crescimento, o processo continua com velocidade considerável (PHILLIPS, 1986; WATTS, 2005).

Representaremos a reação por:



A reação progride e então: $R_1M_{n-1}' + M$



Onde n é qualquer número inteiro.

Quando um radical livre colide com uma dupla ligação, pode constituir par com um dos elétrons da ligação extra, deixando livre o outro membro do par. Assim, o próprio monômero torna-se um radical livre.

Em uma reação em cadeia, o monômero radicalar combina para formar progressivamente longas cadeias poliméricas que constituem a matrix polimérica (SUSTERCIC et al, 1997)

O radical 1 (AM1) reage sucessivamente com monômeros para formar uma rede tridimensional. Nesse estágio pode rapidamente ser reduzida a velocidade por causa da gelatização e/ ou parar por causa da vitrificação do sistema, levando a capturas dos radicais em propagação (AM1) (TRUFFIER-BOUNTRY, et al., 2003).

O sistema de reação sempre contém um polímero de alto peso molecular e espécies de monômeros do mesmo tipo (neste caso, metacrilatos).

O fator de maior importância neste fenômeno consiste no fato de que cada cadeia formada nesta reação química de adição necessita de um radical livre.

O elétron desemparelhado da ligação quebrada é rapidamente transferido ao monômero metacrilato, assim formando o radical $R-CH_2CH_3C(=O)OCH_3$ o qual começa o processo de polimerização quando se une com uma molécula monomérica intacta. Este processo continua até que todos os monômeros tornam-se construídos em blocos de cadeias poliméricas formando uma rede polimérica (SUSTERCIC et al, 1997).

Se o oxigênio estiver presente, radicais livres irão preferencialmente reagir com ele, formando um radical de peróxido, pouco reativo, gerando a inibição da polimerização (SANTOS; SOUZA JUNIOR; MONDELLI, 2002).

A taxa de desaparecimento dos radicais em propagação pode ser descrita pela seguinte equação cinética (BOSCH et al., 1998).

$$-d[R\cdot]/dt = K_t [R\cdot]^2 + K_{tr} [R\cdot][B] \quad (2.3)$$

Onde $[R\cdot]$ é a concentração instantânea dos radicais no período após a irradiação, $[B]$ é a concentração do *binder*, K_t é a constante cinética para a terminação bimolecular normal, e k_{tr} é a constante cinética de transferência com o binder.

$$[R\cdot] = \frac{K_{tr}[B][R\cdot]_0 C(t)}{k_{tr}[B] + k_t [R\cdot]_0 \{1 - C(t)\}} \quad (2.4)$$

Onde:

$$C(t) = \exp(-K_{tr} [B]t) \quad (2.5)$$

$[R\cdot]_0$ é a concentração de radicais em propagação para o período sem luz e t é o tempo.

Para reações de terminação bimolecular, τ é dado por 1

$$\tau = \frac{1}{K_{tr}[B]} \ln 2 \quad (2.6)$$

2.1.3.1.3 Terminação

As reações em cadeia podem **terminar** tanto por ligação direta como pela transferência de um átomo de hidrogênio de uma cadeia em crescimento para outra. O término ocorrerá com a suspensão do crescimento da cadeia devido ao desaparecimento do centro ativo, por desproporcionamento ou transferência que depende do tipo de monômero e das condições de polimerização. A reação de polimerização só terminará quando dois radicais complexos colidirem.

Quando a interrupção é causada pela reação de dois radicais livres, o processo é chamado de combinação. Quando é causada pela transferência de um átomo de hidrogênio de uma para outra cadeia em crescimento, saturando-se uma extremidade e criando-se uma dupla ligação na extremidade da outra cadeia, o processo chama-se

desproporcionamento. Quando é causada pela reação com uma molécula inativa, a qual passa a radical livre, o processo é chamado de transferência de cadeia. Quando a transferência de cadeia é feita para uma molécula de polímero inativa, o radical livre é gerado em qualquer ponto ao longo da macromolécula, ocasionando subsequente ramificações, e o processo chama-se ramificação (BOSCH et al, 1998).

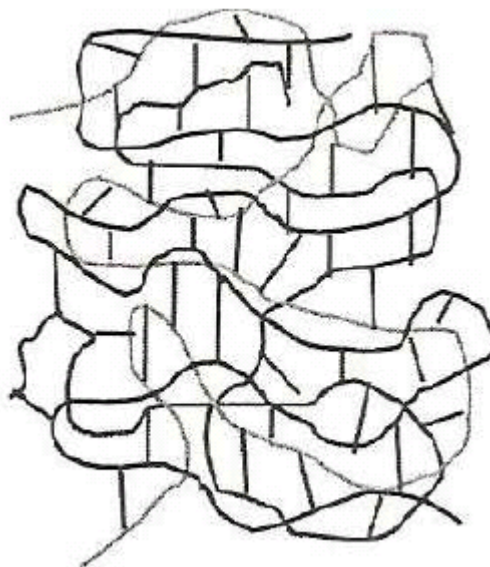


Figura 18 – A formação de retículos, devido às ligações cruzadas entre moléculas, “amarra” as cadeias, impedindo o seu deslizamento, umas sobre as outras, aumentando a resistência mecânica e tornando o polímero infusível e insolúvel.

Fonte: Mano (1985).

A polimerização de monômeros dimetacrilato nas resinas compostas dentais resulta numa reticulação da estrutura (fig. 18). Porém a conversão do monômero não é completa e sempre haverá a presença de quantidades consideráveis de duplas ligações pendentes (FERRACANE et al., 1997).

Pelo fato da maioria dos monômeros utilizados nos compósitos dentários serem bifuncionais, eles são capazes de reagir com quatro outras moléculas monoméricas que levam à formação de cadeias poliméricas e ligações cruzadas.

Quando a polimerização estiver concluída, estas cadeias prenderão as partículas de carga microscópicas dentro do compósito curado (BURSTCHER, 1993); tem-se então, o copolímero formado de modo reticulado.

2.2 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)

2.2.1 Teoria Fundamental de RPE

A Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), também conhecida por Ressonância de Spin Eletrônico (RSE), é uma poderosa técnica baseada na absorção ressonante de energia de microondas por elétrons desemparelhados na presença de um campo magnético externo (ALGER, 1968; POOLE JUNIOR, 1983). Ela começou a ser estudada após a segunda guerra mundial e sua descoberta é atribuída ao primeiro relato de um espectro, o qual foi feito por Zavoisky, em 1945, na antiga União Soviética e confirmada independentemente por Cumerow e Halliday nos Estados Unidos poucos meses depois. Em 1951, Abragam e Pryce introduziram pela primeira vez o conceito de Hamiltoniano de spin, o qual facilitou consideravelmente a interpretação dos dados experimentais (ATHERTON, 1993).

Como o próprio nome sugere, a RPE é aplicada a amostras que contenham alguma espécie paramagnética, ou como método investigativo para verificar se um determinado material contém ou não alguma espécie paramagnética, produzindo informações precisas e detalhadas, normalmente inacessíveis por outras técnicas (ALGER, 1968).

Em uma análise medem-se basicamente a absorção de microondas pelos centros paramagnéticos presentes na amostra, em função da intensidade do campo magnético aplicado (SILVEIRA, 2006). Isto ocorre porque a energia de microondas absorvida ($h\nu$) causa transições entre níveis de energia do sistema de spins da amostra (fig. 19).

Os spins eletrônicos das espécies paramagnéticas, na presença do campo magnético, alinham-se com o campo (na mesma direção ou contrária ao campo magnético externo) de forma quantizada em dois estados energéticos diferentes, estado de spin “down” e spin “up” - efeito Zeeman (SCHREIER, 2000). Eles estarão em um estado de menor energia quando o momento do elétron μ estiver alinhado com o campo magnético, e um estado de maior energia, quando μ estiver alinhado contrário ao campo. As diferenças de energia estudadas por espectroscopia de RPE são devidas predominantemente à interação de elétrons desemparelhados na amostra com um campo magnético produzido pelo magneto do espectrômetro-Efeito Zeeman (ALGER, 1968).

No início do século passado, cientistas começaram a aplicar os princípios da mecânica quântica para descrever átomos ou moléculas, verificando que uma molécula ou átomo tem estados discretos (ou separados), cada um com uma correspondente energia. Pode-se medir estas diferenças de energia, E , por causa de uma importante relação entre E e a absorção da radiação eletromagnética. De acordo com a lei de Planck, a energia da radiação eletromagnética poderá ser absorvida se:

$$E = h\nu \quad (2.7)$$

onde h é a constante de Planck e ν é a frequência da radiação (BRUKER, 2008a).

Um elétron inicialmente num nível inferior pode ser excitado a um nível superior com a absorção de um quantum de energia do campo de microondas de frequência fixa, ou seja, a absorção de energia causa uma transição do estado de menor energia para o estado de maior energia (fig. 19).

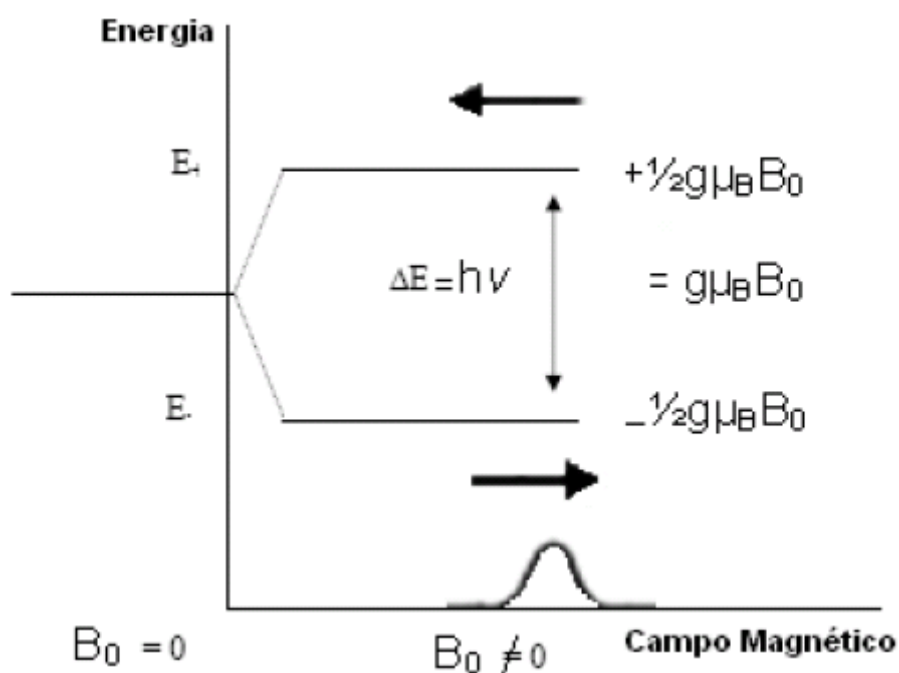


Figura 19 – Variação dos estados de energia do spin em função do campo magnético aplicado. Principal condição da origem de ressonância paramagnética eletrônica: após a influência de um campo magnético externo os níveis de energia dos elétrons desemparelhados são divididos (ocorre a quebra da degenerescência de um estado ($S=1/2$), pelo efeito Zeeman, em dois estados E_+ e E_-).

Aumentando a energia de radiação, os elétrons localizados no nível de energia inferior (*down*), absorvem energia e passam para o nível superior com simultânea mudança da direção do spin. Os elétrons no nível superior voltam ao nível inferior emitindo um *quantum* de energia eletromagnética. Este processo é chamado “emissão espontânea”. Esta diferença no número de elétrons nos dois níveis é responsável pela intensidade do sinal de RPE observado.

O fenômeno de absorção ressonante da radiação, de spins eletrônicos na presença de um campo magnético, envolve transições entre estados de spin, sendo, portanto, descrito com

$$E = g \mu_{\beta} B_0 = \pm \frac{1}{2} g \mu_{\beta} B_0 = \pm \frac{1}{2} g \beta H_0 \quad (2.8)$$

e

$$g = \frac{h\nu}{\mu_{\beta} B_0} \quad (2.9)$$

O fator espectroscópico g , é o fator de interação do elétron com o campo magnético (SCHREIER, 2000), sendo uma constante de proporcionalidade aproximadamente igual a 2 para a maioria das amostras, podendo variar dependendo da configuração eletrônica do radical ou íon; μB (ou β) é o magneton de Bohr ($0,9273 \times 10^{-20}$ erg/G), o qual é uma unidade natural do momentomagnético eletrônico, h é a constante de Planck ($6,625 \times 10^{-27}$ erg.s).

Dois fatos estão aparentes das eq. 2.8 e 2.9 e da fig. 19:

- Os dois estados de spin têm a mesma energia na ausência de um campo magnético;
- As energias dos estados de spin divergem linearmente com o aumento do campo magnético.

O número de estados varia com o número quântico de spin da partícula. Esta multiplicidade de estados obedece à distribuição $2S + 1$, onde S é o número quântico de spin da partícula. No caso do elétron, a transição entre os dois estados de spin somente será

possível quando a frequência da microonda aplicada for igual à energia de transição entre as duas orientações, suprimindo a condição de ressonância:

$$\Delta E = h\nu = g\beta H \quad (2.10)$$

A direção de spin é mudada pela absorção de microondas quando a diferença de energia for igual à energia da onda eletromagnética ($h\nu$). Os spins dos elétrons excitados que foram para o nível superior pela absorção de microondas, relaxam para o nível inferior pela vibração da rede num tempo chamado de tempo de relaxação spin-rede (T1). A relaxação dos spins também ocorre devido à interação entre spins; este tempo de retorno é chamado de tempo relaxação spin-spin (T2). Se a energia de microondas é alta o suficiente para bombear spins fora do nível inferior ou o tempo de relaxação é muito longo para a população ser restaurada, um decréscimo na intensidade do sinal é observado. Isto é chamado de “saturação”.

As propriedades magnéticas dos elétrons desemparelhados são expressas para os parâmetros seguintes:

oMomento angular de spin, $S(h/2\pi)$;

oNúmero quântico de spin, S : $S = 1/2$ para um elétron;

oNúmero quântico magnético, M : $M = +1/2$ e $M = -1/2$ são permitidos;

oMomento magnético; $\mu_e = -g\beta S$;

oFator espectroscópico, g : $g = 2.0023$ para um elétron livre.

oA energia Zeeman, $E_z = -\mu_e H = g\beta HM$ (2.11)

Obtém-se uma linha com largura finita devido à variabilidade dos valores dos campos magnéticos locais por não homogeneidade do campo estático (H_0), ou interação entre os sistemas de spins ou entre as vizinhanças.

Do ponto de vista quântico, os dipolos magnéticos ou spins, ao absorverem energia, assumirão um número finito de orientações (θ), caracterizando as regras de seleção do sistema. As regras de seleção podem ser descritas em unidades de M_s e M_l , números quânticos magnéticos eletrônicos e nucleares respectivamente. Seus possíveis valores são $\Delta M_s = \pm 1$ e $\Delta M_l = 0$.

Sendo $\Delta M_s = \pm 1$, a absorção da energia provoca uma mudança na magnetização do spin. Considerando ainda que a regra de seleção para a transição de dipolo magnético ($\Delta M_s = \pm 1$) exige que a radiação incidente seja polarizada, podemos fazer $\mathbf{H} \perp \mathbf{H}_0$ para maximizar a transição. No caso simples onde não há interação do spin do elétron com o do núcleo, a energia do sistema spin-campo magnético fica:

$$E = -g\beta\mathbf{H}_0M_s \quad (2.12)$$

simetria axial, onde X e Y são equivalentes e Z define o eixo axial, o valor de g para $\mathbf{H} \parallel \mathbf{Z}$ é rotulado $g_{\parallel} = g_{zz}$. Para \mathbf{H} no plano XY, isto é $\mathbf{H} \perp \mathbf{Z}$, define-se $g_{\perp} = g_{xx} = g_{yy}$.

As funções de onda que descrevem esses arranjos são degeneradas na ausência de uma interação magnética. O campo magnético desdobra estes níveis de spin ao aparecerem as interações entre o campo \mathbf{H} e o spin do elétron S, e entre o campo \mathbf{H} e o spin nuclear I (fig. 20).

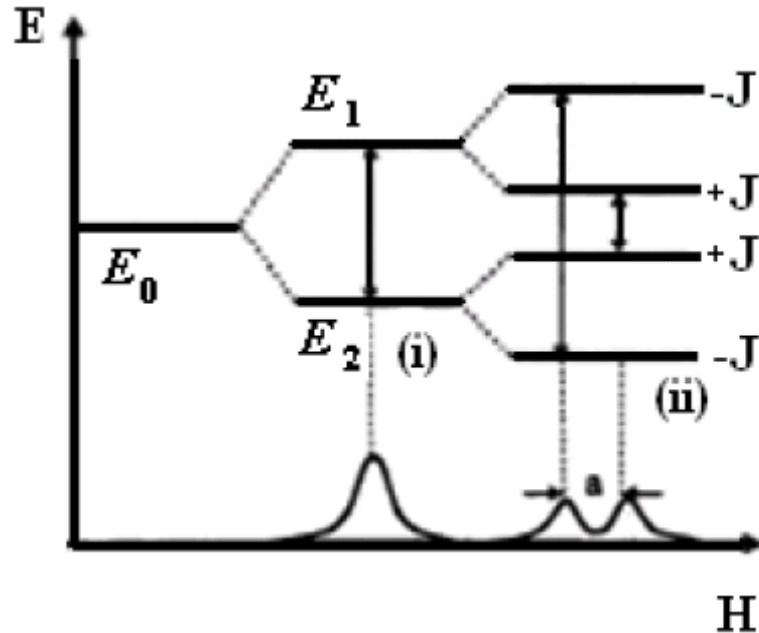


Figura 20 – Estrutura hiperfina aumenta durante a interação entre o elétron desemparelhado e núcleos com spin $\frac{1}{2}$. O desdobramento dos estados ocorre pelo efeito da interação do spin eletrônico com o campo magnético (i) e a interação hiperfina entre o spin eletrônico e o spin nuclear do próton (ii).

2.2.1.2 A Hamiltoniana de spin

Nos sólidos os elétrons desemparelhados, causadores da ressonância, sofrem interações com outros elétrons e com o núcleo. Na presença de um campo magnético, estas interações, que contribuem para a energia total do íon, podem ser descritas pela Hamiltoniana de spin. A Hamiltoniana do sistema estudado é em geral a combinação de um conjunto de contribuições:

$$H = H_{el} + H_{cc} + H_{LS} + H_{SS} + H_{zee} + H_{hf} + H_{II} + H_Q + H_N \quad (2.14)$$

Os três primeiros termos constituem a Hamiltoniana atômica e os seis termos restantes a Hamiltoniana de spin (POOLE; FARACH, 1976).

Cada contribuição à Hamiltoniana difere na ordem de grandeza da energia, de acordo com a tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros da Hamiltoniana de spin

Interações		Energia	
		(eV)	(cm ⁻¹)
H_{el}	energia eletrônica de um íon livre	1,2 – 12,4	$10^4 - 10^5$
H_{cc}	energia eletrostática devido ao campo cristalino	0,1 – 1,2	$10^3 - 10^4$
H_{LS}	interação spin-órbita = λLS (interação do spin de um átomo com a sua própria órbita)	$1,2 \times 10^{-3}$	$0,1 - 10^2$
H_{SS}	interação spin-spin = $D(S_z^2 - (1/3) S(S+1))$	$0 - 1,2 \times 10^{-4}$	$0 - 10$
H_{Zee}	interação Zeeman eletrônica: energia de interação do elétron com o campo magnético externo $\beta \mathcal{H} \cdot (L + 2S) = \beta(g_x \mathcal{H}_x S_x + g_y \mathcal{H}_y S_y + g_z \mathcal{H}_z S_z)$	$0 - 1,2 \times 10^{-4}$	$0 - 1$
H_{hf}	interação hiperfina = energia de interação dipolo-dipolo devido ao acoplamento entre o elétron e o momento magnético nuclear = $(A_x S_x I_x + A_y S_y I_y + A_z S_z I_z)$	$0 - 1,2 \times 10^{-6}$	$0 - 10^{-2}$
H_{II}	Interação spin-spin do núcleo	$0 - 1,2 \times 10^{-6}$	$0 - 10^{-1}$
H_Q	interação quadrupolar = Energia de Quadrupolo elétrico ou maior interação eletrostática entre o elétron e o núcleo = $\{3eQ[4I(2I-1)]\} \times (\partial^2 V / \partial z^2) [I_z^2 - (1/3)I(I+1)]$	$0 - 1,2 \times 10^{-6}$	$0 - 10^{-3}$
H_N	interação Zeeman Nuclear: interação do núcleo com o campo magnético externo = $\beta g H \cdot I$	$0 - 1,2 \times 10^{-7}$	$0 - 10^{-3}$

Os termos do Hamiltoniano de spin são considerados ou não conforme a relevância para o sistema estudado.

O método da Hamiltoniana de spin consiste em um meio formal de descrever a energia em termos de um pequeno número de parâmetros, os quais permitem que os resultados experimentais sejam expressos de forma simples e concisa (ORTON, 1968).

Pela regra geral, só dois ou três termos da Hamiltoniana de spin estarão presentes por vez.

$$H = H_{Ze} + [H_{HF} + H_{SS}] \quad (\text{Ressonância de espín eletrônico}) \quad (2.14.1)$$

$$H = H_{Zn} + [H_{II}] \quad (\text{Ressonância magnética nuclear}) \quad (2.14.2)$$

$$H = H_Q + [H_{Zn}] \quad (\text{Ressonância quadrupolar nuclear}) \quad (2.14.3)$$

$$H = H_{nuclear} + [H_{Zn} + H_Q] \quad (\text{Ressonância de Mössbauer}) \quad (2.14.4)$$

No experimento de RPE a energia da radiação incidente é da ordem de 3 cm^{-1} . Portanto, os termos desta Hamiltoniana que são considerados nesta espectroscopia são: H_{zee} e H_{hf} .

2.2.1.3 Parâmetros principais do espectro de RPE

Quase todos os aspectos do espectro de RPE devem ser interpretados de uma forma rígida e quantitativa em termos do tipo de interação dos elétrons desemparelhados com o ambiente, característica do orbital ocupado pelo elétron, ou a natureza do movimento molecular. Destes, os mais significativos são: forma da linha (gaussiana ou lorentziana); intensidade da linha, posição da linha (campo de ressonância) revelando os campos magnéticos internos representados pelo spin; largura da linha a meia altura ($\Delta H_{1/2}$), largura de linha pico a pico (ΔH_{pp}), intensidade de linha pico a pico e multiplicidade da linha (extensão espectroscópica); a assimetria, número de linhas e a separação das linhas de estrutura hiperfina. A área sob a curva de absorção de energia é proporcional à concentração de centros paramagnéticos na amostra (SAIFUTDINOV et al, 2002; PLONKA; ELAS, 2002).

2.2.1.3.1 Intensidade da Integral

A concentração de elétrons ou número de spins pode ser determinada pela intensidade da integral da linha de absorção (área abaixo da curva de absorção) em comparação com uma amostra padrão (PLONKA; ELAS, 2002). A intensidade do sinal em um espectro é proporcional à quantidade de radicais presentes. Espectros também podem revelar a estrutura dos radicais livres, micro ambiente e movimentos.

A intensidade da integral é na verdade a diferença na população do nível de energia e, conseqüentemente, o valor da absorção na região de microondas é proporcional ao número total de elétrons na amostra (HAIRE et al, 1997).

2.2.1.3.2 *Intensidade Relativa de Radicais*

A intensidade relativa do número de radicais é obtida através da razão entre a amplitude do sinal de RPE da amostra comparada a amplitude do sinal de RPE do padrão utilizado. Ela é diretamente proporcional à concentração de radicais livres obtidos pela integração do espectro.

2.2.1.3.3 *Largura de Linha*

A largura de linha pico a pico é definida como a distância entre o pico máximo e o pico mínimo da derivada da curva de absorção (PLONKA; ELAS, 2002). Variações na largura de linha revelam o movimento do spin ou das vizinhanças (KITTEL, 1978). Ela fornece um parâmetro suplementar caracterizando as condições de absorção e é determinada pela separação dos níveis de energia ocupados com os elétrons desemparelhados.

São os dois principais tipos de interações que dão aumento na largura de linha de ressonância: interação spin-rede e interação spin-spin.

1-Interação Spin-Rede existe entre o spin do elétron desemparelhado e sua vizinhança (rede cristalina ou sistema molecular). Neste caso, a energia absorvida pelo spin é restaurada para a rede ou para todo o sistema molecular. O qual provê absorção de ressonância contínua. Sem este mecanismo os elétrons absorveriam energia de microondas passariam do nível inferior para o superior até que sua população iguale e a absorção cesse. Quando a interação spin rede é grande os elétrons podem ocupar o nível superior por um tempo muito curto. Uma interação forte deste tipo causa uma rápida relaxação spin rede assim conduzindo ao alargamento da linha de absorção.

2-Interação Spin-Spin envolve a energia de troca entre spins, ao invés de dar energia para a rede cristalina ou para o sistema molecular. Semelhante a interação spin rede isto não favorece o equilíbrio térmico.

2.2.1.3.4 *Estrutura Hiperfina*

A estrutura hiperfina surge durante a interação entre elétrons desemparelhados com o momento magnético nuclear de átomos envolvidos no orbital do elétron desemparelhado. Núcleos de muitos átomos que participam de um processo bioquímico (hidrogênio, nitrogênio, oxigênio, etc.) possuem spin e momento magnético. Devido a este fato os níveis Zeeman são mais divididos (Fig. 20).

A análise da estrutura hiperfina, por RPE, permite checar a estrutura das moléculas através do mapeamento da densidade do elétron desemparelhado em diferentes partes do radical e da determinação do presente núcleo (ORTON, 1968). De acordo com a regra de seleção ($\Delta M_I = 0$), somente transições do elétron com invariáveis orientações de spin-núcleo são possíveis. No espectro de RPE correspondente, a linha de absorção é dividida em duas componentes. Quando elétrons desemparelhados são movidos ao longo de orbitais moleculares envolvendo vários átomos ocorre uma interação hiperfina causada pela interação de elétrons com diferentes átomos. Neste caso a estrutura espectral é muito complexa. O número de interações hiperfina é definido pela seguinte fórmula:

$$n = 2I + 1 \quad (2.15)$$

onde o spin nuclear $I = \frac{1}{2}$.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVOS GERAIS

- Estudar o comportamento dos radicais gerados nas resinas fotopolimerizáveis;
- Contribuir para o entendimento do processo de polimerização da resina
- Propor a utilização de técnicas combinadas para a caracterização da resina restauradora odontológica fotopolimerizável.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Interpretar o espectro de RPE em banda X;
- Verificar se há influência da composição química na polimerização e no desempenho mecânico das resinas;
- Estudar o comportamento dos radicais livres por RPE sob diversas situações;
- Mostrar a espectroscopia de RPE como uma ferramenta importante para o estudo do compósito restaurador dentário.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Para a presente série de experimentos, amostras foram preparadas, de acordo com o tipo de análise a ser realizada, conforme especificado na seção abaixo.

4.1 MATERIAL

4.1.1 Amostras

Para a realização do trabalho foram selecionadas resinas compostas comerciais, com diferentes classificações, segundo seus fabricantes, apresentadas na tabela 2.

Na figura 21 é possível identificar os elementos que compõem um dente, com destaque para o número 1 e o número 2 que representam o esmalte a dentina, respectivamente, que são os lugares onde são inseridas as resinas durante uma restauração.

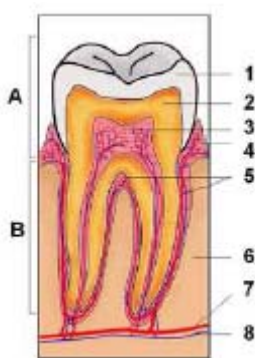


Figura 21 – Composição do dente: 1-Esmalte, 2-Dentina, 3 e 4-Polpa, 5-Cemento,6-tecido ósseo, 7-vaso sanguíneo, 8-nervo. A-Coroa, B-Raiz.

Fonte: Bachamann e Zzell (2005)

Na figura 22 está representada a Escala Vita (SSWHITE). Esta escala é utilizada pelos dentistas no momento da escolha da cor da resina que será utilizada na restauração.

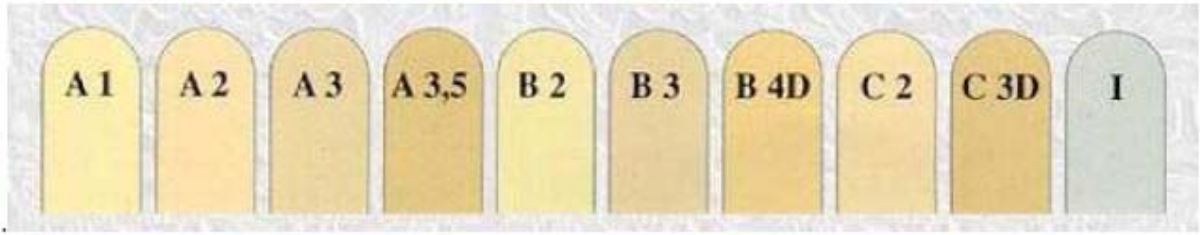


Figura 22 – Escala VITA (SSWHITE)

Tabela 2 – Características das resinas compostas*

Resina (Fabricante)	Cor	Composição básica			Tempo de irradiação
		Monômeros	Partículas de carga (composição, formato, quantidade)	Agentes iniciadores/ Pigmentos	
Charisma Syringe (HERAEUS KULZER)	SI e A2	Bis-GMA e TEGDMA	Microhíbrida: Vidro bário alumínio fluorretado (0,02-2µm); dióxido de silício altamente disperso (0,02-0,07µm); Tamanho médio de partículas: 0,7µm; 64% vol.	Canforoquinona, e Amina/ não divulgado	40s
Fill Magic (VIGODENT)	A2	Bis-GMA e UDMA	Microhíbrida: Vidro silicato de bário e alumínio; Tamanho médio de partículas de 0,5 µm. Cargas e peso de 80%.	Canforoquinona, e Amina / pigmentos: Dióxido de Titânio (opacificante) e Óxido de Ferro (cor)	40s
Master Fill (BIODINÂMICA)	EA2, EA4 e Incolor	Bis-GMA, UEDMA e TEGDMA	Microhíbrida: vidro de Boro-silicato de Bário- Alumínio e sílica. Tamanho médio de 0.6µ; A carga representa 79% (vol).	Quinona de canfora e amina/ pigmentos: Dióxido de Titânio (opacificante) e Óxido de Fer- ro (cor)	40s±10s
Opallis (FGM)	EA2, DA2 e DB3	Bis-GMA, Bis-EMA e TEGDMA	Microhíbrida: Combinação de vidro de Bário-Alumínio silicato silanizados e e nanopartículas de dióxido de silício. Com ta- manho médio de partículas de 0.5µ; A carga representa 78% wt/57% vol, para as cores de esmalte e de 78% a 79% (wt) para as cores de dentina	Canforoquinona/ não divulgado	20s, 40s, 40s
Suprafill (SSWHITE)	A2	Bis-GMA, UDMA, TEGDMA	Microhíbrida: Zircônica e sílica; dióxido de silício, silicato de bário e alumínio. Contém 60 % por volume (76,5% por peso) de agentes de carga inorgânicos, constituídos de mi- cropartículas (aproximadamente 0,05 µm) e de partículas (aprox. 0,5 a 2 µm).	Canforoquinona e Amina/ não divulgado	40s
TPH Spectrum (DENTSPLY)	A2	Bis-GMA Uretano Modificado	Microhíbrida: Boro silicato de alumínio e Bário silanizado, sílica pirolítica silanizada	Canforoquinona e amina/corantes minerais.	40s
Z100 (3M (ESPE))	A2	Bis-GMA e TEGDMA	Microhíbrida: 100% de zircônia e sílica (corresponde a 71% do vol.)	Canforoquinona e amina/ não divulgado	40s
Filtek™ Z150 (3M (ESPE))	A2	Bis-GMA, UDMA, Bis-EMA	Microhíbrida: zircônia/sílica (60% vol.)	Canforoquinona e amina/ não divulgado	20s
Filtek™ Z350 (3M (ESPE))	A2	Bis-GMA, UDMA, TEGDMA e Bis-EMA	Nanopartículas não-aglomeradas de sílica com tamanho de 20 nm, e nanoglomera- dos formados por partículas de zircônia /sílica cujo tamanho varia de 5 a 20 nm. A quantidade de partícula inorgânica é 78,5% em peso (59,5% em volume).	Canforoquinona e Amina/ não divulgado	20s

*Conforme informação do fabricante

4.1.2 Fotopolimerizador

As análises foram realizadas com o uso de duas fontes fotopolimerizadoras, uma halógena outra LED, com o intuito de comprovar os resultados obtidos e conforme o tipo de análise realizada.

4.1.2.1 Fonte halógena

Fonte fabricada pela Kerr, modelo XR, operando com 191 mW/cm^2 de densidade de energia luminosa, com lâmpada de quartzo-tungstênio-halogênio XENOPHT HLX possuindo 15V de tensão e 150W de potência luminosa. Esse aparelho funciona com uma lâmpada que possui um filamento de tungstênio protegido por uma cápsula de quartzo com gases inertes (derivados de halogênios) em seu interior, conectado a eletrodos. A luz é gerada quando a corrente elétrica passa por esse filamento, o que leva à emissão de um feixe de luz branca em alta intensidade e numa ampla gama de comprimentos de onda. Para que se aproveite apenas o comprimento de onda próximo ao pico de absorção da canforoquinona, faz-se uso de um filtro entre a lâmpada e a ponta emissora de luz para que passem apenas as emissões nos espectros entre 400 nm e 520 nm (KURACHI et al, 2001; STAHL et al, 2000; TSAI; CHARNEY, 1969; UHL; MILLS; JANDT, 2003; ANUSAVICE, 1998).

O inconveniente é que este tipo de lâmpada possui vida útil média de 50 horas, e, além disso, os componentes deste aparelho apresentam degradação com o tempo, reduzindo a efetividade da fotoativação (SOUZA et al., 2005).

Para garantir a qualidade das restaurações é necessário avaliar periodicamente a densidade de potência do fotopolimerizador.

Optou-se inicialmente, em trabalhar com uma unidade halógena de baixa energia a fim de evitar que o calor gerado no aparelho interferisse nos resultados, além de dentre as existentes, ela é a que ativa melhor a canforoquinona e gera assim mais radicais livres.

O calor foi medido por meio de um aparelho: Demetron research corporation (5Y e olde Road. Danbury, CT 068-7377 USA. Model 200 Heat/glare), indicando

$T = \pm 30^{\circ}\text{C}$. A densidade de potência (irradiância) ou intensidade de um aparelho é o número de fótons por segundo emitidos pela fonte de luz por unidade de área da ponta fotopolimerizadora (mW/cm^2), que foi calculada pela divisão da potência óptica (W) pela área do guia de luz.

$$I = P/A \quad (4.1)$$

$$= P/(\pi R^2) = 150 / 3,14 \times (0,5)^2 = 150 / 0,78 = 191 \text{ mW}/\text{cm}^2.$$

onde: I= intensidade de luz; P= Potência (mW); A= Área da ponta ativa do aparelho (cm^2); R= raio da ponta ativa do aparelho (cm)

Paralelamente ao cálculo da intensidade de luz, este valor também foi aferido através de um radiômetro digital (ECEL, RD-7, Ribeirão Preto, SP, Brasil); este radiômetro apresenta um orifício central onde se encontra uma célula de silício que ao ser sensibilizado pela luz produz em seus terminais uma tensão proporcional à potência da luz incidente. Este valor é registrado pelo dispositivo digital e convertido em valores correspondentes à intensidade de luz emitida (mW/cm^2).

A dose de radiação (densidade de energia) foi obtida multiplicando a intensidade do aparelho versus o tempo de irradiação.

$$D = I \times t \quad (4.2)$$

onde D é dada em (J/cm^2), I (mW/cm^2) e t (s)



Figura 23 – Fotopolimerização com fonte halógena.

A figura 23 mostra uma resina sendo fotopolimerizada com a fonte halógena.

Na Lâmpada Halógena de Tungstênio (fig. 24) com refletor (HLX 64634, Fabricante: OSRAM); a denominação HLX indica a existência de gás Xenon em seu interior, produzindo até 10% mais luz que as lâmpadas comuns, mantendo inalterados o consumo de energia e a vida média da lâmpada com 15V e 150W.

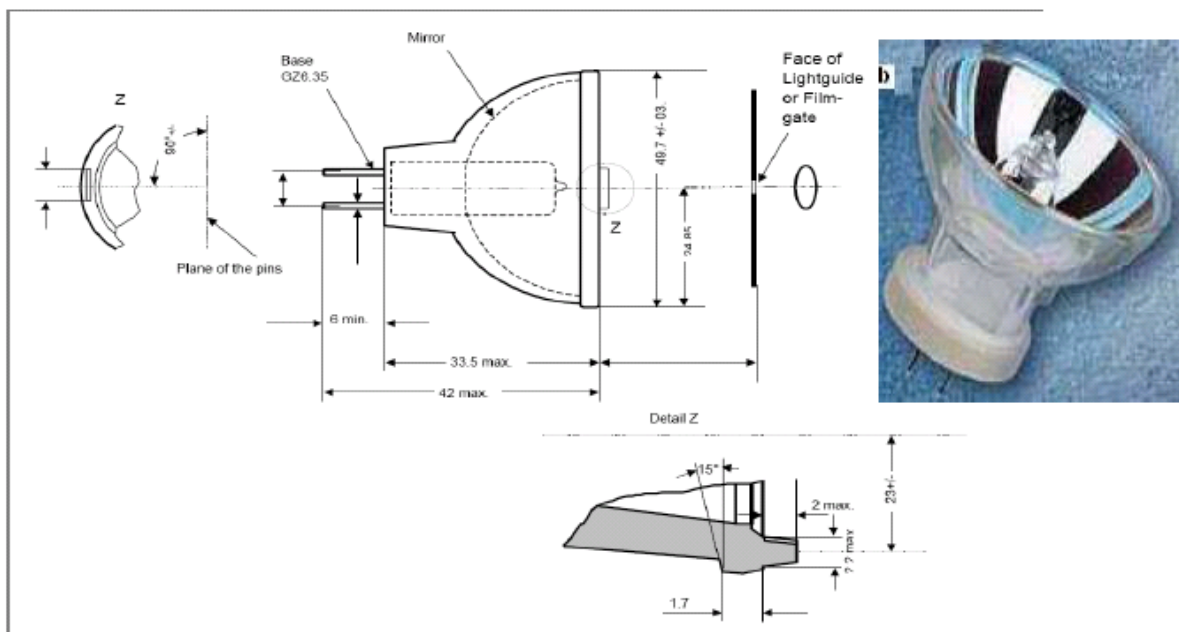


Figura 24 – Especificações da lâmpada halógena.

4.1.2.2 Fotopolimerizador LED (luz emitida por diodo)

Foi utilizado a fonte fotopolimerizadora LED (ULTRA BLUE -Dabi Atlante, Ribeirão Preto, SP, Brasil), com intensidade de 492 mW/cm^2 . Este aparelho produz, com um único LED, luz (radiação) apenas no comprimento de onda azul do espectro de luz visível em 470 nm, sendo efetivo para a polimerização de materiais com fotoiniciadores a base de CQ porque coincidem com sua curva de absorção de luz. Não oferece risco de danos ao tecido pulpar e o desconforto em função de sua baixíssima produção de calor (3°C); Possui diâmetro da ponteira = 1 cm. O LED, em seu estado sólido, utiliza um dispositivo semiconductor tipo n-p. Construído a partir de duas camadas de materiais semicondutores, uma com elétrons tipo “n”, rica em elétrons, e outra com elétrons tipo “p”, com falta de elétrons e rica em lacunas ou “buracos receptores”, para geração da luz, como mostra a fig. 25 a.

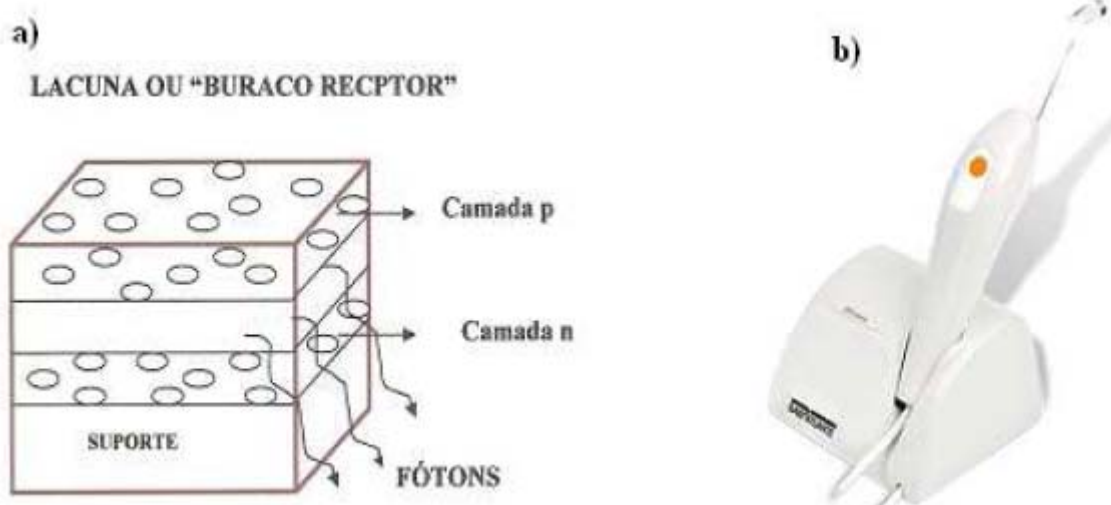


Figura 25 – a) Representação esquemática da emissão de fótons de um LED. Fonte: Guimarães(2006); b)

Fonte: fotopolimerizadora LED Ultra Blue, de intensidade variável de 339, 492 e 700 mW/cm^2 (ULTRA BLUE -Dabi Atlante, Ribeirão Preto, SP, Brasil).

Ao ligar o aparelho, uma pequena voltagem é aplicada aos terminais, fazendo com que elétrons sejam injetados da região **n** para a região **p**, havendo emissão de fótons de comprimento de onda idênticos. Esta radiação recombinante do par elétron-buraco, forma a base de um LED e explica a estreita faixa de comprimento de onda de luz emitida. O comprimento de onda da luz emitida não é dependente somente da estrutura do cristal; no

caso do diodo azul, ele é a base de nitreto de gálio (GUIMARÃES, 2006). As luzes LED podem durar mais de 1000 h. O fotopolimerizador LED (fig. 25 b) não usa filtros nem bulbos, que no caso da fonte halógena são degradados quando são usados na luz convencional e, portanto, a intensidade de luz não diminui conforme seu uso (SOUZA et al., 2005).

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Ressonância Paramagnética Eletrônica

4.2.1.1 Espectrômetro de RPE

Um espectrômetro de RPE típico opera à frequência fixa, variando-se o campo magnético até que a condição de ressonância seja satisfeita, o que resulta numa absorção de energia de microondas pelo sistema de spins. O método de detecção desta ressonância envolve a aplicação de um campo de modulação, que consiste em uma pequena variação senoidal do campo magnético externo. Desta forma se detecta apenas as mudanças na absorção (e não a própria absorção) e o espectro de RPE registrará a primeira derivada da absorção. A ressonância é caracterizada apenas por dois parâmetros, seu valor de g e a forma da linha.

a) Especificações do espectrômetro

Espectrômetro de RPE-JEOL-JES-PE-3X, operando em banda X, com cavidade ressonante TE011-cilíndrica e magnetos

A amostra acondicionada na cavidade de ressonância recebe a energia gerada pelo Klystron da ponte de microondas.

O sistema seletor permite a modulação do campo magnético em alta (100 KHz) ou em baixa (80 Hz) frequência. O campo magnético pode ser variado em módulo. Ao atingir um valor adequado, a RPE pode ser induzida na amostra, ocorrendo então a mudança na proporção entre a energia enviada à cavidade e a energia refletida desde a cavidade. Um diodo detector recebe a energia refletida (modulada na frequência do campo de modulação) através do circulador na ponte. Numa das unidades de modulação, o sinal (modulado a baixa

ou alta frequência) contendo a informação RPE após passar pelo cristal é amplificado e aplicado a uma seção receptora. Um registrador, cujo eixo X indica a variação do campo magnético controlado por um sensor Hall, recebe no eixo Y, após detecção em fase, o sinal amplificado.

A figura 26 apresenta um diagrama de blocos onde se podem visualizar os princípios gerais do equipamento (MIYHARA, 1984).

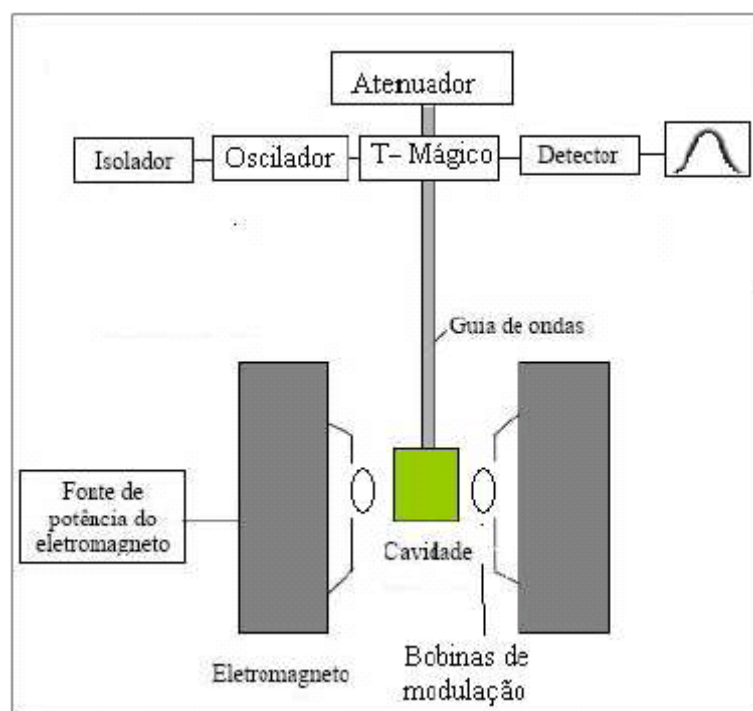


Figura 26 – Diagrama do espectrômetro de RPE.

As microondas percorrem o guia de ondas e atingem a cavidade onde esta a amostra.

4.2.1.1.1 *O Espectro de RPE*

Por causa das mudanças na diferença de energia entre os dois estados de spin pela variação da intensidade do campo magnético, é possível ter uma alternativa para a obtenção dos espectros: pode-se aplicar um campo magnético constante e varrer a frequência da radiação eletromagnética como uma espectroscopia convencional. Alternativamente, pode-

se manter a frequência de radiação eletromagnética constante e varrer o campo magnético (Fig. 27). Um pico na absorção acontece quando o campo magnético separa os dois estados de spin de forma que a diferença de energia entre os níveis seja igual à energia da radiação. Este campo é chamado de campo para ressonância. Devido às limitações de eletrônica de microonda, o segundo método oferece desempenho superior (ABRAGAM; BLEANEY, 1970).

O sinal de RPE (espectro) é registrado como a curva da derivada da absorção em função do campo, porque o arranjo experimental é construído de modo a manter fixa a frequência, variando o módulo do campo magnético; a amplitude do sinal detectado, que têm a mesma frequência da modulação, é aproximadamente proporcional à inclinação da tangente à linha de absorção no ponto central do intervalo de oscilação do campo (SILVEIRA, 2006). Além disso, o campo H_0 é modulado por um campo alternado H_{re} , a fim de melhorar a qualidade da detecção. Desta forma obtém-se a derivada da curva de absorção.

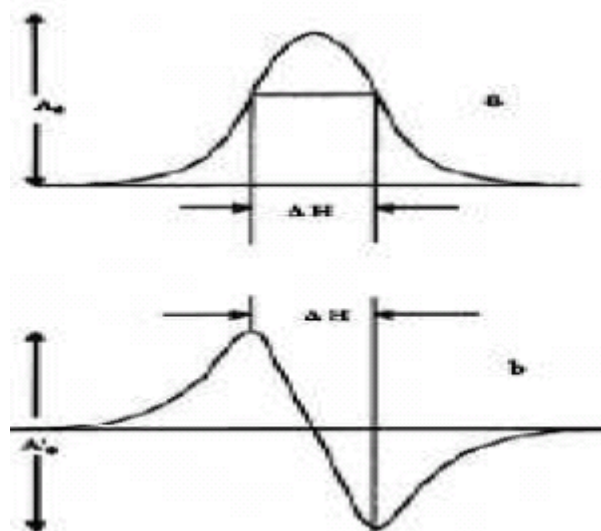


Figura 27 – Curva de RPE: (a) Absorção e (b) Primeira derivada do espectro de absorção.

4.2.1.1.2 *Sistemas Principais*

4.2.1.1.2.1 *Sistema de campo magnético*

O sistema de campo magnético é constituído por um eletromagneto que produz o campo magnético aplicado H uniforme sobre a cavidade ressonante, na qual está colocada a amostra, e por um sistema de varredura que permite uma variação linear do campo, medido e controlado por uma ponta Hall. O eletromagneto do espectrômetro JEOL-JES-PE-3X gera campos de até 10.000 Gauss.

O campo magnético oscilante de microondas, aplicado perpendicularmente ao campo estático, H , interage com o material paramagnético induzindo o movimento de precessão dos spins, implicando em absorção de energia. Como a frequência de precessão varia com o aumento do campo magnético externo, observa-se uma forte absorção de energia do campo de microondas para o campo que faz a frequência angular de precessão coincidir com a frequência angular de radiação aplicada (condição de ressonância) (SILVEIRA, 2006).

O console permite a fixação do campo central de 0 a 10 KG com sensibilidade de aproximadamente 0,1 G. Além disso, é possível o controle de intervalos de campo de 0,25 G a 500 G e o seu tempo de varredura de 0,5 minutos até 128 minutos. Os módulos acoplados ao console (tanto de alta como de baixa frequência) permitem o ajuste do ganho do receptor e o controle da intensidade do campo de modulação (de 0,02 a 20 G).

4.2.1.1.2.2 *Calibração do campo magnético.*

Para determinar com maior precisão os valores de “ g ” e obter quantitativamente a concentração de radicais livres, é necessário ter padronização das condições de medida. Isto é realizado pelo registro simultâneo do sinal de RPE da amostra sob estudo junto com um padrão interno (fig. 28). Para este propósito a amostra de MgO:Mn^{2+} (óxido de magnésio dopado com manganês) foi usada, por causa da forma da estrutura hiperfina do Mn^{2+} ($I=5/2$) poder ser observada com 6 linhas, faz dele extremamente

conveniente para realizar com exatidão calibrações do campo magnético, valor g e largura de linha. O padrão é alojado na região de radio espectrômetro da cavidade ressonante.

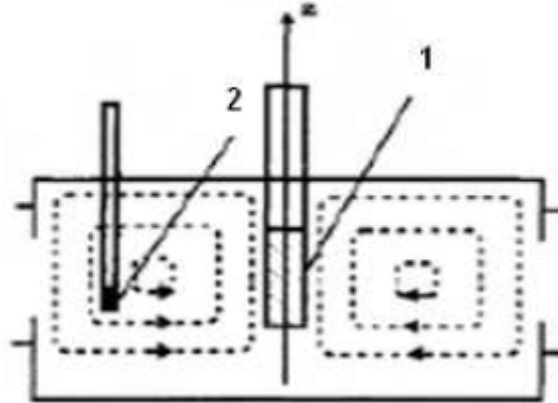


Figura 28 – Posição da amostra na cavidade ressonante: 1-amostra, 2-padrão interno (linhas pontilhadas são linhas de força magnética do campo).

Quando o marcador é inserido na cavidade, na região 2, as linhas de força do campo magnético são canceladas e então, o sinal do marcador não aparece.

A fig. 29 mostra as linhas de absorção do MgO:Mn^{2+} com o valor de g do quarto pico de absorção e a distância ΔH entre a 3ª e a 4ª linhas do espectro.

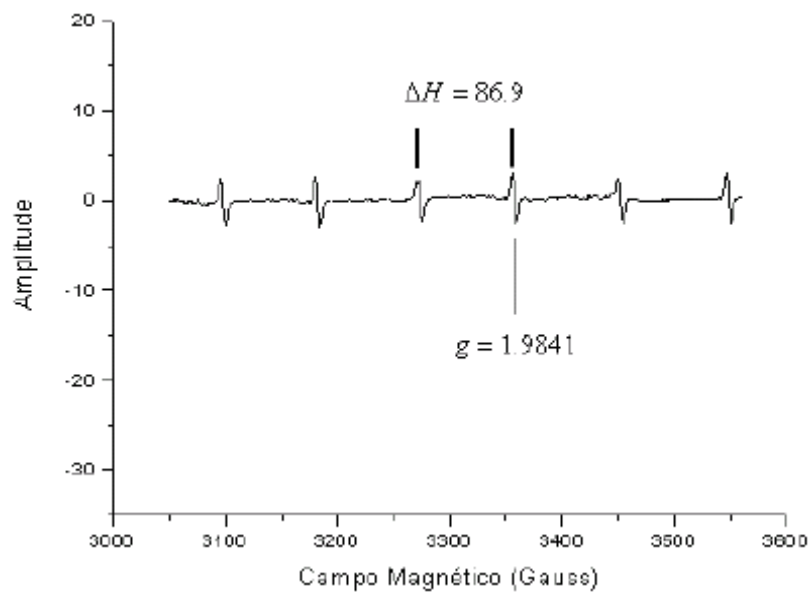


Figura 29 – Espectro de RPE de MgO:Mn^{2+} a temperatura ambiente.

O espectro contém seis linhas com a interação hiperfina em torno de 80 G. Os radicais livres situam-se entre a terceira e quarta linhas do manganês.

4.2.1.1.2.3 *Sistema de microondas*

O sistema de microondas utilizado na maioria dos espectrômetros de RPE em funcionamento, são constituídos por: a) uma válvula Klystron geradora de microondas, cuja energia de microondas gerada passa primeiramente pelo isolador que é um dispositivo que permite a passagem das microondas em uma única direção, impedindo que as ondas refletivas venham a perturbar o sinal gerado na saída do Klystron (PELÁ, 2005); b) um circulador nivelador que separa a energia emitida pelo Klystron da energia refletida pela cavidade ressonante, impedindo deste modo, o retorno do sinal; c) um cristal retificador ou diodo; d) um circuito de controle automático de frequência (circuito AFC) e, e) um atenuador que ajusta o nível da potência de microondas incidente na amostra.

A transmissão do feixe de microondas é feita por guias de ondas que conduzem o fluxo de microondas para a cavidade ressonante. Na cavidade a energia de microonda é armazenada em ondas estacionárias, de tal forma que sobre a amostra o campo elétrico de microondas é mínimo e o campo magnético é máximo (SILVEIRA, 2006).

Para espectrômetros operando na banda X, o Klystron emite microondas a uma frequência de 9,75 GHz e comprimento de onda de 0,03 m, faz-se necessário a utilização de uma guia de ondas para a transmissão da radiação, com dimensões da ordem do comprimento de onda, ou seja, 0,03 m. O sinal refletido é dirigido a um sistema detector e é amplificado.

Os experimentos de RPE podem ser ainda realizados nas bandas L, S, Q e W, cujas frequências emitidas estão listadas na Tabela 3 (ALGER, 1968).

Na pesquisa realizada, foram utilizados espectrômetros com frequências correspondentes as bandas X, Q e W. O objetivo de se trabalhar com frequências maiores (W) é que elas permitem uma melhor separação das espécies paramagnéticas (fator g), facilitando assim a identificação das mesmas.

Tabela 3 – Freqüência e campo para ressonância ($g=2$) para as diversas bandas de microondas.

Banda de Microondas	Freqüência (GHz)	H (G)
L	1.1	392
S	3.0	1.070
X	9.75	3.480
Q	34.0	12.000
W	94.0	34.000

Fonte: Bruker, (2008a).

4.2.1.1.2.4 *Cavidade ressonante*

A cavidade utilizada opera no modo TE₀₁₁ possuindo um fator de qualidade quando vazia de $Q_0= 10.000$ e uma freqüência de 9,75 GHz permanecendo sempre à temperatura ambiente.

Apresenta um par de bobinas colocadas nas suas paredes laterais e usadas para a modulação do campo magnético. O sinal de RPE no diodo detector como consequência se apresentará modulado na mesma freqüência do campo magnético o que permite sua detecção pelo sistema de detecção em fase.

As dimensões da cavidade determinam o comprimento de onda da freqüência fundamental (ORTON, 1968).

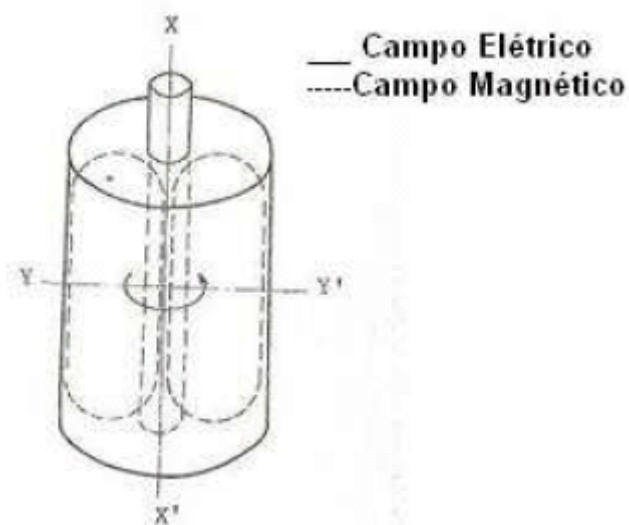


Figura 30 – Esquema de distribuição de campo em uma cavidade TE011 cilíndrica

4.2.1.1.2.5 Sistema de detecção e modulação do campo magnético

O sistema de modulação e detecção modula o sinal de absorção com frequência de até 100 KHz, detecta o sinal em fase para melhorar a relação sinal/ruído, e converte-o em sinal DC (primeira e segunda derivadas do sinal de absorção) que é enviado a um sistema de registro e análise. Neste espectrômetro, as bobinas são acopladas às próprias cavidades ressonantes (banda X). Além do campo estático a amostra é submetida também a dois campos oscilantes, o de microondas e o de modulação (SILVEIRA, 2006).

Pelo fato da espectroscopia de RPE ser um método não evasivo, ela pode ser usada para monitorar continuamente a concentração de radicais livres durante o uso do compósito. Isto é possível porque a observação RPE é realizada pela irradiação com fótons de 9 GHz, o qual alcançam somente 40 μeV de energia quanta, que está abaixo de qualquer limiar de quebra de ligação química. Por esta razão, esta espectroscopia é verdadeiramente não evasiva.

As amostras foram avaliadas por RPE, sob diversas condições com a finalidade de estudar os radicais livres gerados nesse material paramagnético durante a irradiação.

4.2.1.2 Banda X

A análise espectroscópica por RPE em banda X (~9,5 GHz), foi realizada no Laboratório de Fluorescência e Ressonância Paramagnética Eletrônica (LAFLURPE) do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Londrina, localizada no Campus Universitário da cidade de Londrina por meio de um espectrômetro de RPE (fig. 31a) da marca JEOL (JES-PE-3X), potência de irradiação de microondas (0,5 mW), amplitude de modulação do campo magnético (0,4 mT) e frequência 100 KHz. O equipamento está interligado a uma placa digitalizadora de um computador, desenvolvida no laboratório de engenharia Elétrica da UEL, que através de um programa específico, colhe as informações que posteriormente serão tratados pelo programa Microcall Origin e interpretados através de simulação no programa Win EPR.

As amostras (fig. 31b) preparadas foram colocadas no interior da cavidade do espectrômetro e submetidas a um campo magnético em torno de 3.420 gauss, com varredura de ± 250 G, tempo entre $t=1$ min a 4 min, modulação variando de 1 a 10 gauss, conforme a análise. O tempo de exposição ao fotopolimerizador foi controlado por um cronômetro digital da marca HERWEG, à temperatura ambiente.

A intensidade do espectro foi tomado sempre relativo à intensidade da média das linhas 1, 2, 5 e 6 do espectro de Mn^{2+} diluído em MgO de um padrão da JEOL colocado numa posição próxima da amostra dentro da cavidade do espectrômetro (foram registradas as suas 6 linhas).

Para a irradiação fora da cavidade, foram utilizados moldes de silicone com dimensões de (2 x 2) e (2 x 2,5) mm. Para cada compósito preparou-se um conjunto de amostras, com o molde fixo entre tiras de poliéster e placas de vidro, preenchendo-o com o compósito por meio de uma espátula e sua superfície coberta com uma tira de poliéster e sobre a mesma, uma placa de vidro, que ficou sobre o conjunto por 2 minutos antes da fotopolimerização. Este cuidado serve para padronizar a amostra, evitar o contato direto da amostra com a ponteira do cabo condutor de luz, como também para evitar a reação do oxigênio do ar com a superfície da resina, que ocorre durante a fotoativação e atua como um inibidor da polimerização. As amostras foram irradiadas no molde por um período de 40s. Imediatamente após, foram retiradas do molde, envoltas em um filme de PVC e inseridas em um tubo de quartzo fundido com 5 mm de diâmetro.

Para a irradiação dentro da cavidade, os moldes para a confecção dos corpos de prova foram elaboradas em politetrafluoretileno (teflon) pois proporcionam maiores valores de profundidade de polimerização quando comparadas com as matrizes metálicas (TURBINO et al, 2000 apud DENIS, 2007), pois transmitem luz através delas mesmas e desse modo promovem maior grau de transmissão e reflexão de luz induzindo dessa forma maiores valores de dureza (HARRINGTON; WILSON, 1993 apud DENIS, 2007).

O valor da amplitude da linha central do espectro do radical metacrilato em propagação foi escolhida para análise. Suportada por estudos feitos por Lovell et al. (2001) e Fischer., (1964) que determinaram uma relação linear entre a altura do pico e a área espectral para esta polimerização, sendo calculada a intensidade relativa dos radicais ao invés de concentração relativa (área).

Foram também realizadas análises no instituto de física da USP (São Carlos – SP) em um espectrômetro BRUKER modelo ELEXSYS-E580 em banda X.

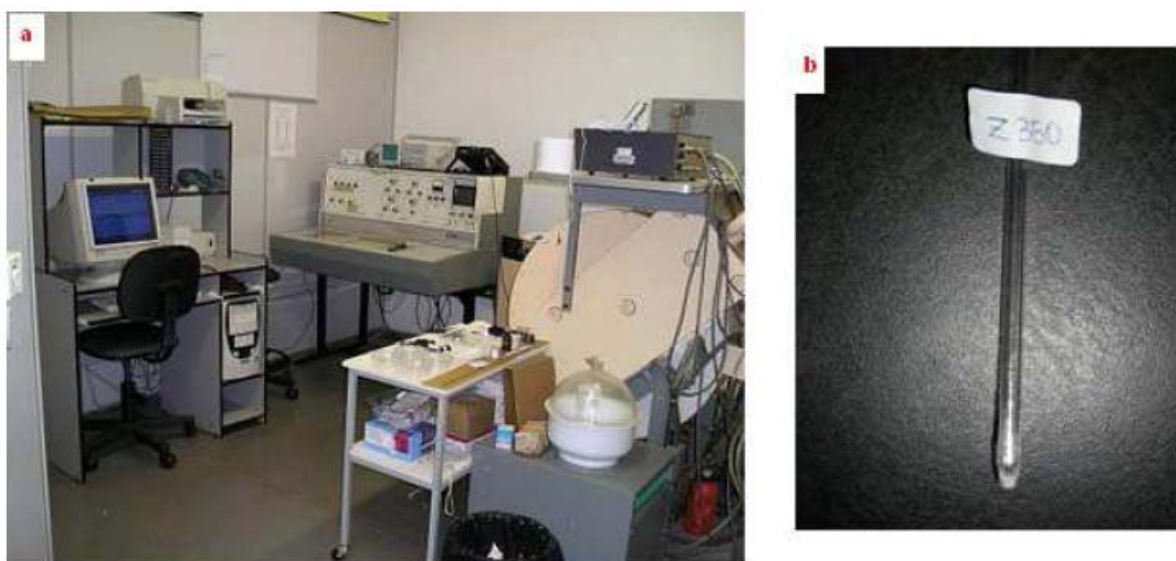


Figura 31 – a) Espectrômetro de RPE, JEOL, modelo JES-PE-3X, operando em banda X (~9,5 GHz) mesa de registro e controle; b) amostra fixa na parte inferior do tubo de RPE.

4.2.1.2.1 *Seleção dos Parâmetros Operacionais do Espectrômetro de RPE e das Amostras*

A otimização dos parâmetros de operação do espectrômetro de RPE se faz necessário a fim de obter a reprodutibilidade dos dados para as melhores condições possíveis.

4.2.1.2.1.1 *Potência de microondas*

O teste de saturação de potência foi realizado utilizando-se as resinas Z100 (3M ESPE) (fig. 32a), FILTEKTM Z250 (3M ESPE) e Opallis (FGM), para dois tamanhos de moldes (2x2 e 6x2) mm. A fig. 32b mostra o comportamento do sinal para algumas potências e identifica que o sinal começa a saturar para a potência de 1,6 mW, pois a amplitude do sinal de RPE para a potência de 1,6 e 3,2 estão muito próximas, indicando saturação; e, em relação a razão entre o aumento da intensidade da raiz quadrada da potência, este não é acompanhado pelo aumento na razão da amplitude do sinal de RPE a partir da potência de 1,6 mW.

Dada a igualdade do sinal de saturação obtido, para as análises efetuadas, definiu-se a potência de trabalho como sendo de 1mW.

A fig. 32c mostra a amplitude do sinal de RPE x potência e a raiz quadrada da potência.

A intensidade do sinal de RPE é determinada pela diferença de população no subnível de Boltzmann. Esta diferença existe devido ao fenômeno de relaxação. Com aumento da frequência, os spins não conseguem manter o equilíbrio entre os níveis e o sinal satura; como resultado, a intensidade do sinal de RPE diminui correspondentemente.

Assim, a seleção da potência de microondas é necessária para evitar a saturação e para determinar a máxima sensibilidade, ou seja, o compromisso entre a obtenção de um sinal para a menor concentração de radical possível (SCOTT et al, 2003).

O sinal adquirido do detector cristalino da cavidade refletora do espectrômetro de RPE é proporcional à raiz quadrada da potência de microondas incidente na amostra na cavidade na ausência de saturação.

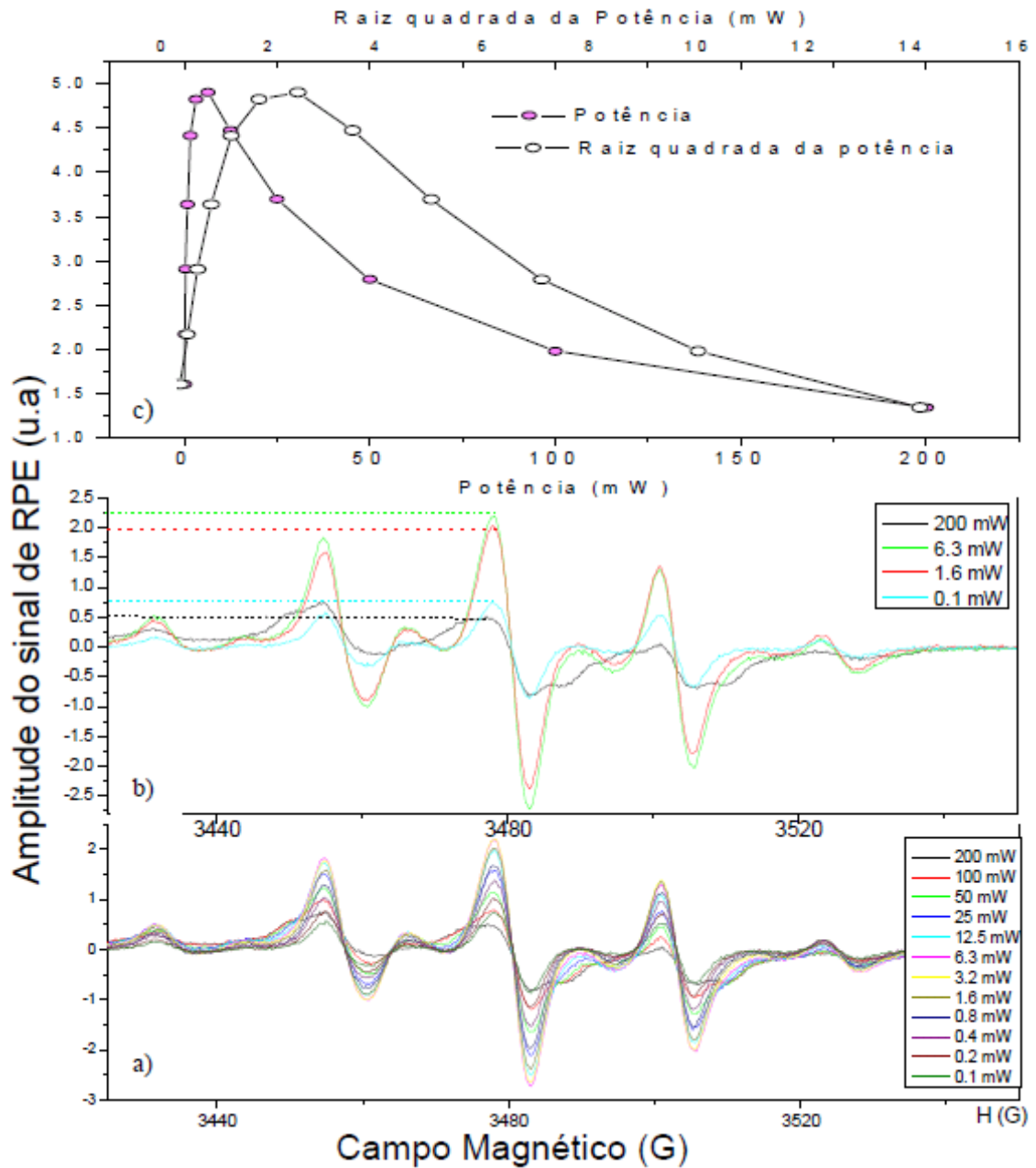


Figura 32 – Teste de saturação de potência: a) espectro obtido para potências variáveis de 0.1 a 200 mW de potência; b) Espectros da fig. (a) indicando saturação; e c) dados da fig. (a). plotado amplitude do sinal X raiz quadrada da potência e potência.

Variando a potência de microondas que atinge a amostra é possível determinar o melhor ponto de operação. Ao colocarem-se em gráfico as intensidades do sinal de RPE em função da potência aplicada, constrói-se a curva de saturação da linha sob observação (fig. 32c). Na tabela 4 estão registrados os dados da fig. 32.

Tabela 4 – Dados do teste de saturação de potência

Potência (mW)	Raiz quadrada da potência	Razão	Amplitude do sinal RPE	Razão
0.1	0.31623		1.6048	
0.2	0.44721	1,41	2.17	1,35
0.4	0.63246	1,99	2.909	1,81
0.8	0.89443	2,81	3.64	2,27
1.6	1.26491	3,98	4.42	2,76
3.2	1.78885	5,66	4.83	3,01
6.3	2.50998		4.91	
12.5	3.53553		4.48	
25	5		3.7	
50	7.07107		2.79	
100	10		1.98	
200	14.14214		1.34	

Na figura 33 está construída a curva de saturação de potência do marcador de campo magnético.

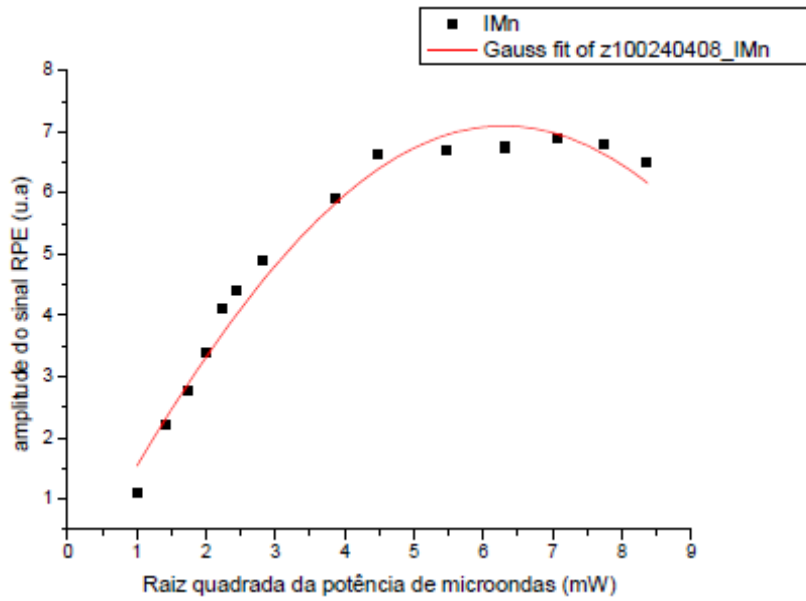


Figura 33 – Teste de saturação de potência do marcador

4.2.1.2.1.2 Amplitude de modulação do campo magnético

O teste da modulação (fig. 34) é importante para a definição de um sinal sem deformações, pois, a modulação adequada faz o sinal crescer, enquanto que a modulação superior ao indicado acaba suprimindo e deformando algumas linhas. A modulação adequada deve ser $\frac{1}{4}$ da largura de linha.

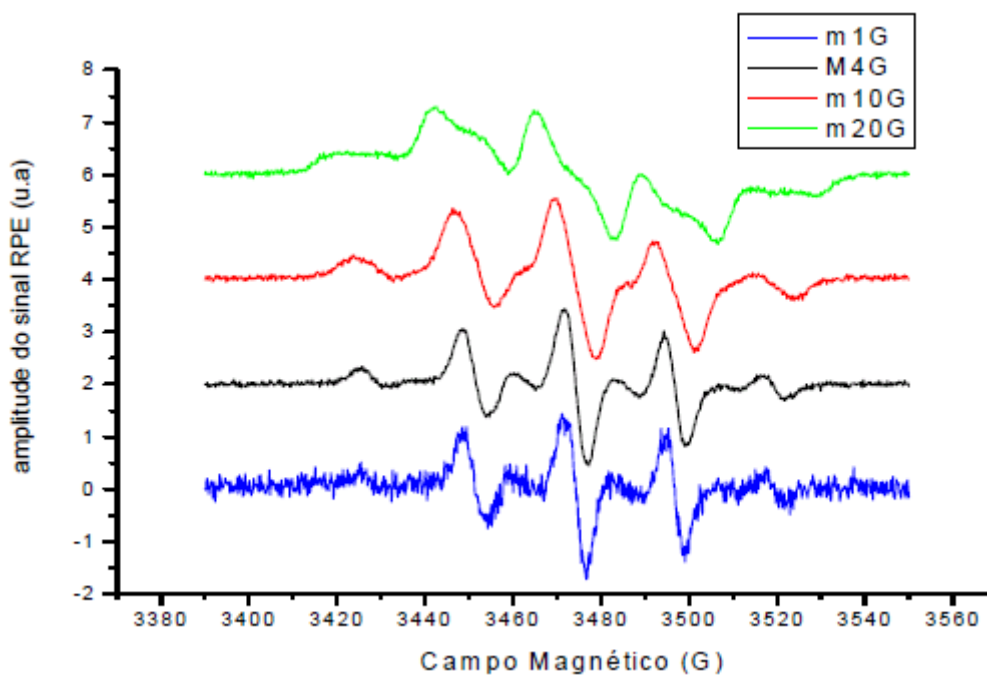


Figura 34 - Seleção da modulação

4.2.1.2.1.3 Marcador de campo

O marcador de campo foi utilizado para padronizar as condições de medida e realizar com exatidão calibrações do campo magnético, determinando com maior precisão os valores de g dos radicais livres, largura de linha e obter quantitativa determinação da concentração de radicais livres. Isto é realizado pelo registro simultâneo do sinal de RPE da amostra sob estudo junto com um padrão interno. Para este propósito o MgO:Mn^{2+} (óxido de magnésio dopado com manganês) foi usado. O padrão de cromo, $g=1,9797$ foi utilizado para as análises realizadas na USP-SCar em banda X e banda Q, sendo o ideal, em função de se sobreporem apenas em uma linha da resina.

4.2.1.2.1.4 Seleção das amostras

As amostras elaboradas com as resinas doadas pelos fabricantes foram irradiadas por 40 s com fonte halógena. Imediatamente após, foram fixadas no tubo de

quartzo e inseridas na cavidade do espectrômetro de RPE para a definição da resina com o melhor sinal de RPE, ou seja, a resina com maior número de radicais livres. Foi utilizado $H = (3420 \pm 250) \text{ G}; p = 1$. Uma vez selecionada a amostra que possui o sinal mais intenso de radicais livres, o próximo passo foi a realização das análises.

4.2.1.2.1.5 *Tratamento dos dados obtidos*

Os dados coletados foram transferidos para o programa Origin versão 7.0, a fim de reproduzir o espectro e através dele calcular a intensidade relativa de radicais livres (concentração de radicais). Adotamos a relação linear entre a intensidade da linha de RPE e a correspondente concentração do radical. ($I_r = C_r$) (LAPICK et al, 1998). A validade de se tomar a intensidade “pico a pico” da derivada da curva de absorção dividida pela intensidade PP da linha da derivada da curva de absorção do padrão utilizado (ao invés da integral da curva de absorção), é devido às curvas serem estreitas e sem deformação, nesta condição, a intensidade “pico a pico” é uma boa aproximação, e é diretamente proporcional à concentração de spins (CHESNUT, 1977).

Através do tratamento teórico dos dados, parâmetros cinéticos de primeira ordem foram calculados para caracterizar a taxa de decaimento dos radicais como uma função da composição da matriz. O decaimento foi dividido em dois processos separados (o processo rápido e o processo lento). Então cada processo foi tratado como um mecanismo cinético de primeira ordem de acordo com a equação:

$$y = y_0 + A_1 \exp(-x)/t_1 \quad (4.3)$$

onde: y = intensidade do sinal de RPE

A_1 = número de radicais livres;

$$K = 1/t \quad (4.4)$$

onde K = constante cinética ; t = tempo;

O tempo de meia vida do radical correspondente foi calculado por:

$$\tau_{1/2} = \ln 2 / K \quad (4.5)$$

A simulação matemática dos sinais de RPE foi realizada utilizando o *software* SIMFONIA da Bruker. A simulação consiste na produção de um espectro com as mesmas características do espectro experimental, construído a partir de informações sobre a espécie paramagnética em estudo. Na simulação, o espectro simulado é sobreposto ao espectro experimental e os parâmetros pertencentes à Hamiltoniana de *spin* são ajustados para que a simulação possa reproduzir o espectro experimental e a partir deste, obter as informações relevantes. Os parâmetros determinados através da simulação são: fator espectroscópico (g), a constante de interação hiperfina (A) e largura de linha (ΔH_{pp}), e através destas informações serão obtidas a Hamiltoniana de spin do sistema.

O algoritmo usado no programa SimFonia é baseado na teoria de perturbação. Historicamente, a teoria da perturbação tem sido usada na interpretação de espectros de RPE por causa da sua velocidade do cálculo e a validação dos resultados. É uma técnica de aproximação utilizada para encontrar os autovalores da energia e os autovetores de uma Hamiltoniana de spin (que é usada para descrever o espectro de RPE de uma amostra). Através destas informações poderemos compreender questões sobre o comportamento dos radicais livres no processo de polimerização das resinas.

4.2.1.2.2 *Análises Realizadas*

4.2.1.2.2.1 *Irradiação fora da cavidade*

As amostras foram irradiadas dentro do molde, e, imediatamente após foram inseridas no espectrômetro de RPE para as análises.

4.2.1.2.2.1.1 Interpretação do espectro de RPE em banda X

Várias resinas foram preparadas com variações nas dimensões, tempo de irradiação e temperatura, a fim de verificar alguma alteração no espectro.

4.2.1.2.2.1.2 Análise do comportamento do radical em função da composição química das resinas

Esta análise foi realizada com fonte halógena e também com fonte LED. A seqüência de medidas foi realizada do seguinte modo: Imediatamente após a irradiação, os radicais foram acompanhados por 24 h; após este período, foram acompanhados semanalmente até a extinção do sinal de RPE.

4.2.1.2.2.1.3 Teste da cor e do grau de translucidez

Para esta análise foram utilizadas duas resinas comerciais, sendo confeccionados 3 espécimes de cada grupo, da resina Master Fill (Biodinâmica) nas cores : A2, A4 e incolor e da resina Opallis (FGM), nas cores: A2 (para esmalte e para dentina) e DB3 (para a dentina), cujas características estão apresentadas na tabela 2.

Os espécimes foram inseridos em molde (2x2) mm e irradiados, em seguida, foram analisados por RPE para a identificação da intensidade relativa dos radicais.

A diferença na composição das resina da Master Fill está na quantidade de pigmentos adicionados o qual é responsável pela sua coloração; na resina Opallis, a diferença na composição das resinas para esmalte ou dentina está na quantidade de componente opacificante adicionado (dióxido de titânio), o qual é superior na dentina, e, entre as resinas A2 e B3 para dentina, a diferença está na quantidade de pigmentos adicionados.

4.2.1.2.2.1.4 Dose de irradiação

Foram preparadas 13 amostras da resina Z100 (A2), sendo inseridas no molde (2,5 x 2) mm e irradiadas, por fonte LED, para diversos tempos. O objetivo do experimento foi verificar para qual tempo de irradiação a resina saturava.

4.2.1.2.2.1.5 Análise do decaimento dos radicais, após 24 h, em função do meio de armazenamento

Resinas foram preparadas em molde (2x2) mm e irradiadas fora da cavidade por 40 s, fonte LED, de intensidade 492 mW/cm^2 . Em seguida, foram analisadas por RPE. Após, foram armazenadas por 24 h, a temperatura ambiente (24°C), nos meios: ar, coca-cola, saliva, água destilada e à temperatura de 37°C armazenado em água destilada dentro de uma estufa.

4.2.1.2.2.1.6 Teste da re-irradiação

Esta análise foi realizada com o objetivo de averiguar a presença de agentes iniciadores que não foram ativados na primeira irradiação; e assim gerar mais radicais. A re-irradiação se deu em amostras preparadas em molde (2x2) mm do seguinte modo:

- Uma resina irradiada por 40 s lida por RPE, após, irradiada por mais 40s e lida e assim sucessivamente até o tempo de 160 s.
- Resinas irradiadas por 40 s, lidas por RPE e após, armazenadas, nos seguintes meios: ar e água destilada a temperatura ambiente de 25°C e água destilada a 37°C em estufa; depois de armazenadas por 24 h, foram analisadas por RPE, re-irradiadas e novamente analisadas.

4.2.1.2.2.1.7 Análise da proporção de canforoquinona e amina

Amostras foram preparadas no laboratório de análises da Universidade Estadual de Maringá com o intuito de saber qual a combinação de CQ e amina gerariam maior número de radicais. Foram testadas cinco amostras cujas composições são: monômeros Bis-GMA e TEGDMA, sílica micro particulada e os agentes iniciadores, canforoquinona e amina (DMAEMA).

Em proporção ao peso, a parte inorgânica (sílica) foi de 75%, e a parte orgânica foi de 25% (onde desses, 75% de BIS-GMA e 25% de TEGDMA, 0,2% de CQ e 0,8% de DMAEMA) . Introduziu-se a resina em um molde de silicone de dimensões (2x2) mm, e sobre o conjunto foi colocado uma tira de poliéster, e uma placa de vidro por 2 minutos. Este procedimento foi adotado a fim de padronizar a quantidade de amostra no molde e para não sobrar espaços vazios dentro do molde. Após, foi retirada a placa de vidro e o material foi irradiado por 40 s, com uma fonte LED (492 mW/cm²). Imediatamente após a amostra foi presa em um tubo de quartzo e inserida na cavidade do espectrômetro de RPE para a análise. Este procedimento foi repetido 5 vezes, um para cada resina.

4.2.1.2.2.2 *Irradiação dentro da cavidade*

A fotoativação foi realizada simultaneamente às análises por RPE à temperatura ambiente, por meio de fonte fotopolimerizadora, cujo cabo de fibra óptica foi removido e a saída de luz foi acoplada à lente da cavidade por meio do tubo telescópico (fig.35 a.). Foram elaborados vários espécimes, em moldes de dimensões (mm): 2x2, 3x2, 4x2, 6x1; 6x1,5; 6x2, 6x2,5, 7x2); tempos de fotoativação dentro da cavidade, análise da re-irradiação, entre outros. Pode ser acompanhada a formação do radical livre e calculado toda a sua cinética de formação e terminação.

É sabido que quanto maior a massa, mais radicais serão gerados, melhorando assim o sinal de RPE, logo moldes maiores forneceria resultados mais satisfatórios; porém, também é conhecido que amostras ficam melhores polimerizadas quando os incrementos tem dimensões máximas de 2mm de espessura. Para essas análises, o resultado

melhor foi obtido com o molde de (6 x1,5) mm, o que faz sentido, respeitando a condição de massa e espessura.

Na análise da re-irradiação, elaborou-se a resina (fig.35b.) em molde (6 x1,5) mm , e inseriu na cavidade de RPE para ser irradiada por 40 s e simultaneamente analisada por EPR, após acompanhou-se o decaimento dos radicais até o limite de detecção dos radicais por EPR, sendo de 1 h, pois gerou menor número de radicais quando comparado com a resina irradiada fora da cavidade do espectrômetro, já que a irradiância foi 8 vezes menor para a fotopolimerização dentro da cavidade. Após o decaimento, irradiou-se novamente a amostra na cavidade por 40s e novamente fez-se a leitura por RPE. Este procedimento foi repetido até que não gerasse mais radicais na resina com a fotoativação.

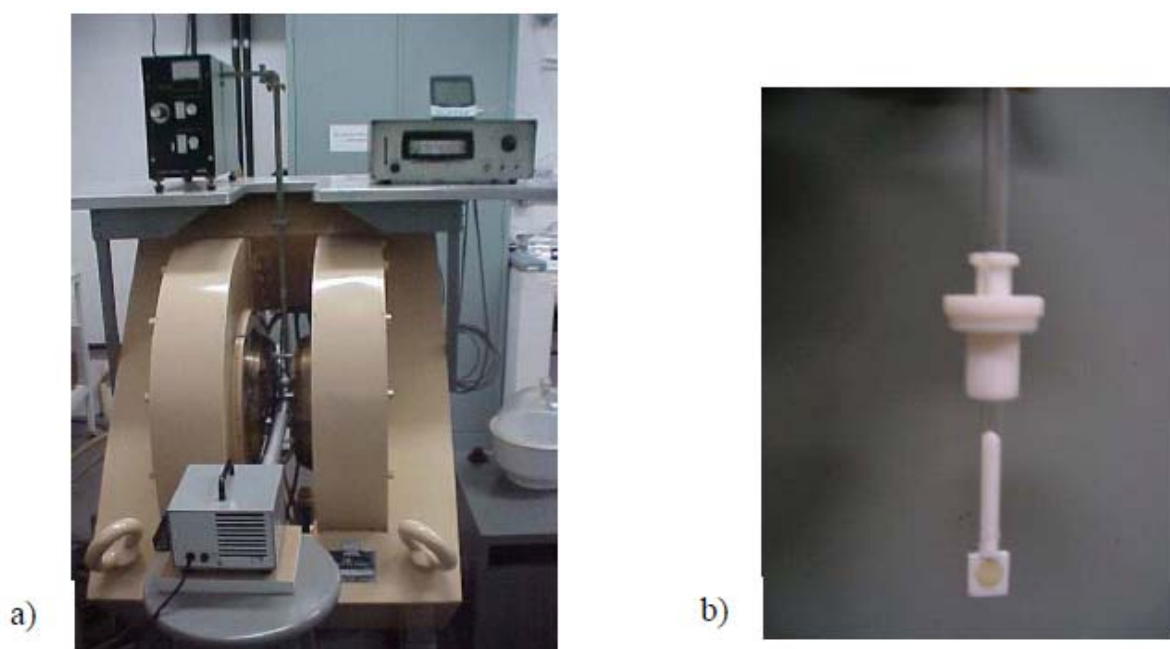


Figura 35– a) Fotopolimerização dentro da cavidade. Espectrômetro de RPE Marca JEOL, modelo JES-PE-3X, operando em banda X (~9,5GHz); b) Molde com resina fixo em tubo de RPE

Análises em estado estacionário (campo estático) também foram realizadas em um espectrômetro BRUKER modelo ELEXSYS-E580, USP -São Carlos -SP (fig. 36).

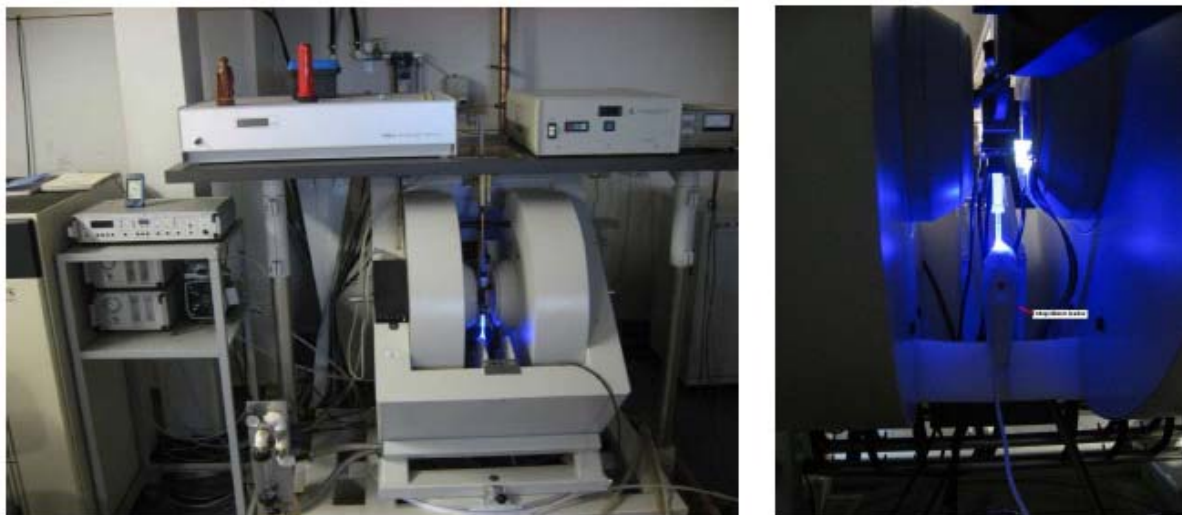


Figura 36 – a) Espectrômetro de RPE BRUKER modelo ELEXSYS-E580; b) fotopolimerizador na cavidade

4.2.1.3 RPE em banda Q

As análises foram realizadas no laboratório de Biofísica, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Carlos -SP no espectrômetro de Ressonância Paramagnética Eletrônica, Varian *E* – 109 com cavidade retangular, operando em banda-Q (34 GHz) à temperatura ambiente. A amostra foi preparada em molde (1x1) mm e irradiada por fonte LED ($i=492 \text{ mW/cm}^2$) por 40 s; após, foi inserida no espectrômetro de RPE, cujos parâmetros experimentais utilizados foram: $H = (12.300 \pm 500) \text{ G}$; $\nu = 34,222 \text{ GHz}$; $M = 4 \text{ G}$; $P = 0,5 \text{ mW}$. Foi utilizado como marcador de campo magnético um padrão de cromo ($g = 1,9797$).

4.2.1.4 RPE em banda W

Para esta análise foram confeccionados 3 espécimes de tamanho (2x7) mm, fotopolimerizadas por fonte LED de intensidade 492 mW/cm^2 por 100 s. Após, os espécimes foram envoltos em filme plástico e em papel cartão e enviados, por correio, para a empresa BRUKER (Rheinstetten, Alemanha). A análise por RPE se deu após 15 dias da preparação do material; foi retirado uma pequena fatia para a análise que se deu em um Espectrômetro

Elxsys E 680 banda W com TerraFlex probe, cujos parâmetros utilizados foram: $H_c = (33,549,070 \pm 241)$ G; $\nu = 99,979081$ GHz.

4.2.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O grau de conversão (GC) do monômero em polímero foi determinado por espectroscopia de infravermelho, a qual determina quanto de ligações duplas de carbono dos grupos metacrilatos no estado não polimerizado são convertidas em ligações simples no estado polimerizado (KAWANO, 2003).

Para esta análise, as resinas Z100 (3M ESPE), Master fill (Biodinâmica) e Opallis (FGM) foram selecionadas. As amostras foram fotopolimerizadas por 40 s.

As amostras foram preparadas de três modos distintos:

1-Pastilha polimerizada

2-Resina polimerizada e após 24 h, macerada para a confecção da pastilha

3-Filme

As análises com as amostras confeccionadas nos modos 1 e 2 foram realizadas no laboratório de FTIR, departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, em um espectrômetro de infravermelho (SHIMADZU-8300, Kyoto, Japão), equipado com detector TGS e acoplado a um microcomputador servidor. Para cada amostra, um espectro foi coletado na faixa de número de onda de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , realizando 32 varreduras (scans) com resolução de 4 cm^{-1} no modo transmitância. Uma amostra de composto não polimerizado foi obtido e utilizado como uma referência para o cálculo do grau de conversão. Considerando a intensidade do pico de transmitância da ligação aromática C=C (1608 cm^{-1}) como um padrão interno e o pico de C=C alifático (1638 cm^{-1}) foi utilizado para acompanhar as mudanças ocorridas durante a polimerização. Os corpos de prova foram preparados utilizando-se a técnica da pastilha, misturando a resina com o brometo de potássio (KBr) na proporção de 1/10 respectivamente (o KBr é uma substância transparente ao infravermelho). O material é misturado e após a homogeneização em um pistilo, é colocado em um pastilhador metálico e levado à prensa hidráulica (fig. 37a) com uma carga de 4 toneladas pressionando durante 1 minuto para a obtenção de uma pastilha para posterior

avaliação no espectrofotômetro (fig. 37b). Primeiramente é medido o background (o fundo espectral) antes de iniciar uma medição de amostra. (1) Após é inserida a pastilha e realizada a análise; depois desta, a pastilha é fotopolimerizada por 40 s e analisada novamente por FTIR. A leitura é repetida após 24 h; (2) Foi realizada uma segunda análise com a resina fotopolimerizada e após, armazenada em dissecador por 24 h; depois desse intervalo de tempo, os espécimes foram macerados e misturados com KBr para a elaboração da pastilha e posterior análise por FTIR (RUEGGERBERG; HASHINGER; FAIRHURST, 1990).



Figura 37– a) Pastilhador; b) pastilha

A análise na forma de filme (3) foi realizada no espectrômetro Perkin Elmer – FT-IR Spectrometer-Spectrum RXI com o ATR instalado da Universidade Estadual de Maringá. Uma amostra de (10 ± 2) mg foi colocada no cristal de ZnSe (Seleneto de Zinco) de modo a assemelhar-se a um filme, em seguida é realizada a leitura por FTIR antes e após a fotopolimerização.

Após análise, os espécimes foram transferidos e mantidos em um dissecador sob vácuo contendo sílica gel a temperatura ambiente. O grau de conversão foi obtido pela fórmula:

$$DLR(\%) = \frac{\text{absorb.1638} / \text{absorb.1608}(\text{polímero})}{\text{absorb.1638} / \text{absorb.1608}(\text{monômero})} \times 100 \quad (4.6)$$

$$GC(\%) = 100 - \%DLR \quad (4.7)$$



Figura 38 – Espectrômetro de infravermelho FT-IR Shimadzu modelo 8300-UEL

A espectroscopia vibracional baseia-se em princípio físico no que diz respeito às frequências fundamentais das vibrações normais moleculares, desta forma, torna-se uma ferramenta poderosa na identificação, na determinação de grupos funcionais e nos estudos de conformação e estrutura de macromoléculas. Ela também permite a obtenção do espectro vibracional completo da molécula.

É um método no qual a luz infravermelha ao passar por uma amostra submete-a a uma faixa larga de energias vibrando suas moléculas, e estas transmitirão variações de intensidade da radiação infravermelha que será captada por um detector, dando origem aos dados do espectro de infravermelho desta amostra, após uma transformação de Fourier (cálculo matemático).

Resumidamente, a espectrometria de infravermelho aplicada nos compósitos, permite a observação quantitativa e qualitativa dos grupos funcionais. O comprimento de onda captado pelo detector depende da massa e da geometria dos átomos, e também das forças entre as ligações, ou seja, cada grupo funcional apresenta um comprimento de onda distinto. As vibrações de deformação axial são movimentos rítmicos ao longo do eixo de ligação, que fazem com que a distância interatômica aumente e diminua alternadamente. As vibrações de deformação angular correspondem a variações ritmadas, que envolvem alterações dos ângulos de ligação entre os átomos (KAWANO, 2003).

O grau de conversão determina as propriedades mecânicas do compósito formado e reflete a eficácia da polimerização. O mesmo pode variar em função da estrutura dos monômeros envolvidos e da capacidade dos metacrilatos de se difundirem através da matriz polimérica e reagir com radicais terminais das cadeias (STANSBURY, 2000). Um maior grau de conversão confere ao material restaurador melhor propriedade mecânica, como: resistência ao desgaste, à compressão, ao cisalhamento e também maior dureza (STANSBURY, 2000).

4.2.3 Testes de Resistência Mecânica

Corpos-de-prova foram confeccionados utilizando as resinas Opallis (FGM), Z100 (3M ESPE) e Master Fill (Biodinâmica), em ambiente com temperatura de $(23\pm 2)^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa do ar de $(45\pm 10)\%$. Após fotopolimerizados por fontes LED ou Halógena, foram imersas em água destilada dentro de placas de Petri, e estocadas por 24 h em estufa a 37°C .

Os testes de resistência física foram realizados após 24 h do armazenamento na empresa Biodinâmica, na cidade de Ibiporã -PR, utilizando-se a Máquina Universal de ensaios mecânicos EMIC -DL. 2000, com velocidade de deslocamento vertical do dispositivo de 0,5mm/min e carga máxima aplicada de $\sim 5.000\text{ N}$. Segundo a Norma dos testes físicos das resinas: ISO 4049:2000 DENTISTRY -POLYMER BASED FILLING, RESTORATIVE AND LUTING MATERIALS.

Os dados obtidos foram coletados pelo computador, utilizando-se os programas específicos, fornecendo, através do método estatístico ANOVA, a média amostral, variância e desvio padrão.

4.2.3.1 Resistência flexural

Módulo de flexão é um método usado para definir a flexibilidade de um material. Um baixo módulo indica que o material é flexível. É medido pela aplicação de uma

carga estática na região central de uma amostra suportada em suas extremidades. A resistência à flexão é o valor obtido quando ocorre a fratura da amostra.

Os corpos-de-prova foram confeccionados em moldes de aço-inox, com as dimensões de (25 x 2 x 2) mm, conforme ilustrado na Figura 39a. Assim para cada material testado, cinco espécimes foram confeccionados, levando-se a resina com instrumento metálico próprio à cavidade do molde metálico; sobre a resina foi colocada uma lâmina de vidro de 1 mm de espessura (para tornar sua superfície lisa e plana) e padronizar as amostras; Imediatamente após foi fotopolimerizada por 40 s, em toda a sua extensão (três pontos) e dos dois lados.

Após 24 h de armazenamento em água destilada, a 37 °C, para permitir a expansão higroscópica, o espécime foi submetido à análise de resistência Flexural (fig.39b-d).



Figura 39. – a) Utensílios para a elaboração do espécime; b) Máquina universal para ensaios mecânicos.; c) amostra com fratura; d) Ponteira da Máquina para a análise de resistência Flexural.

4.2.3.2 Resistência a compressão

A resistência à compressão é particularmente importante por causa das forças mastigatórias (fig. 40a). São feitos cilindros do material e forças são aplicadas simultaneamente nas extremidades opostas do cilindro. A falha da amostra é resultado da incidência de forças de cisalhamento e tração.

Para esta análise a ponteira que toca a amostra foi substituída. Os corpos-de-prova foram confeccionados em moldes de aço-inox, com as dimensões de (10 x 4) mm, conforme ilustrado na Fig. 40b. Assim para cada material testado, cinco espécimes foram confeccionados, levando-se a resina, com instrumento metálico próprio, à cavidade do molde; sobre a resina foi colocada uma lâmina de vidro (para tornar sua superfície lisa e plana) e imediatamente fotopolimerizada com o tempo recomendado pelo fabricante, e dos dois lados.

Após ficar armazenado em água destilada, a 37 °C por 24 h, o espécime foi submetido a análise de resistência a compressão (fig. 40d). Foram confeccionados também espécimes, que logo após fotopolimerizados, foram inseridos na máquina para a análise comparativa dos resultados. Esta análise indica o quanto de força o material faz durante a compressão, para resistir à quebra (rompimento).



Figura 40 – a) Esquema de forças de compressão; b) Molde de aço inox para o ensaio de resistência a compressão; c) Espécimes preparados para análise; d) Ponteira da Máquina Universal de ensaios para a análise de resistência a compressão.

4.2.4 Microdureza Superficial

Cinco espécimes de cada grupo com dimensões de (12,50 x 1,90) mm foram fotopolimerizados e identificados, diferenciando a superfície de topo e de base e classificados de acordo com o grupo que pertenciam. Após esse processo, armazenou-se envoltos em papel

alumínio em ambiente protegido da luz e do calor. O teste ocorreu após 24 h da elaboração dos corpos de prova que foram divididos em 4 quadrantes. Este procedimento facilitou a orientação no momento do teste e permitiu obter impressões aleatórias. O teste de microdureza Vickers foi realizado na Universidade Estadual de Maringá, através do microdurômetro digital (MICROTEST, modelo HVS-5), com carga de 300 gf durante 15 segundos para cada impressão (fig. 41a), no total de 4 impressões por superfície (uma impressão por quadrante). Uma vez obtidos os valores, foram calculadas as médias de microdureza para cada superfície analisada: topo (superfície em contato direto com a fonte de luz) e base (superfície afastada da fonte de luz).

O teste implica em uma força padronizada pelo peso aplicado no ponto de penetração. A aplicação desta força produz uma endentação de forma simétrica (fig. 41b) que pode ser mensurada pelo microscópio definindo a profundidade, área e largura da endentação produzida no corpo de prova (CRAIG, 1981). As dimensões das endentações são relacionadas com os valores tabulados de dureza. A carga, sendo fixa, aplicada a um endentador padronizado, as dimensões da endentação variou inversamente com a resistência à penetração do material resinoso com propriedade de maior resiliência. O teste de dureza superficial é também chamado Pirâmide de diamante de 136° (cento e trinta e seis graus). O endentador de diamante tem o formato de uma pirâmide com ângulo diedro de 136° , que é forçado para dentro do material com aplicação de uma carga definida. A endentação produzida é quadrada, cujas diagonais são mensuradas. O aparelho possui duas objetivas, uma com aproximação de vinte vezes (20 X), outra de quarenta vezes (40 X) e uma ponta de diamante (ponta Vickers) piramidal, como descrito acima. Este equipamento está conectado a um computador que através de um *software* mede as diagonais da endentação, conforme foi descrito, transformando em valores de dureza Vickers.

A amostra foi então posicionada na “mesa avaliadora” (similar ao microscópio óptico), e a objetiva de 20 X, foi primeiramente selecionada com a intenção de identificar a área a ser testada. A segunda objetiva de 40 X foi utilizada para delimitar a área proposta de maneira que o campo ficasse mais aproximado com esta resolução. Uma ponta de diamante em forma piramidal utilizada para os testes de dureza Vickers foi empregada. Através do *software* foi iniciado o teste, portanto, após 15 segundos a ponta Vickers endentou o corpo-de-prova, aguardando o retorno da mesma à posição inicial. Após a endentação (Fig. 40b) foi realizada a marcação das duas diagonais, cuja média, calculada pelo *software*, foi registrada. Assim, repetiu-se o mesmo procedimento em quatro pontos diferentes circunscritos, obtendo-se uma média final. Em seguida foi realizado o mesmo procedimento

para outra face do disco de resina. Portanto, foram obtidas as médias finais tanto do topo quanto da base do corpo de resina composta.

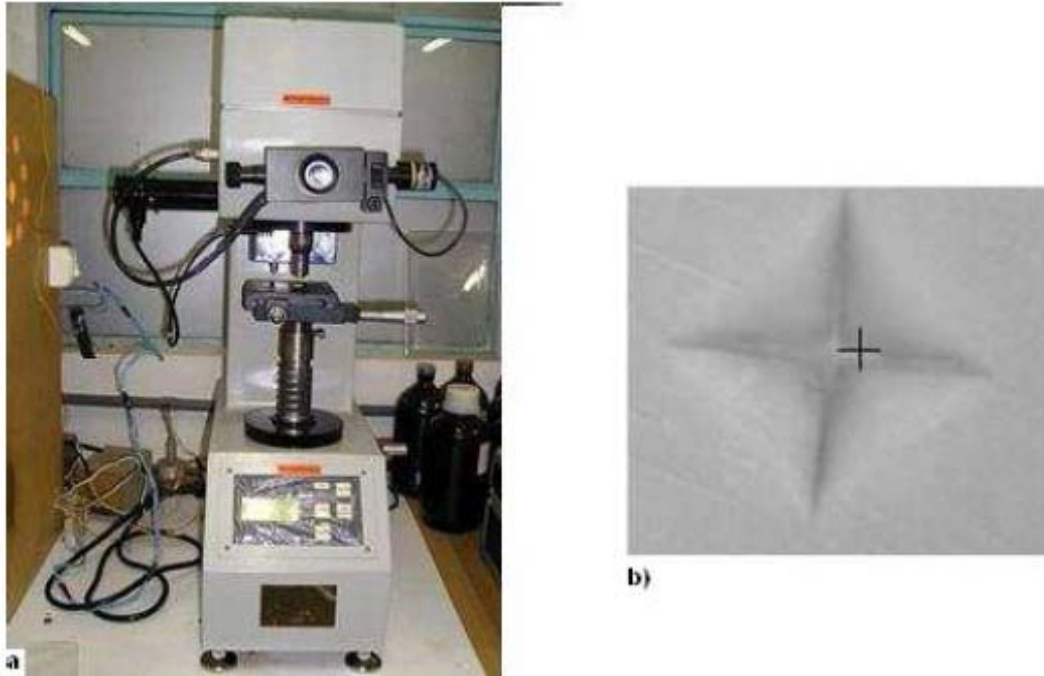


Figura 41 – Microdureza superficial: a) Microdurômetro (MICROTEST, HVS-5); b) Imagem representativa da endentação da ponta de diamante (Vickers) sobre o compósito resinoso

As fórmulas utilizadas para a obtenção dos resultados fornecidos pelo microdurômetro estão listadas abaixo:

$$HV = \frac{F}{A} \quad (4.8)$$

Onde,

$$A = \frac{d^2}{2 \operatorname{sen} \frac{136^\circ}{2}} \quad (4.9)$$

4.2.4.1 Grau de polimerização (porcentagem de profundidade de polimerização)

Como um indicador da efetividade de polimerização, foi calculada a porcentagem de profundidade de polimerização, dividindo as médias de microdureza da superfície de base pelas médias de microdureza da superfície de topo e o resultado foi multiplicado por 100.

$$\% \text{ polimerização} = \frac{HV_m (\text{Superfície de base})}{HV_m (\text{Superfície de topo})} \times 100 \quad (4.10)$$

4.2.5 Contração Volumétrica

As análises de contração de polimerização foram realizadas no laboratório de química da Universidade Estadual de Maringá, por meio de um picnômetro (fig.42) a gás, (Multipycnometer Quantachrome instruments, Florida, USA), sendo obtido o volume da resina composta antes e após a fotopolimerização. Por utilizar um gás inerte (hélio) para suas medições, as amostras não sofrem nenhum tipo de contaminação (AMORE et al., 2003).

Primeiramente foi analisado o molde de silicone de dimensões (10 x 4) mm de diâmetro e profundidade, respectivamente. Após, foi inserido 0,48 g de resina no molde (valor obtido para se preencher o molde), e realizada nova medida de contração; em seguida, a amostra recebeu uma dose de irradiação de 68,80 J/cm² e foi novamente analisada. Este procedimento foi repetido para cada amostra. Para garantir reprodutibilidade de resultados, o aparelho foi mantido em ambiente refrigerado.



Figura 42 – Picnômetro a gás (Mulpycnometer Quantachrome Instruments).

Os dados obtidos foram inseridos na expressão (4.11) para a obtenção do volume do molde, do monômero e do polímero

$$V_A = V_C - V_R [(P_1/P_2) - 1] \quad (4.11)$$

onde:

V_A = volume da amostra (cm³)

V_C = 11,796 (valor extraído da tabela da calibração do aparelho)

V_R = 5,77463 (valor extraído da tabela da calibração do aparelho)

Após a obtenção dos dados, foi subtraído o volume do molde e a contração de polimerização da resina foi calculada através da fórmula matemática do coeficiente de contração volumétrica

$$\Delta V_p = [1 - (DE_m / DE_p)] \times 100 \quad (4.12)$$

ΔV_p = alteração dimensional

DE_m = densidade do monômero

DE_p = densidade do polímero

e:

$$D = m / V \quad (4.13)$$

Uma vez calculado o coeficiente de contração volumétrica, pode-se realizar o tratamento estatístico, determinando se há diferenças entre as resinas analisadas.

O picnômetro mede o deslocamento do gás hélio com grande precisão, permitindo medições rápidas e fiéis das amostras, fornecendo o volume da resina composta antes e após a polimerização, sem a interferência da umidade e da variação de temperatura. Ele é constituído por quatro partes básicas: um painel numérico, através do qual são ajustadas suas funções e parâmetros; um visor LCD para acompanharmos os registros e dados armazenados e gerados pelo aparelho; um display com três LEDs que indicam o estágio de preenchimento da câmara de gás, a liberação de gás para a câmara de expansão e a liberação do gás para o meio ambiente; e a câmara de medição, local onde a medição propriamente dita se realiza. Para a realização das análises de contração volumétrica, foram inseridos dois parâmetros básicos do aparelho, função zero e calibração, e ainda seis parâmetros que determinam de que forma serão feitas as análises, número de purgas, pressão de purga, pressão de enchimento, corrida de precisão, número de corridas e taxa de equilíbrio (tabela 5) (SALGADO JUNIOR, 2004).

Tabela 5 – Parâmetros utilizados no picnômetro

Número de purgas	30
Pressão de purga	19,5 psi (padrão)
Pressão de enchimento	19,5 psi (padrão)
Corrida de precisão	Ligado
Número de corridas	30
Taxa de equilíbrio	0,005 psi/min

A função zero tem como objetivo zerar a pressão interna do picnômetro, evitando erros durante a leitura; enquanto a calibração determina o volume interno da câmara de expansão e da câmara de medição.

A purga é o processo pelo qual o gás hélio é eliminado para a atmosfera através da abertura de uma válvula de escape, juntamente com as impurezas, vapor d'água e agentes contaminantes da câmara de medição e expansão. A pressão de purga e a pressão de enchimento da câmara de medição e expansão foram mantidas no valor padrão do picnômetro (19,500 psi). O parâmetro de precisão permite, obter resultados com mais rapidez; utilizando este parâmetro, o aparelho considera satisfatória a análise quando cinco leituras consecutivas,

dentro de um limite de tolerância de 0,05 %, são obtidas, encerrando assim a análise. O número de corridas determina o número de leituras que serão realizadas por análise, determinando o grau de refinamento dos resultados. A taxa de equilíbrio determina o grau de fidelidade dos resultados e seu valor influi diretamente na velocidade das análises. Números menores geram análises mais precisas, porém mais lentas (SALGADO JUNIOR, 2004).

4.2.6 Translucidez

A translucidez pode ser definida como a quantidade de luz transmitida através de um objeto e constitui um dos principais fatores a ser considerado na aparência das restaurações. Graças à translucidez é possível obter uma restauração com características de naturalidade (BURNIER, 2006).

Três espécimes em forma de discos para cada grupo foram confeccionados em moldes de aço inox com as dimensões de 15,5 mm de diâmetro e 1,0 mm de espessura. Depois de separados em quatro quadrantes e fotopolimerizados por 40 segundos, por fonte LED cada quadrante, totalizando 160 segundos de exposição à luz, como mostra a fig. 43, foram inseridos no espectrofotômetro de esfera, X RITE, modelo SP 62 (fig. 44) para a determinação dos parâmetros de cor e opacidade, que depois de obtidos, serão inseridos na equação (4.14) para a determinação da translucidez. As análises foram realizadas na empresa Biodinâmica (Ibiporã, PR).

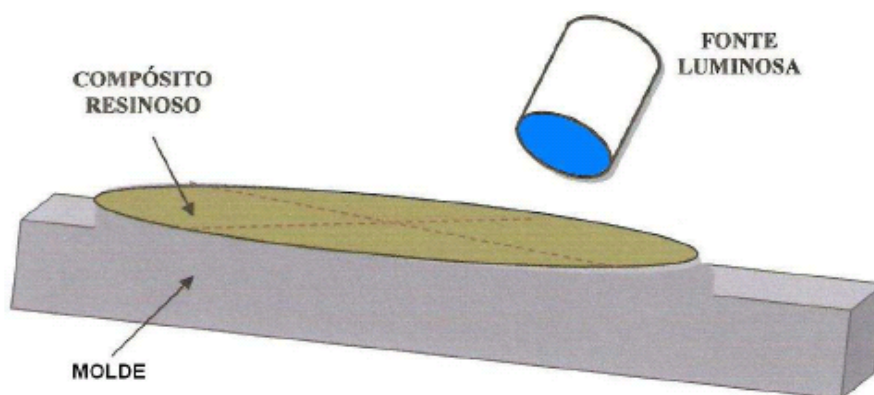


Figura 43 – Esquema de fotoativação do corpo de prova.
Fonte: Guimarães (2006).

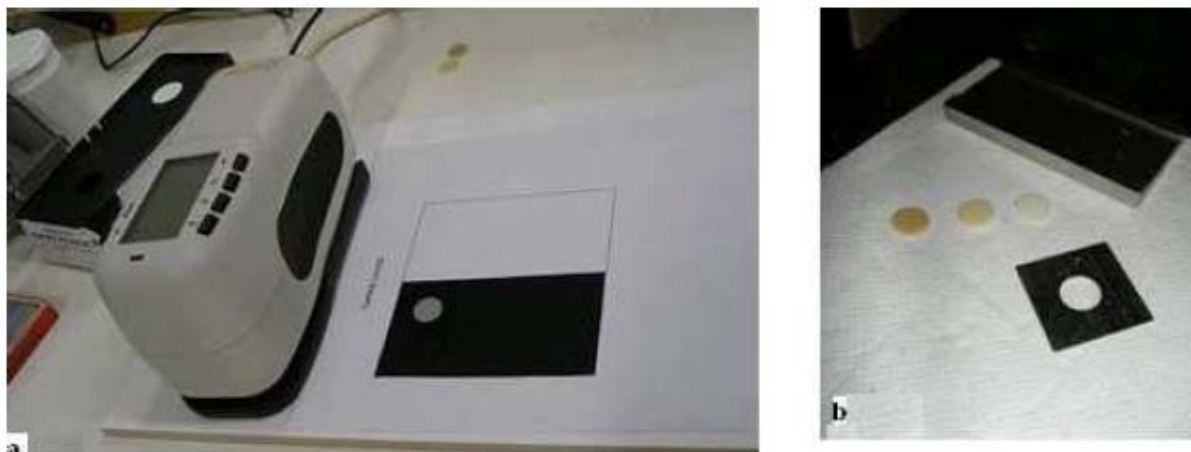


Figura 44 – a) Espectrofotômetro de esfera, X RITE, modelo SP 62; b) amostras

Para o cálculo do parâmetro de translucidez aplicou-se a fórmula:

$$T=100 \times [1-((L_p + 16) / L_b + 16)] \quad (4.14)$$

Em que “p” se refere à medição do compósito sobre o fundo preto, e “b” se refere à medição do compósito sobre o fundo branco. A letra “L” representa a luminosidade, sendo numerado de 0 a 100, onde L=100 é branco, L=50 é cinza e L=0 é negro.

4.2.7 Sistema de Energia Dispersiva (EDS/ EDX) acoplado ao MEV

Esta medida foi realizada com o objetivo de se fazer uma análise elementar da superfície de cada amostra. Para esta análise as resinas foram fotopolimerizadas por 40 s em molde (6 x 1,5) mm, por fonte halógena. As resinas, por não serem condutoras de corrente elétrica, necessitaram ser previamente metalizadas para poder ser analisada no MEV/EDS. A metalização consiste na precipitação a vácuo, de uma película micrométrica de material condutor (neste caso foi usado o carbono) sobre a superfície do material, possibilitando a condução da corrente elétrica; ela foi realizada no spot cooler (BAL-TEC/SCD 050 Sputter Coater) por 20 minutos (fig. 45a).

A resina deve estar polimerizada para esta análise, pois, conforme apresentam as resinas de n. 1, da figs. 45b,c que não foram anteriormente fotoativadas, durante o recobrimento (ouro ou carbono) elas dilataram, apresentando dimensões maiores

que as demais e estando ocas por dentro, sendo facilmente quebradas. Durante o recobrimento, devido à pressão, os monômeros se volatilizaram e por isso apresentaram este comportamento.

Durante o recobrimento, faz-se vácuo com argônio a fim de retirar as impurezas da câmara (umidade, etc.) e acelerar o recobrimento. Em seguida, foram inseridas no EDS (OXFORD instrumentos INCA-sight) (fig. 45d), para a identificação dos elementos químicos.

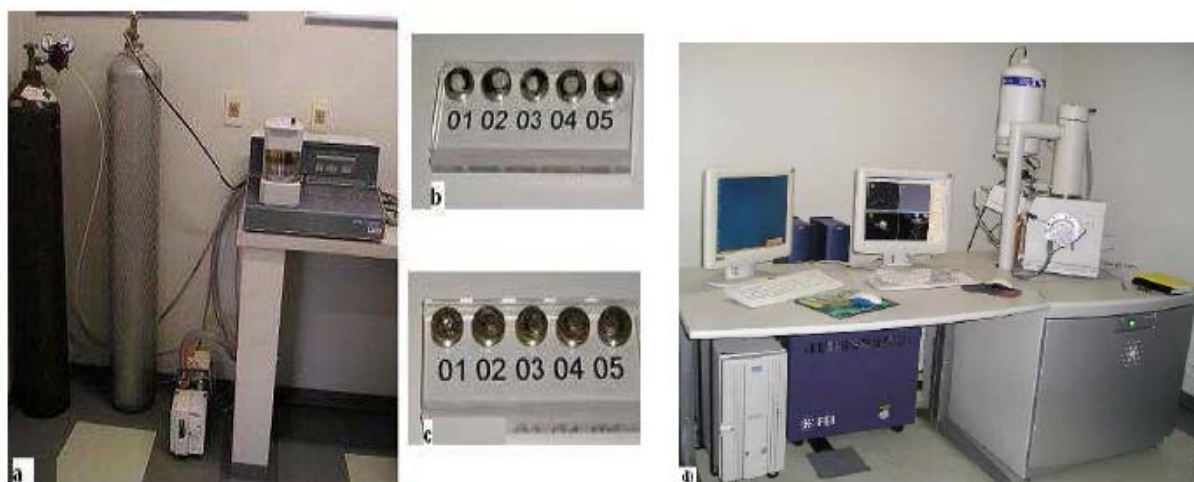


Figura 45 – a) Spot Cooler (BAL-TEC/SCD 050 Sputter Coater) fazendo o recobrimento dos espécimes com Ouro ou Carbono; b) amostras recobertas com Carbono para a análise de EDS; c) amostras recobertas com Ouro para análise de MEV; d) Sistema de energia dispersiva -EDS (OXFORD instrumentos INCA-sight).

4.2.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Esta análise teve como objetivo avaliar a superfície da resina curada e a forma, tamanho e distribuição das partículas de carga inorgânica de diferentes resinas compostas. Para a realização deste, as amostras foram preparadas em moldes (6x2) mm de teflon, cobertas com filme plástico e fotopolimerizadas por 40 s. Após moldadas e irradiadas, foram submetidas ao processo de metalização (fina cobertura de ouro-paládio), no spot cooler (o banho de ouro, se fez necessário para tornar o material condutivo e deixar a superfície do material mais plana, melhorando a reflexão dos elétrons (fig. 46a), que serão captados pelo detector, melhorando assim a imagem), obtendo-se uma capa com uma espessura ao redor de 100 Å; Em seguida, foram inseridas em um porta amostra e posicionadas na câmara a vácuo

do MEV (Microscópio-Quanta 2000-FEI), para proceder à varredura da superfície, possibilitando a análise e registro através de foto micrografias.

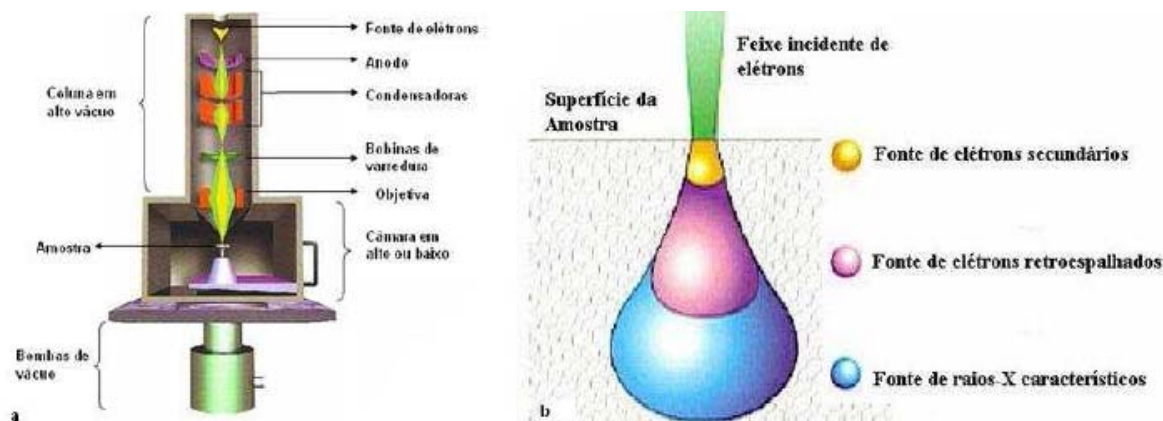


Figura 46 – a) Esquema de passagem do elétron até a amostra; b) Regiões onde são detectados os elétrons.

4.2.9 Teste de Raspagem

A profundidade de polimerização também conhecida por profundidade de cura foi obtida por meio do teste de raspagem da parte não polimerizada da resina. Foram confeccionados cinco corpos-de-prova de cada grupo das resinas Opallis (FGM), Z100 (3M ESPE) e Master Fill (Biodinâmica) em molde de aço-inox, com as dimensões de (10 x 4) mm. Depois de fotopolimerizados por 40 s, os espécimes foram imediatamente submetidos ao teste de raspagem da porção não polimerizada com instrumento próprio e inseridos no micrômetro- (MITUTOYO, Kanagawa, Japan) para a análise de suas novas dimensões.

4.2.10 Solubilidade e Sorção

Os espécimes foram elaborados em uma matriz de aço inoxidável em forma de disco com $(15 \pm 0,1)$ mm de diâmetro de $(1 \pm 0,1)$ mm de espessura; depois de irradiados em quatro pontos, foram determinadas suas dimensões em seguida foram armazenados em água destilada em estufa a 37°C , onde foram medidos semanalmente até completar 53 dias,

que foi quando sua massa se tornou constante. Após esta, os espécimes passaram a ser armazenados em estufa sem a presença de água, até que novamente sua massa se tornasse constante, tendo demorado 13 dias. Esta análise diferiu da análise recomendada pela ISO, onde, após 7 dias, deveria ser retirada a água da estufa.

A determinação das massas foi realizada em uma balança analítica digital AND (HR200 JAPAN), com precisão de 0,0001 g. As propriedades de sorção de água (W_{sp}) e solubilidade em água (W_{sl}) foram calculadas de acordo com a fórmula proposta pelo ISO 4049 (ARCHEGAS, 2005).

$$\text{Sorção } (\mu\text{g}/\text{mm}^3) : W_{sp} = (m_7 - m_f) / V \quad (4.15)$$

$$\text{Solubilidade: } W_{sl} = (m_o - m_f) / V \quad (4.16)$$

Onde:

m_o = Massa do espécime antes da imersão em água (μg)

m_7 = Massa após a imersão em água em 7 dias (μg)

m_f = Massa constante após a retirada de água (após a imersão e dessecação) (μg)

V = Volume do espécime (mm^3)

Os materiais testados estão listados na tabela 2. A **solubilidade** dos materiais resinosos reflete a quantidade de monômeros residuais liberados para a água, além de outras substâncias de baixa massa molecular, como elementos das partículas de carga e fotoiniciadores (ARCHEGAS, 2005). A **Sorção**: a sorção de água de um material representa a quantidade de água adsorvida na superfície e absorvida para dentro do corpo do material durante a sua confecção ou enquanto a restauração esta em uso. Geralmente, uma deformação significativa ou alteração dimensional no material estão associados com uma alta percentagem de sorção de fluidos. Quanto maior for a sorção de um compósito, maior será sua degradação e conseqüentemente pior será sua estabilidade de cor. Compósitos resinosos mal ativados possuem aceleradores, inibidores e sítios poliméricos não reagidos que também colaboram com baixa estabilidade de cor (DIETSCHI et al, 1994).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A fim de facilitar a compreensão do trabalho, os resultados foram separados em 4 assuntos com suas respectivas considerações.

- 5.1-Interpretação do espectro de RPE do radical livre da resina restauradora fotopolimerizável
- 5.2-Análise da influência da composição química na polimerização e no desempenho mecânico das resinas restauradoras dentais e a importância da espectroscopia de RPE para este estudo;
- 5.3-Influência da quantidade de aditivos (pigmentos e componentes opacificante) na polimerização das resinas por RPE combinada a análises convencionais.
- 5.4-Comportamento dos radicais livres estudados por RPE sob diversas situações (re-irradiação, armazenagem, dose de irradiação entre outros).

5.1 Interpretação do Espectro de RPE do Radical Livre da Resina Restauradora Fotopolimerizável

Este estudo foi desenvolvido em função da divergência de informações existentes até os dias de hoje e que perduram por mais de 40 anos, sobre a interpretação do espectro de RPE em banda X, para os radicais livres da resina fotopolimerizável, tendo como objetivo identificar os radicais responsáveis pela continuidade do processo de polimerização destas resinas. O presente trabalho foi além dos trabalhos existentes, uma vez que se obteve o espectro em banda X, testou-se alguns modelos importantes existentes na literatura através de simulações; Foi também investigado as resinas com RPE em banda Q e W , realizando a simulação destes com os mesmos radicais simulados em banda X. Com base na análise das várias simulações realizadas, uma interpretação foi elaborada. Não encontramos na literatura estudos cuja investigação tivesse ocorrido com semelhante grau de abrangência.

Na figura 47 é mostrado o espectro obtido por RPE, em banda X, para a resina composta fotopolimerizável.

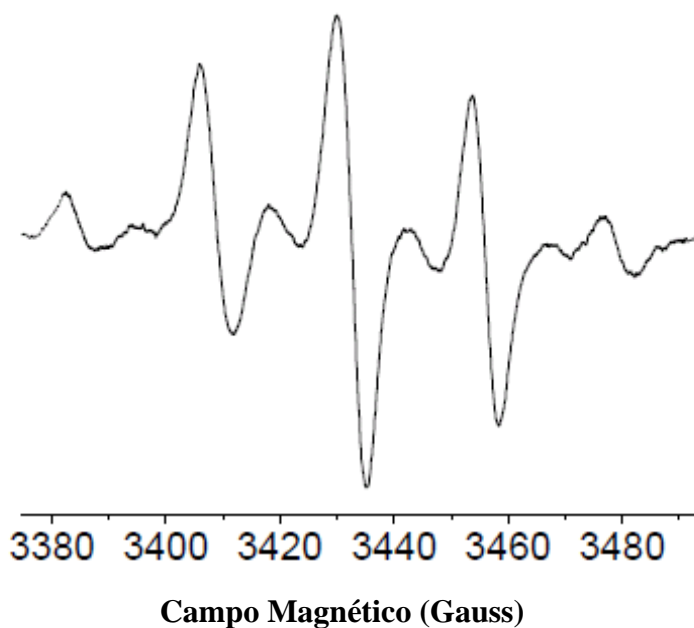


Figura 47 – Espectro de RPE, obtido em banda X “9 linhas” para a primeira derivada do espectro de absorção dos radicais gerados na resina composta fotopolimerizável, Z100 (3M ESPE), irradiada por luz visível.

Utilizando-se do modelo de Truffier-Boutry et al. (2003), o espectro foi simulado e é apresentado na fig. 48.

Radical 1 é o radical metacrilato ($\text{CH}_2\text{-C}^*\text{-CH}_3$); o segundo radical simulado ($\text{CH}_2\text{-C}^*\text{-CH}_2$), chamado de radical III por Truffier-Boutry et al. (2003), é o radical metacrilato tipo 2 (Alílico).

A mistura das conformações de R1 e R3, dá a estrutura do espectro de RPE (SELLI; OLIVA; GIUSSANI, 1993).

A estrutura superhiperfina de 9 linhas foi interpretada e simulada em termos da interação de elétrons desemparelhados com 3 prótons equivalentes do grupo metil e com 2 β prótons equidistantes do grupo etil do radical 1, interagindo com o radical 3 que corresponde a dois grupos etil (radical gerado durante a abstração de Hidrogênio do monômero pelo radical amino). Após a simulação e análise de outros modelos, foi assumido que o espectro é resultado de duas espécies de radicais em propagação, resultantes do processo de polimerização de monômeros metacrilatos que compõem a matriz resinosa, ou seja, das combinações do metil metacrilato.

Na simulação, a razão entre as formas de linha foi considerada entre Lorentziana e Gaussiana, pois são comumente encontradas essas duas formas de linha em RPE, cuja

Lorentziana ocorre quando a largura de linha do sinal está dominada por efeitos de relaxação e a Gaussiana geralmente ocorre quando há uma estrutura hiperfina não resolvida (ORTON, 1968).

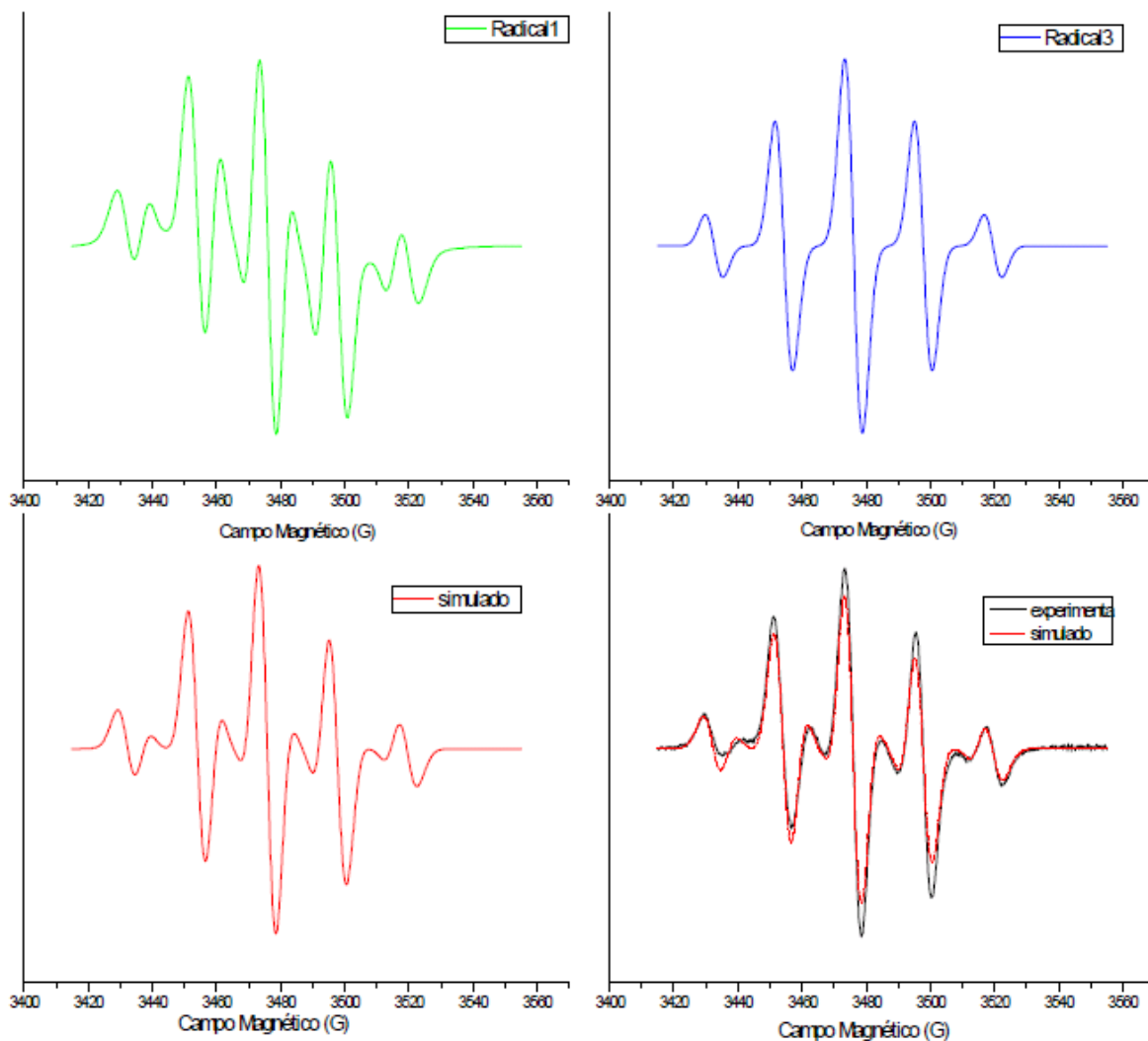


Figura 48 – Formação do espectro de RPE: Radical 1 (40%); Radical 3 (60%); Soma dos dois espectros simulado; e espectro experimental com o simulado. Os parâmetros obtidos através da simulação em banda X para o radical 1, com $S=1/2$ e $I=1/2$, foram: $g=2,0051$; $A=21,75.G$ para 3 prótons equivalentes de spin $1/2$, pertencentes ao grupo CH_3 ; $B=14 G$ para 1 próton equidistante e não equivalente pertencente ao grupo CH_2 e $B'=8,5.G$ para 1 próton não equivalente pertencente ao grupo CH_2 . Para o radical III, os parâmetros são: $g=2,0051$; $A=21,75.G$ para 2 prótons equivalentes de spin $1/2$, pertencente ao grupo CH_2 e $B=21,75 G$ para 2 prótons equivalentes de spin $1/2$, pertencente ao segundo grupo CH_2 .

Na tabela 6 estão apresentados as intensidades das linhas previstas através da simulação dos dados da figura 49. O fator “a” corresponde às intensidades das linhas do

radical 1, o fator “b” corresponde às intensidades das linhas do radical 3. Esta análise fornece também a intensidade do espectro resultante da soma dos dois radicais.

Tabela 6 – Análise dos fatores a e b

	<i>L1</i>	<i>L2</i>	<i>L3</i>	<i>L4</i>	<i>L5</i>	<i>L6</i>	<i>L7</i>	<i>L8</i>	<i>L9</i>	<i>X</i>
<i>Radical 1</i>	1	2	4	6	6	6	4	2	1	$a=8.5$
<i>Radical 3</i>	1		4		6		4		1	$b=21,75$
<i>Soma</i>	$1(a+b)$	$2 a$	$4(a+b)$	$6 a$	$6(a+b)$	$6 a$	$4(a+b)$	$2 a$	$1(a+b)$	
<i>intensidades</i>	30,25	17	121	51	181,5	51	121	17	30,25	
<i>Intensidade / 30,25</i>	1		4		6		4		1	5 linhas
<i>Intensidade / 17</i>		1		3		3		1		4 linhas

Na figura 49 estão representados as intensidades registradas na tabela 6

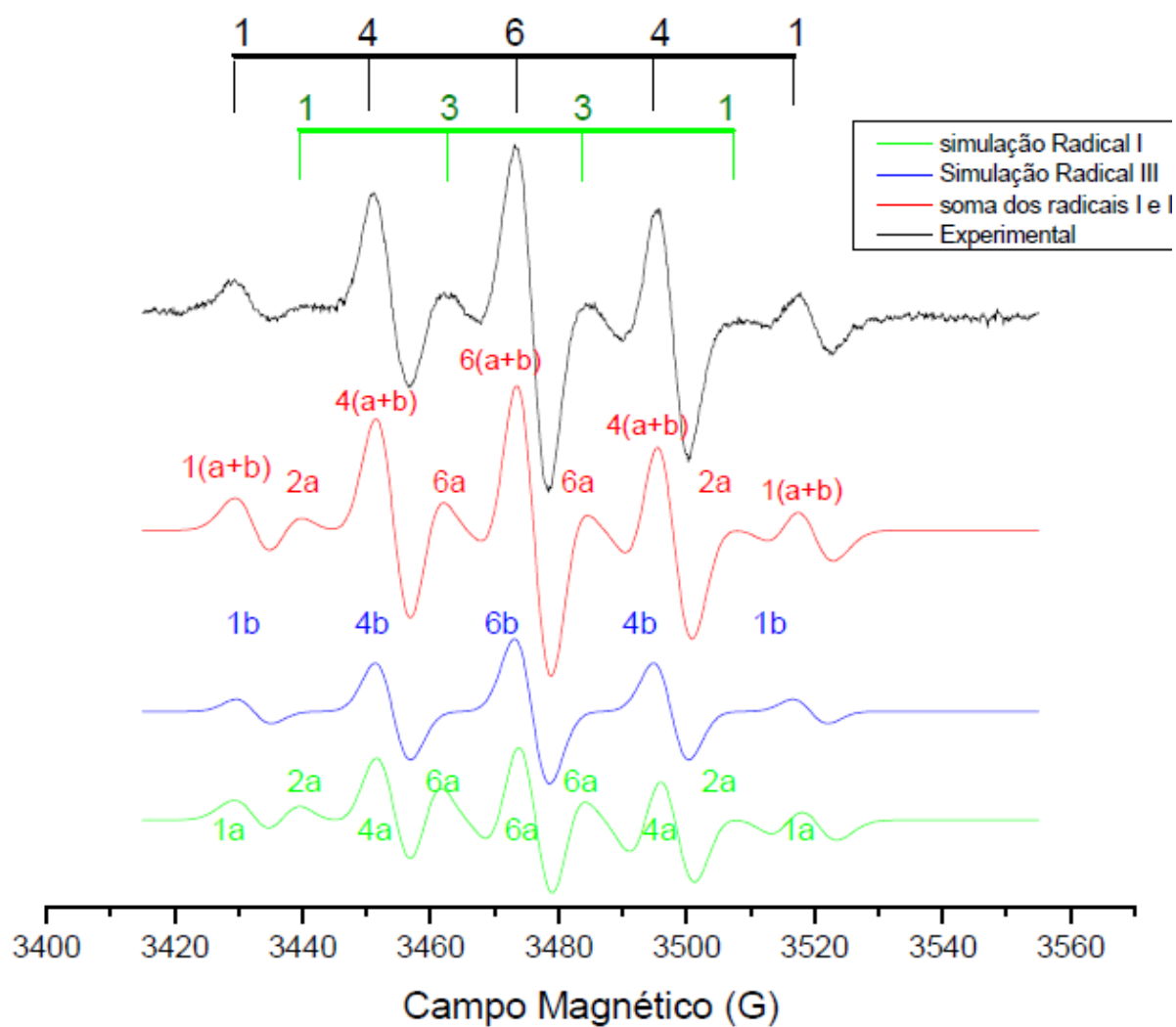


Figura 49 – Dados da simulação de acordo com os valores indicados para a intensidade das 5 + 4 linhas.

Na figura 50 estão apresentados os diagramas de energia correspondentes ao radical I e ao radical III.

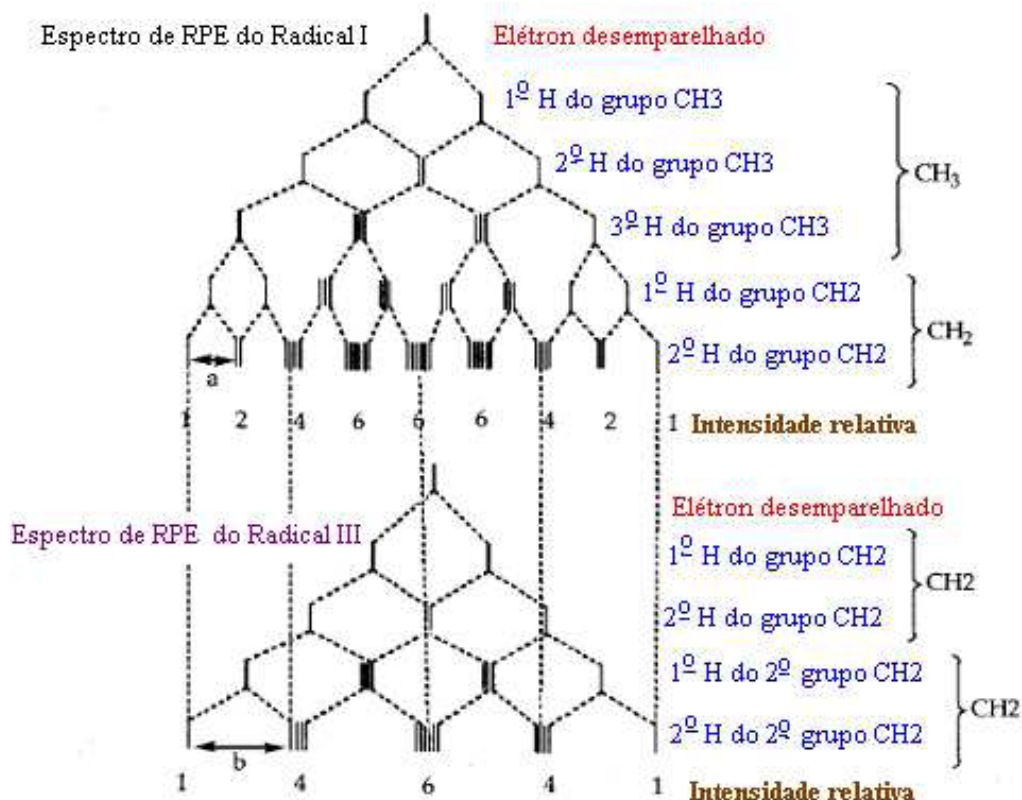


Figura 50 – diagrama de energia construído para o radical I e III.
Fonte: Truffier-Boutry et al. (2003).

A Hamiltoniana de spin de cada radical pode ser representada como sendo composta por três termos:

Para o radical I: $H_I = g\beta HS + [AIS + BIS + B'IS]$

e para o radical III: $H_{III} = g\beta HS + [AIS + BIS]$

onde:

efeito Zeeman = $g\beta HS$;

interações hiperfina de 1^a. ordem = AIS

interações hiperfina de 2^a. ordem = BIS e B'IS

Na figura 51 é apresentado o espectro experimental que corresponde à derivada da curva de absorção e a integral correspondente, com o objetivo de verificar a existência e as intensidades das linhas.

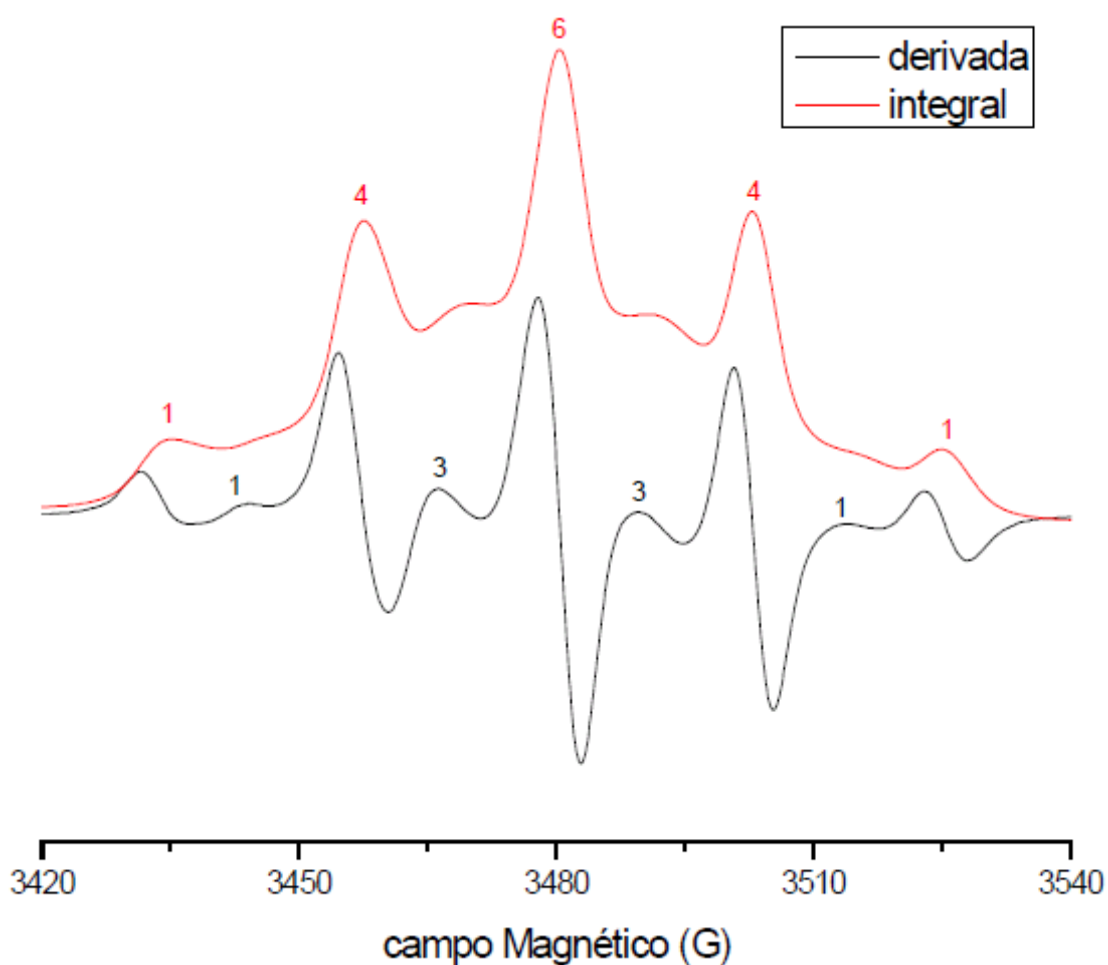


Figura 51 – Espectro da derivada (preto) e integral (vermelho) do espectro de absorção de RPE do radical livre da resina dentária fotopolimerizável.

Na figura 52 estão apresentados espectros de RPE em banda X da resina, antes de macerar (fig. 52a), macerada (fig. 52b) e a sobreposição dos dois espectros (fig. 52c).

Observa-se na fig. 52a, uma rápida modificação na forma de linha do espectro de RPE, para a amostra macerada exposta ao ar (fig. 52b), apresentando um deslocamento na parte superior para as linhas L3 e L4, uma diminuição na intensidade das linhas L3 e L7, um deslocamento na vertical, para baixo da L6, e um ligeiro aumento na parte inferior (vertical) para a linha L5. As linhas continuam nas mesmas posições horizontais, ou seja, as interações hiperfina não sofreram mudanças (fig. 52c).

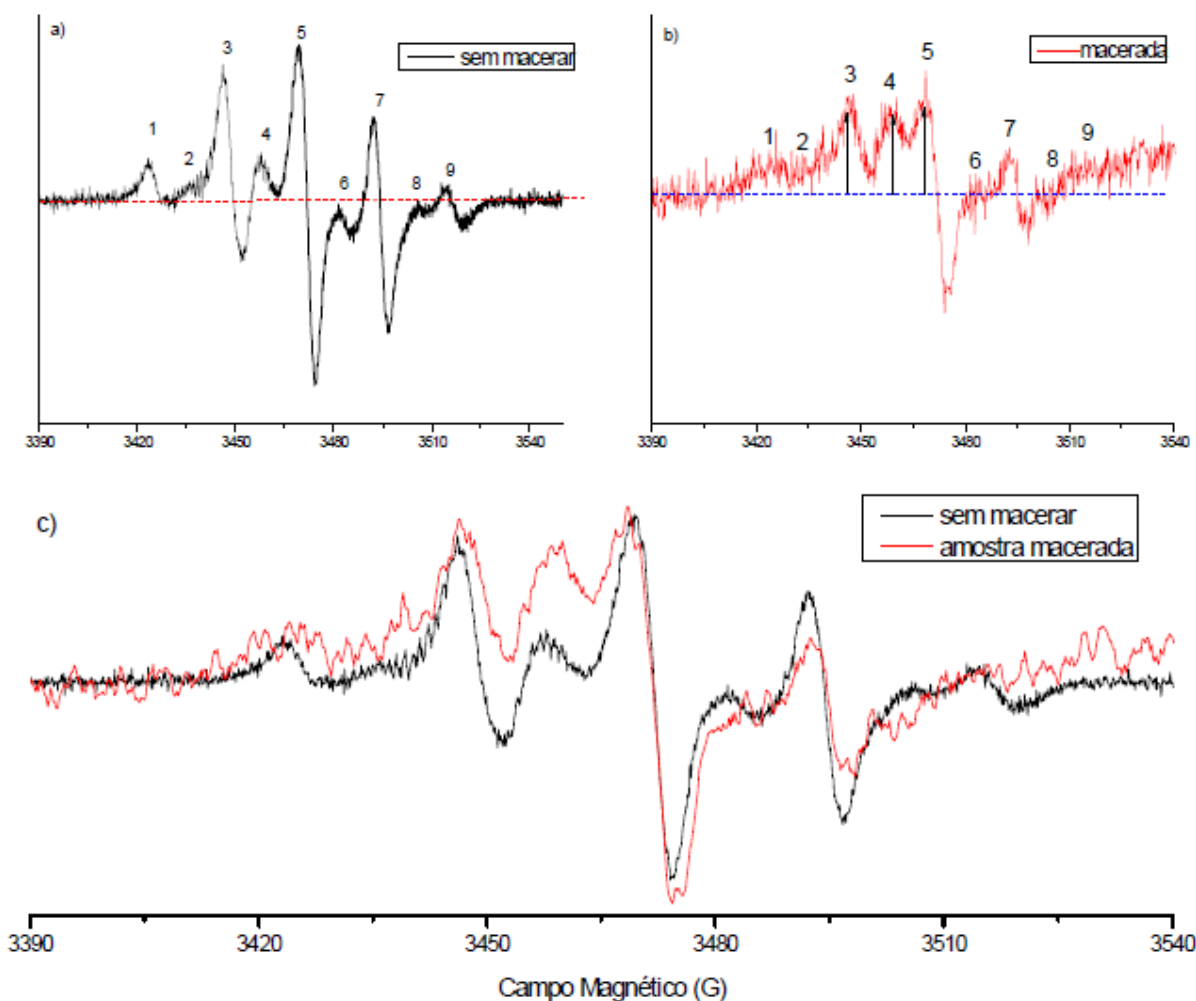


Figura 52 – Espectros obtidos no espectrômetro Elexsys E 680 banda X (Alemanha) : figura (a) representa a resina antes da maceração; b) representa a resina macerada e c) sobreposição dos dois espectros a e b.

Este comportamento já foi observado para amostras aquecidas (BULLOCK; SUTCLIFFE, 1964); envelhecidas (OTTAVIANI et al., 1992; PEREIRA; TELO; NUNES, 2008) e para resinas fotopolimerizadas com irradiação gama (LANGEL; LOURO, 1986). Segundo Ottaviani et al. (1992), as variações na forma de linha do espectro de RPE com o tempo devem ser explicadas pela consideração de um espectro de 9 linhas, consistindo de dois sinais separados: um mais intenso, quintupletto, cuja forma de linha sofre somente fracas mudanças, e um quadrupletto, gerado pelos radicais que mudam com o tempo, causando aparentemente melhor resolução na segunda linha do quadrupletto quando comparada com a terceira linha.

Esta mudança no espectro da resina macerada pode ser devido a formação de radicais Peróxidos (ROO^*) via reação (exposição) com o oxigênio atmosférico, o que pode

levar a deterioração das propriedades no decorrer do tempo (LOVELL et al., 2001), o qual pode abstrair um átomo de H e formar monômeros hidroperóxidos (MOOH) ou por terminação, monômeros peróxidos (MOOM) (NIE et al., 1999), indicando provavelmente que houve mudança na espécie do radical. Na tabela 6 observa-se uma alteração no valor de g, obtido a partir da simulação do espectro apresentado na figura 53, considerando as mesmas espécies de radicais metacrilatos simuladas e apresentadas na figura 49, com a hipótese de que agora o terceiro radical sofreu uma perda de H, em função do contato com o oxigênio do ar, durante a maceração (BEST; KASAI, 1989). A simulação apresentada na figura 53 foi realizada considerando o espectro formado por duas espécies de radicais, sendo o radical I ($\text{CH}_2\text{-C}\cdot\text{-CH}_3$) e o radical III, correspondente ao radical ($\text{CH}_2\text{-C}\cdot\text{-CH}_2$) que durante a maceração e exposição ao oxigênio do ar perdeu um H, se transformando em ($\text{CH}_2\text{-C}\cdot\text{-CH}$), chamado aqui de (R IIIBest).

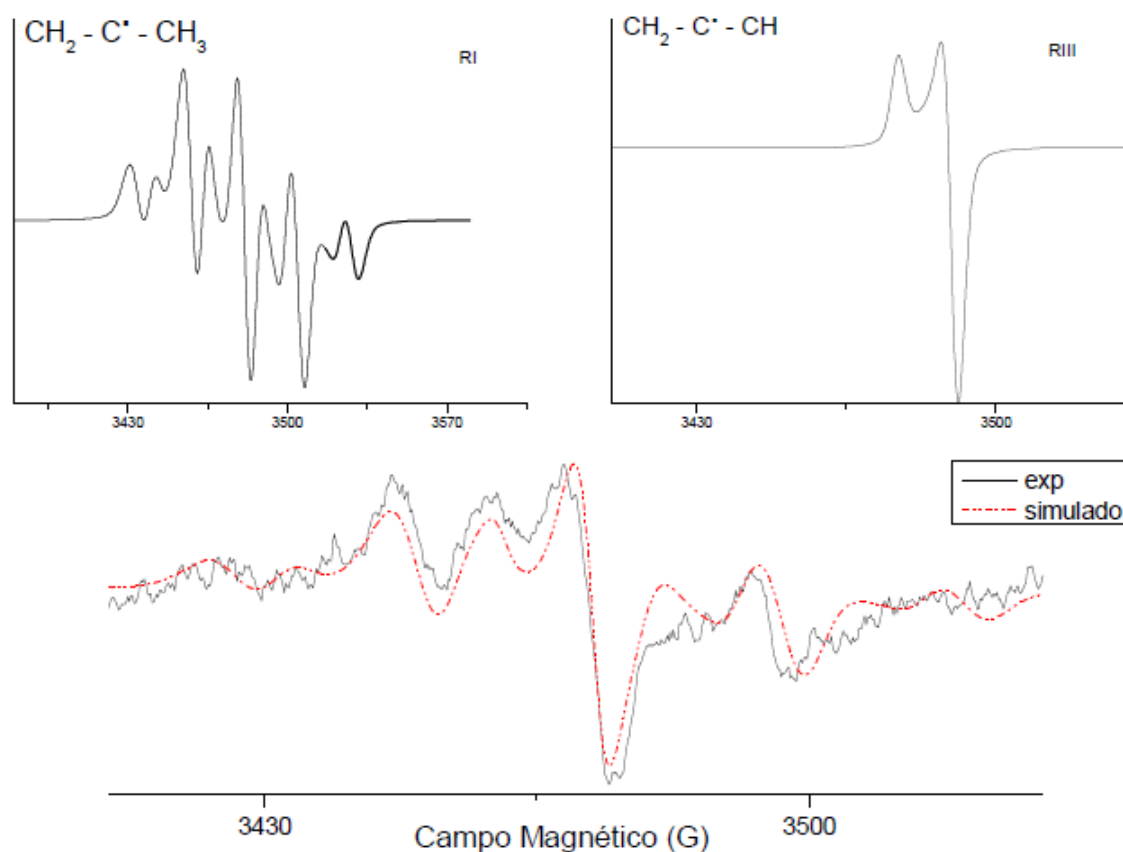


Figura 53 – Simulação da resina macerada: A figura RI, representa o Radical I; RIIIBest) representa a o radical III modificado, e por ultimo o espectro experimental da resina macerada, identificada por RPE em banda X, com sua respectiva simulação referente a soma dos dos radicais (RI e RIII).

Na figura 54 estão apresentados os espectros com suas respectivas simulações, para a resina antes (fig. 54a) e após a maceração (fig. 54b).

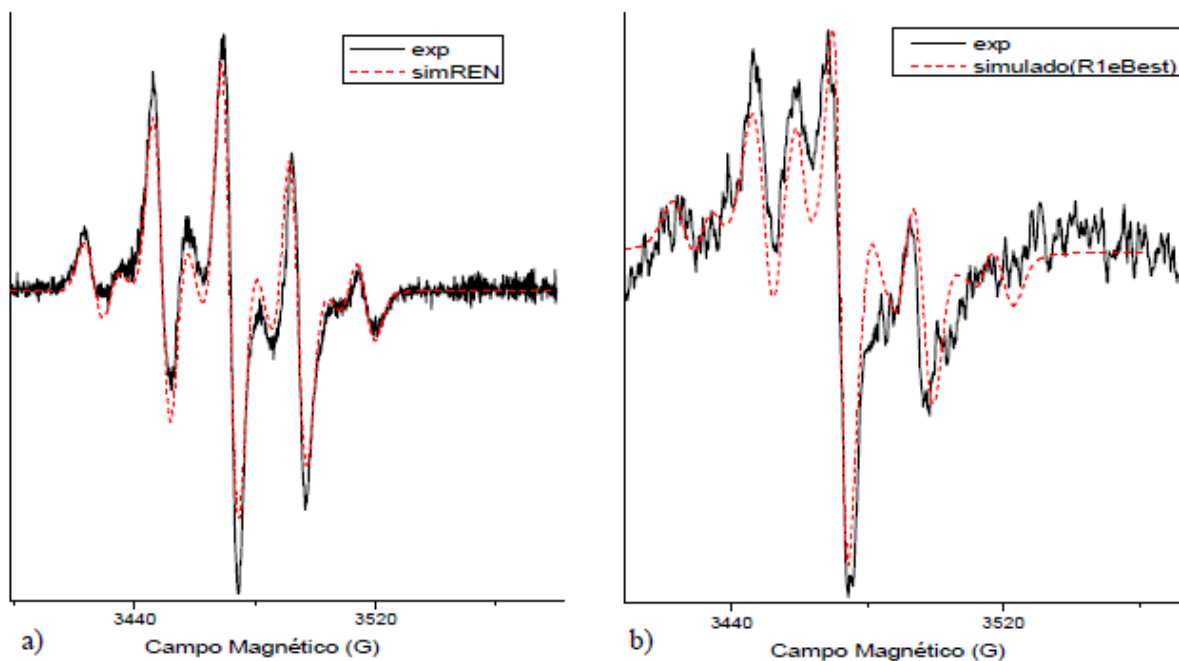


Figura 54 – Espectro da resina obtido por RPE, em banda X, com as respectivas simulações: a) antes da maceração e b) macerada..

Em comparação da resina antes e após a maceração, as figuras 54a,b e a tabela 7 representam os dados obtidos através de simulação para os dois radicais, antes e após a maceração, indicando que houve mudanças para o radical 1, quanto ao valor g e largura de linha; e para o radical 2, quanto a interação hiperfina, valor g e largura de linha.

Tabela 7 – Parâmetros de RPE obtidos pelo programa Win EPR para a simulação do radical da resina macerada e não macerada, em banda X

Spin: 1/2	n. de núcleos	Sem macerar				Macerada			
		Radical 1 (-CH ₂ -C*-CH ₃ -)				Radical 1 (-CH ₂ -C*-CH ₃ -)			
		a (G)	g (u.a)	L/G (u.a)	L (G)	a (G)	g (u.a)	L/G (u.a)	L (G)
Radical I	3 do CH ₃	21,75 ^a	2,0056 ^d	1	7 ^f	23 ^a	g _x =g _y = 2,0010 ^e g _z =1,9990	0,5	l _x =l _y =8; l _z =6 ^g
	1 do CH ₂	14 ^b				15 ^b			
	1 do CH ₂	8,5 ^c				9 ^c			
			Radical III - (-CH ₂ -C*-CH ₂ -)				Radical III Best - (-CH ₂ -C*-CH ₂ -)		
Radical 2	4 do CH ₂	22,9 ^a	2,0053 ^d	1	5,5 ^g	0,1 ^b	g _x =g _y = 1,9950 ^e ; g _z =2,0025 ^f	0,5	l _x =4 ^h ; l _y =l _z =3 ⁱ
						0,1 ^b			
						0,4 ^c			

A= interação hiperfina; g= fator espectroscópico; L/G= forma de linha está para a razão entre Lorentziana e Gaussiana; L= largura de linha; Teta=Fi=50

*letras semelhantes indicam que não há diferenças estatisticamente significantes.

O espectro de RPE em banda Q com a sua respectiva simulação matemática está apresentado na figura 55.

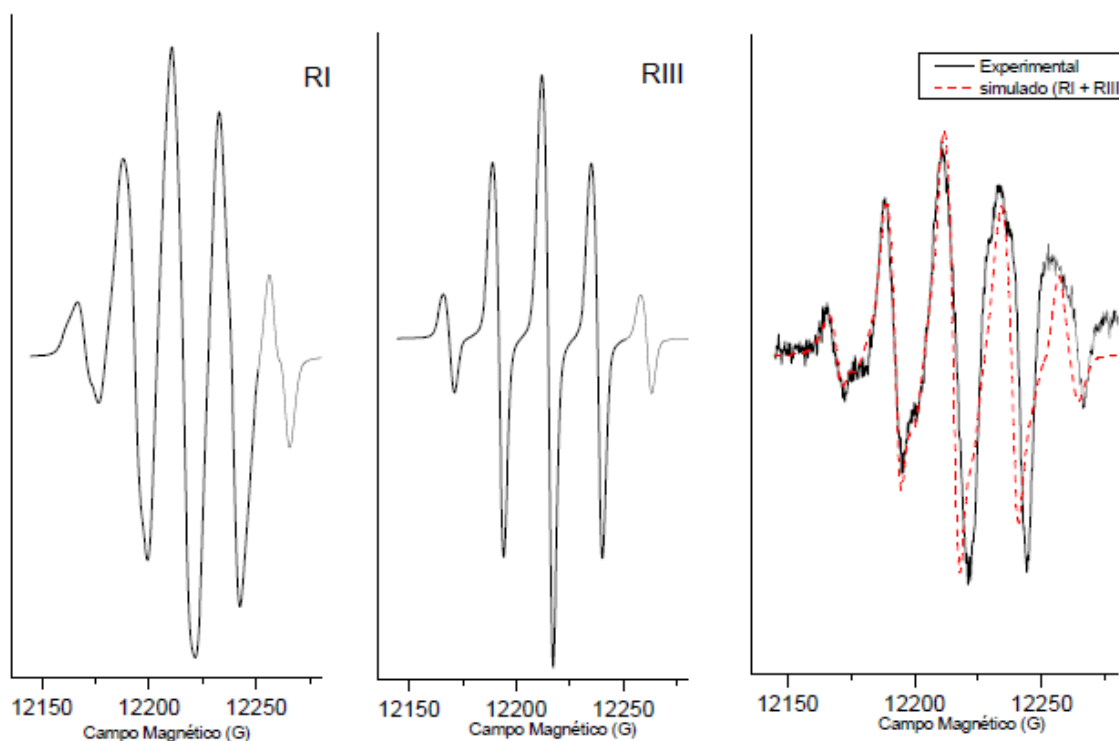


Figura 55 – Simulações do Espectro de RPE da resina composta em banda Q formado por: radica II e radical III de Spin 1/2. Parâmetros obtidos das simulações: radical I: interações hiperfinas: A_{2CH₃} =23 G; A_{1CH₃} =25G; B_{1CH₂} xy=19 G e; B'_{1CH₂} =5 G; fator espectroscópico: g_x=g_y=2,0013 e g_z=2,0022; forma de linha: L/G=0,5; largura de linha: L=5 G e para o radical III: A_{4CH₂}=23G; g_x=2,0023; g_y=g_z=2,0015 G; l_x=l_y=3,5 G e l_z=4 G.

Em banda Q foi observado um número menor de linhas (7) do que em banda X, onde observamos 9 linhas, conforme mostra a fig. 55, sendo que algumas dessas linhas acabaram se sobrepondo, dificultando a identificação das mesmas. Também foi obtido, por meio da simulação, um resultado um pouco diferente para a interação hiperfina em relação a banda X, para a direção A_{zz} do grupo CH_3 (de 23 para 25 Gauss), o valor de g_z referente ao radical I também foi diferente.

Na figura 56 está apresentado as simulações referentes às análises em banda W para o radical I, radical III e o espectro obtido experimentalmente com sua respectiva simulação correspondendo a sobreposição dos radicais I e III.

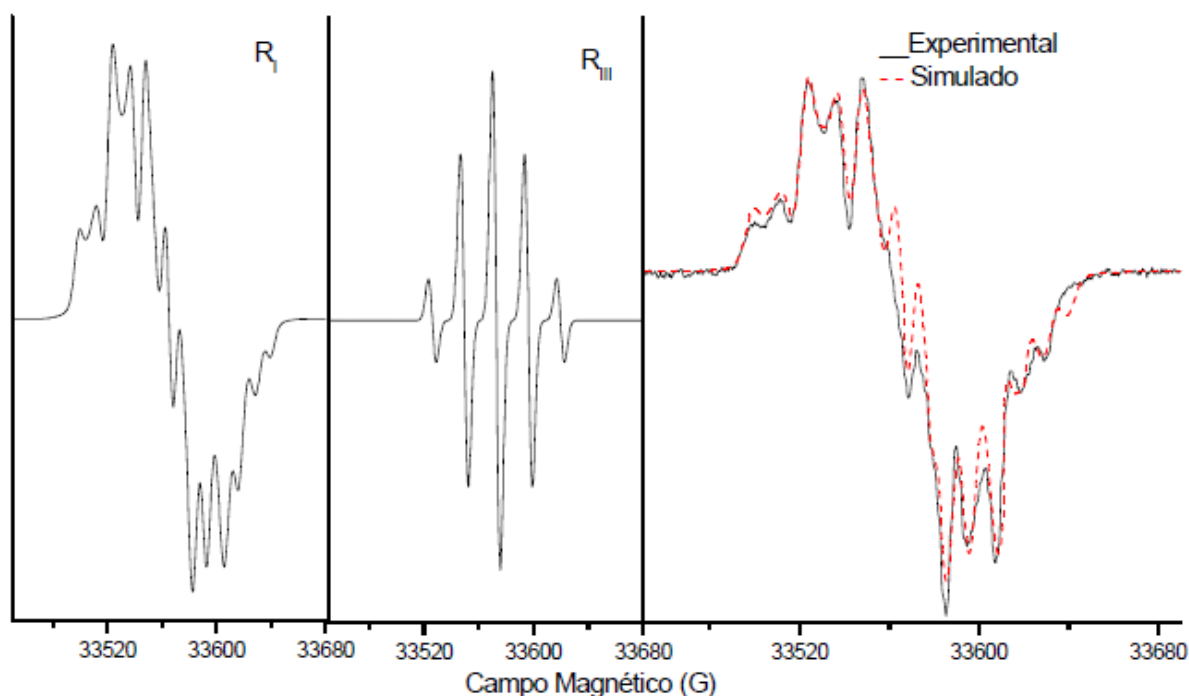


Figura 56 – Formação do espectro de RPE para a resina dentária, obtido em banda W. Parâmetros extraídos da simulação: spin $\frac{1}{2}$. Radical I (70 %): $A_{CH_3x}=23,8G$; $A_{CH_3y}=24,8G$; $A_{CH_3z}=25G$ para 3 prótons do grupo CH_3 ; $B_{CH_2x}=12,0 G$; $B_{CH_2y}=14,0 G$; $B_{CH_2z}=15,0 G$ para 1 próton do grupo CH_2 ; $B'_{1CH_2xy}=9,7 G$; $B'_{1CH_2z}=9,0 G$ para 1 próton do grupo CH_2 ; $g_x=2,0$; $g_y=2,0028$; $g_z=2,0023$; $L/G=0,5$; $l_x=l_y=5,9 G$ e $l_z=6,5 G$. Para o radical III (30%) temos: $A_{CH_2xyz}=23,4 G$ e $B_{CH_2xyz}=23,4 G$ são dois grupos CH_2 com 4 prótons equivalentes; $g_{xyz}=2,0013$; $l_x=l_y=5,5$ e $l_z=6,1 G$.

A fig. 56 mostra um aumento na resolução do espectro de RPE quando é utilizada uma maior frequência de microondas. Uma razão para este aumento de resolução em relação as outras bandas, é que os radicais livres presentes nas resinas são submetidos a campos magnéticos mais intensos e isto faz com que uma maior parte das linhas de

ressonância de cada radical seja observada, ou apresentem-se resolvidas; a maioria das transições agora observadas em banda W ocorrem em uma região de cruzamentos dos níveis de energia, dificultando uma melhor identificação das mesmas nas bandas X e Q que correspondem a menores frequências de vibração em relação a banda W e a um campo magnético de menor intensidade.

Observa-se ainda nas medidas efetuadas em banda W o aparecimento de algumas linhas que não são observadas nas bandas X e Q. Na literatura existem algumas referências de espectros em banda X composto de 13 linhas, sendo atribuído ao radical livre em um ambiente semelhante a um líquido e 9 linhas em um ambiente sólido. Mas tais espectros foram obtidos com variação de temperatura, ou com dissolução do material, ou com outra técnica espectroscópica (ENDOR), facilitando desse modo a visualização das transições anteriormente não observadas por RPE em banda X. O espectro obtido em banda W foi realizado após 15 dias da irradiação da amostra, desse modo, a resina já estava endurecida.

Uma provável explicação para o espectro de 13 linhas aqui observado pode ser devido a maior resolução do espectrômetro, por possuir uma maior frequência.

É suposto pelas simulações que os radicais que realmente participam da formação do espectro de RPE, sejam devido a duas espécies de radicais. Que se tenha conhecimento, na literatura, até o presente momento, não existem espectros de RPE em banda Q e W para a resina restauradora.

A Hamiltoniana para este sistema pode ser escrita como segue:

$$\text{Para o radical I: } H_I = \beta(g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z) + (A_x I_x S_x + A_y I_y S_y + A_z I_z S_z) + (B_x I_x S_x + B_y I_y S_y + B_z I_z S_z) + (B'_x I_x S_x + B'_y I_y S_y + B'_z I_z S_z)$$

e para o radical III:

$$H_{III} = g\beta HS + (A_x I_x S_x + A_y I_y S_y + A_z I_z S_z) + (B_x I_x S_x + B_y I_y S_y + B_z I_z S_z)$$

onde:

efeito Zeeman = $g\beta HS$;

interações hiperfinas de 1ª. ordem = AIS

interações hiperfinas de 2ª. ordem = BIS e B'IS

Na figura 57 é apresentado um espectro de RPE em banda W da resina macerada sobreposta a resina sem maceração.

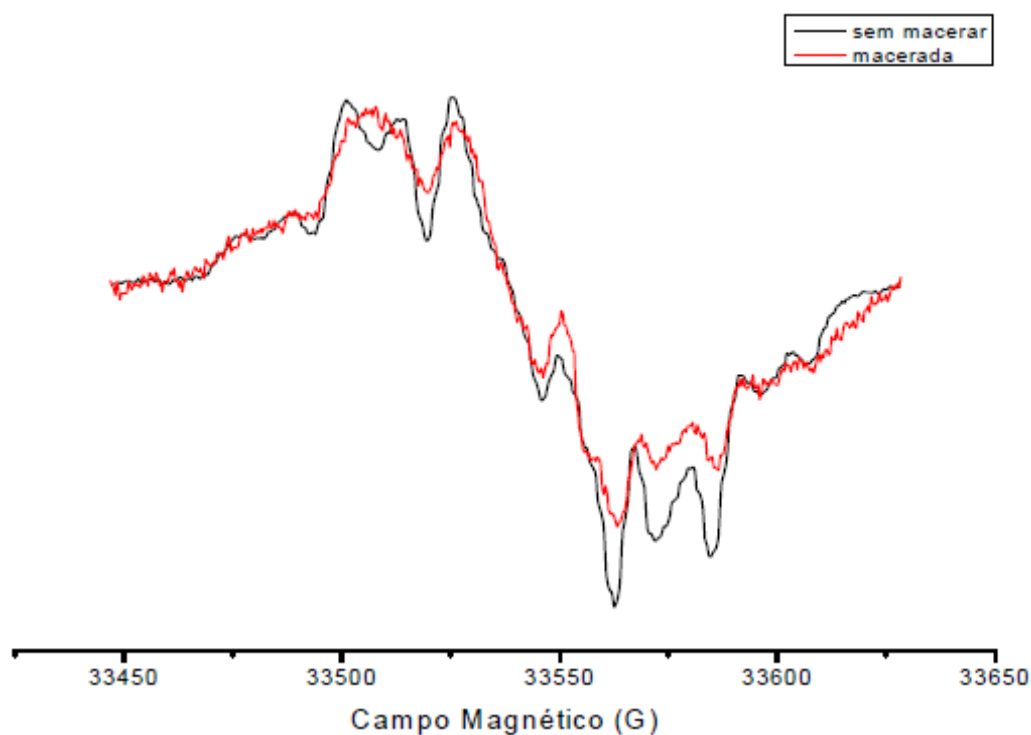


Figura 57 – Espectro de RPE da resina macerada sobreposta a resina sem maceração, registrado em banda W.

Comparando o espectro em banda X da resina sem macerar (fig. 52a) com a macerada (fig. 52b), percebe-se que houve um deslocamento superior vertical, da 4^a. linha do espectro de RPE da resina, fazendo com que a 5^a. linha do espectro apresente uma assimetria (esta aparece mais curta na parte superior). Podendo ser um indicativo que talvez durante a maceração em contato com o ar, os radicais, acelerassem o processo de envelhecimento da resina; o que é suportado pelo trabalho de Pereira, Telo e Nunes (2008), que obteve espectro similar para uma resina envelhecida. Fazendo a comparação com o espectro na banda W, antes de macerar e após a maceração (fig. 57), verifica-se que o espectro macerado apresentase com alargamento de linhas, sobrepondo algumas (1-2; 3-4) e por este motivo estas não aparecem neste espectro. A intensidade pico-a-pico diminuiu indicando que houve redução no número de radicais livres no decorrer do tempo.

5.1.1 Considerações

O espectro de RPE da resina composta foi interpretado, através das análises realizadas por banda X, Q e W, com suas respectivas simulações, concluindo que por RPE são propostas duas espécies de radicais metacrilatos: (-CH₂-C.-CH₃-) e (-CH₂-C.-CH₂-), chamados no presente trabalho de RI e RIII, respectivamente, que se apresentam em concentrações diferentes, sendo menor para o segundo radical, que sofre modificações após acelerado processo de envelhecimento provocado pela maceração.

Estas duas espécies são as responsáveis pela continuidade da polimerização da resina, após a fotoativação.

5.2 ANÁLISES DA INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA NA POLIMERIZAÇÃO DAS RESINAS RESTAURADORAS DENTAIS E A IMPORTÂNCIA DA ESPECTROSCOPIA DE RPE PARA ESTE ESTUDO

Em ordem para estabelecer relações entre as concentrações de radicais livres obtidas por RPE e importantes propriedades físico químicas de resinas dentárias, o presente trabalho foi desenvolvido visando mostrar que a espectroscopia de RPE combinada com as análises convencionais, pode trazer informações importantes sobre o processo de polimerização desse material restaurador estético.

Com base nos diversos espectros obtidos por RPE para as resinas listadas na tabela 3, mudanças nas concentrações de radicais foram monitoradas por RPE no decorrer do tempo, depois de cessada a irradiação das amostras, e estão registradas na fig. 58, indicando que foram geradas quantidades diferentes de radicais nas resinas; que espécies de radicais e duplas ligações presentes permanecem mesmo com o cessar da irradiação (BOSCH, 1998) e que o radical decai com um tempo de meia vida da ordem de muitos dias.

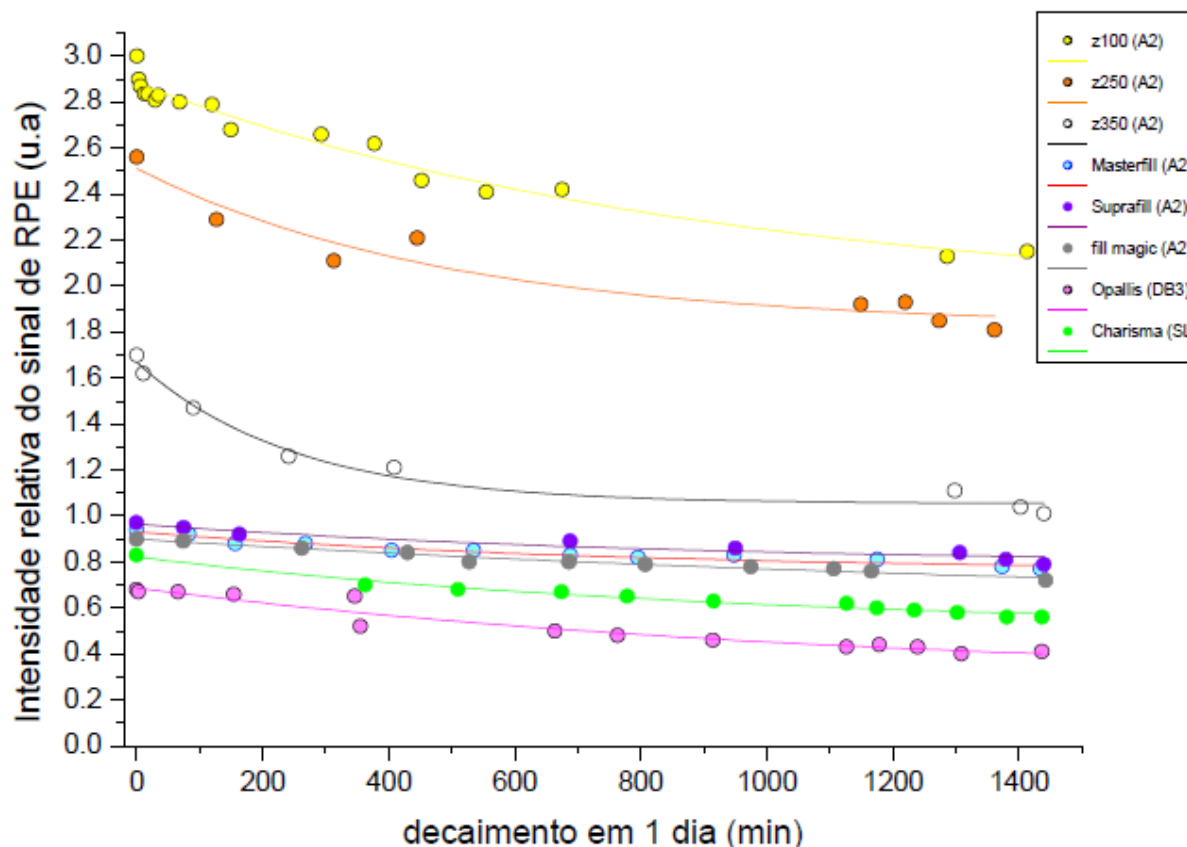


Figura 58 – Decaimento no número de radicais livres em função do tempo para as resinas: a) Z100, Filtek™ Z250 e Filtek™ Z350 da 3M ESPE na cor A2; Suprafill A2 (SSWhite); Master Fill A2 (Biodinâmica), Fill Magic A2(Ivoclar Vivadent), Charisma SL (Heraus Kulzer) e Opallis na cor DB3 (FGM), registradas ao longo de um dia; O tempo de irradiação foi de 40 s, por fonte Halógena e demonstrou diferenças no comportamento das várias amostras. As curvas obtidas do ajuste exponencial dos dados experimentais são também mostradas.

Este comportamento pode estar ocorrendo em função de vários motivos, entre os quais: o volume da amostra pode estar sendo reduzido em função de a contração impedir movimentos dos radicais livres; esses radicais também podem mover-se em uma direção ao outro e sofrer uma reação de terminação, levando a um decréscimo significativo na concentração de radicais livres com o tempo durante as primeiras 24 h; esses radicais podem estar sendo capturados na matriz orgânica devido ao fenômeno da vitrificação (TRUFFIER

BOUTRY et al, 2006); e também pode ser devido a dois processos: 1-transferência do radical central através da matriz polimérica e conseqüente formação de novas ligações e 2-oxidação pela penetração do oxigênio atmosférico (OTTAVIANI et al., 1992).

A continuidade desta análise até o limite de detecção do espectrômetro de RPE, indicou que a resina Opallis ($I_r = 0,68$ u.a) teve decaimento da intensidade relativa dos radicais no menor tempo, 13 dias para decair 95,6% , em seguida, a Z350 ($I_r = 1,33$ u.a e 28

dias: 95,5%); Charisma (Ir = 0,83 u.a e 35 dias: 90,36%); Fill Magic (Ir = 0,9 e 56 dias: 94,4%); Suprafill (Ir = 0,97 u.a e 56 dias: 89,7%); Master fill (Ir = 0,94 u.a e 56 dias: 92,6%); Z250 (Ir = 2,6 u.a e 57 dias) e Z100 (Ir = 3,2 u.a e 83 dias).

O valor obtido para o fator espectroscópico (g) dos radicais livres foi igual para todas as resinas, indicando a presença do mesmo tipo de radical em todas elas. Os radicais foram identificados como radicais metacrilatos, devido aos monômeros que constituem a base das resinas utilizadas serem metacrilatos (OTTAVIANI et al., 1992), e estão localizados no átomo de carbono; O valor igual para a largura de linha pico a pico (DHPP = 5,27 G) indica que os radicais estão em ambientes semelhantes; A forma de linha está entre Gaussian e Lorentziana; o valor obtido para a interação hiperfina ($A = 23,04$ G) revela interações magnéticas entre spins.

A diferença na intensidade relativa entre as resinas da 3M ESPE (fig. 58) pode ser devido a diferenças na composição química, em especial na matriz resinosa. A parte orgânica que forma o Z100 consiste no Bis-GMA e TEGDMA e na Z250 a matriz é constituída por Bis-GMA, TEGDMA, UDMA e Bis-EMA. Neste produto, grande parte do monômero TEGDMA foi substituído por uma mistura de UDMA (Uretano dimetacrilato) e Bis-EMA (Bisfenol A - polietileno glicol dieter dimetacrilato). Os dois monômeros são de alto peso molecular e conseqüentemente têm poucas duplas ligações por unidade de peso, por isso geram menor quantidade de radicais livres; Quanto à resina FILTEKTM Z350, a matriz é igual a Z250, porém as partículas micro híbridas foram substituídas por nanopartículas.

Provavelmente pelo fato das nanopartículas estarem muito próximas, menor quantidade de luz atinge o fotoiniciador, e assim, gera menor quantidade de radicais livres.

Entre as oito resinas analisadas, a Z100 (3M ESPE) gerou maior número de radicais livres, estando de acordo com dados da literatura que indicam que essa resina gera concentrações superiores de radicais em relação a resinas de outros fabricantes (OTTAVIANI et al., 1992). Já a resina Opallis (FGM) gerou menor número de radicais (fig. 58). Com o intuito de compreender o comportamento tão diferenciado da resina Opallis, que ocupou a última posição em quantidade de radicais livres gerados, realizou-se uma pesquisa (Item 5.3 deste trabalho) mais detalhada, variando cores e translucidez (FONTES et al, 2009b, c).

Diante da constatação da influência dos pigmentos no processo de polimerização, convencionou-se a utilização de resinas de mesma cor (A2) e mesma indicação (esmalte) para todos os materiais utilizados na continuidade do presente estudo.

Na figura 59 está apresentada nova análise dos compósitos Z100(3M ESPE) e Opallis (FGM), ambos na cor A2, tendo obtido resultados concordantes quanto a resina

Z100 ocupar a primeira posição por gerar maior número de radicais e a resina Opallis ocupar agora a penúltima posição. A evolução do comportamento do radical livre nas resinas, indicou que a resina Opallis polymerizou em 20 dias e a Z100 em 74 dias, tendo sido acompanhado o decaimento dos radicais até o limite de detecção do espectrômetro de RPE.

Os dados cinéticos da dependência no tempo de mudanças graduais ocorridas na concentração dos radicais após a fotopolimerização das resinas estão dispostos na tabela 8.

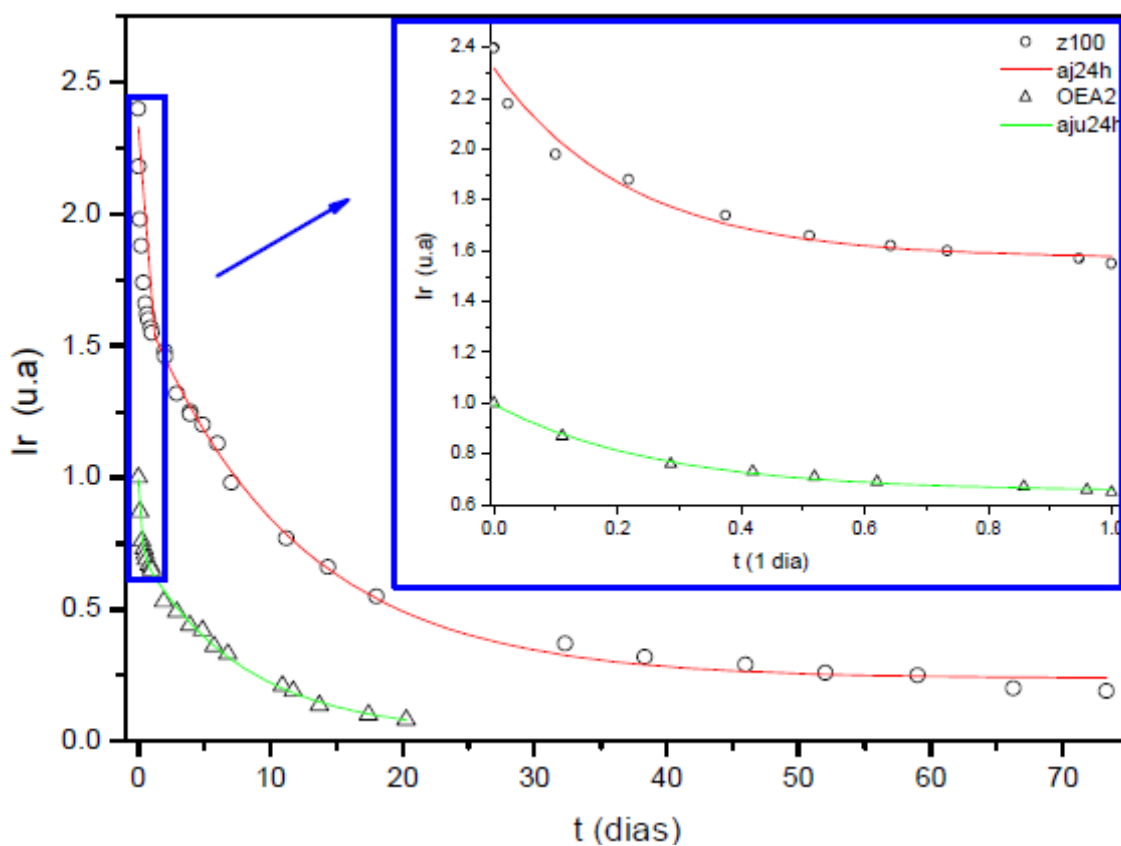


Figura 59 – Evolução do decaimento da intensidade relativa dos radicais livres, registrados por RPE, para as resinas Z100 (3M ESPE) e Opallis (FGM), ambas na cor A2, após terem sido fotopolimerizadas por fonte LED, por 40 s, registradas ao longo de um dia (figura inserida) e até o limite de detecção do espectrômetro de RPE. As curvas obtidas do ajuste exponencial dos dados experimentais são também mostradas.

Tabela 8 – Parâmetros cinéticos obtidos através de ajustes de 1ª ordem, para o decaimento dos radicais (fig. 59) para as resinas Z100 (3M ESPE) e Opallis (FGM): Constante cinética (k); tempo de meia vida ($\tau_{1/2}$) e intensidade relativa (ir).

Resina	Decaimento em. 24h			Decaimento após 24h.		
	K (dias ⁻¹)	$\tau_{1/2}$ (dias)	Ir (u.a)	K (dias ⁻¹)	$\tau_{1/2}$ (dias)	Ir (u.a)
Z100	4,56±0,84	0,15	2,4	0,080±0,004	8,19	1,55
Opallis	3.75±0.28	0,18	1	0.117±0.012	5,90	0,65

A figura 59 indica que o radical possui dois comportamentos: um rápido decaimento e outro lento. Indicando provavelmente a presença de mais do que uma espécie de radical. Em função desse comportamento diferenciado foram realizados dois ajustes de primeira ordem, analisando o comportamento nas primeiras 24 h e posterior há este tempo. Os dados obtidos através de ajuste de exponencial de primeira ordem mostram que durante as primeiras 24 h, ocorre um rápido decréscimo na concentração de radicais livres capturados na matriz orgânica, devido ao fenômeno da vitrificação, para as duas resinas, sendo que a resina que gerou mais radicais (Z100) mostrou uma velocidade de reação (k) maior, tendo decaído cerca de 35,4 % dos seus radicais neste período, e a que gerou menos radicais (Opallis), mostrou uma constante de velocidade cinética menor (k), tendo decaído 35 % dos seus radicais; após 24 h, o comportamento da reação de polimerização fica mais lento para os radicais das resinas, sendo que a resina que está com maior número de radicais passa a decair mais lentamente do que a outra que esta com menor número de radicais. Este comportamento é esperado, uma vez que os radicais da resina (Z100) interagiram mais rápidos nas primeiras 2 h, devendo ter vitrificado mais intensamente, dificultando assim, após este período, a interação dos radicais com os monômeros; por isso, a reação se torna mais lenta para esta resina (Z100) após as primeiras 24 h.

A polimerização que ocorre após a irradiação é lenta porque a cadeia polimérica tem baixa mobilidade na matriz que se vitrificou durante a irradiação. Muito embora radicais estejam presentes, movimentos são de baixo alcance, sendo que movimentos de longo alcance não são permitidos, necessitando de ativação térmica para tal (TRUFFIER-BOUTRY et al, 2006).

A figura 60 mostra a região das bandas de interesse a 1608 cm⁻¹ e 1638 cm⁻¹ do estiramento C=C do grupo aromático e do metacrilato, respectivamente, obtidas na

análise do espectro de FTIR, para a resina composta Opallis (FGM), avaliada antes e após o processo de “cura”. Observou-se a diminuição da intensidade da banda a 1638 cm^{-1} devido à reação de cura com quebra da dupla ligação entre os átomos de carbono. A intensidade da banda a 1607 cm^{-1} permanece inalterada, visto que corresponde à dupla ligação entre os átomos de carbono do anel aromático (Bis-GMA). Essa relação entre as intensidades das bandas permite estimar o grau de cura da resina (LUIZ, 2007).

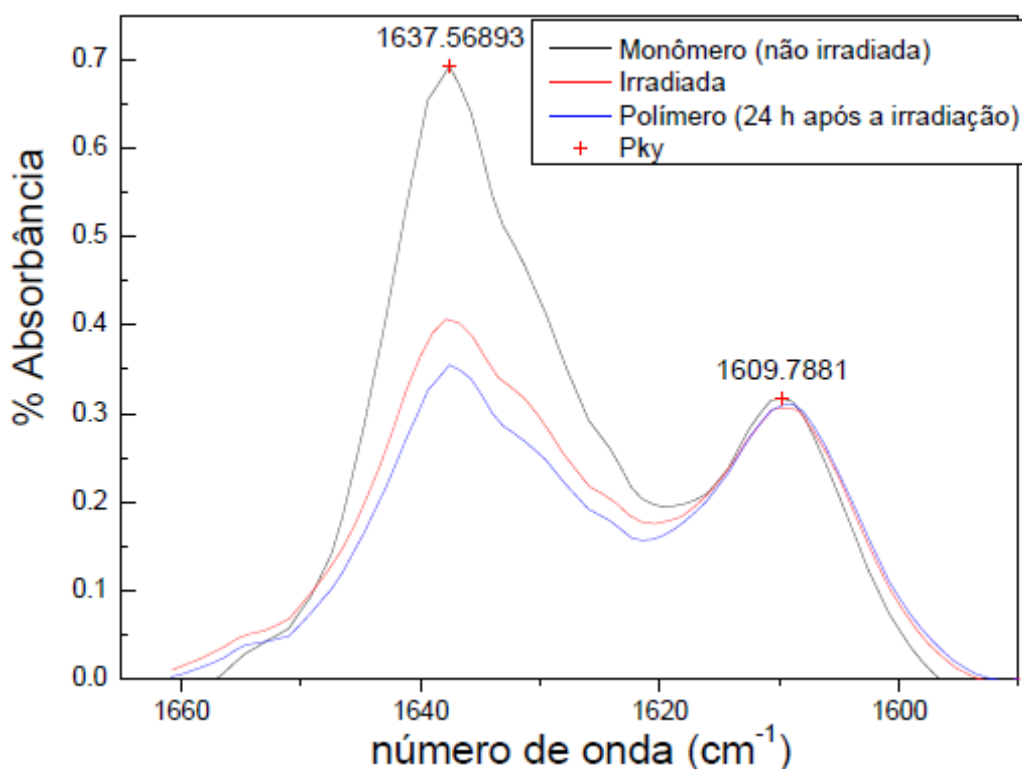


Figura 60 – Espectro de absorção da resina Opallis (FGM) na região da banda de estiramento C=C do grupo aromático e alifático.

A conversão depende de uma série de fatores, como a composição química do compósito, a transmissão de luz através do material, concentração de fotoiniciador e inibidor (TARLE et al, 2002). A reduzida mobilidade da rede polimérica, formada durante a vitrificação, leva a incompleta conversão da dupla ligação de monômeros dimetacrilato que não reagiram e grupos metacrilatos pendentes (PEREIRA; TELO; NUNES, 2008). Estudos apresentados na literatura, por FTIR (OBICI et al, 2004), indicam que nas primeiras 24 h a resina polimeriza mais intensamente, quase não variando depois desse período.

A fim de averiguar mudanças no GC da resina, foi acompanhado por FTIR sua evolução no decorrer de 24 h (Tabela 9).

Tabela 9 – Análise do GC (%) por FTIR em função da composição da resina

Fonte	LED				HALÓGENA	
	I	II	III	IV	I	II
Compósito						
Cor A2/ esmalte						
Z100 (3M ESPE)	21,86	25	46,51	8,00	31,65	42,66
Opallis (FGM)	38,65	43,7	48,61	7,83	47,5	55,55
Siglas: I = pastilha irradiada; II = a pastilha PI lida novamente após 24h; III = resina macerada e elaborada a pastilha após 24h; IV = filme						

A espectroscopia de FTIR acompanhou a conversão do monômero em polímero, dentro de uma mesma resina e diagnosticou que houve um aumento no GC nas primeiras 24h, indicando que após a irradiação restaram radicais livres remanescentes e monômeros residuais que continuaram interagindo neste período (NOMOTO et al, 2006). Os resultados apresentados na tabela 8 indicaram também que a resina irradiada por fonte halógena atingiu um GC superior àquelas irradiadas por fonte LED devendo ser pela larga faixa espectral e pelo aquecimento provocado pela lâmpada halógena; também identificamos que as resinas elaboradas pela técnica da pastilha de KBr, atingem um grau de polimerização significativamente superior à aquelas elaboradas pela técnica de filme. Duas prováveis explicações são dadas: (1) o efeito negativo do oxigênio inibiu a superfície do polímero (filme) conduzindo à captura dos radicais livres nesta região, e (2) a natureza exotérmica da reação de polimerização, que possivelmente causou um aquecimento localizado na resina composta testada via técnica da pastilha de KBr. O aumento da temperatura durante a polimerização prove maior mobilidade para os componentes da reação do meio, causando maiores taxas de conversão, reduzindo a inibição do oxigênio devido ao aumento na solubilidade do oxigênio no meio polimerizado. A elaboração do filme é simples, contudo ele apresenta valores de GC de uma camada muito fina homogênea. Ao contrário, a técnica da pastilha, é mais difícil, apresenta GC de uma pastilha não homogênea, com diferentes valores do GC (OBICI et al, 2004).

O índice de conversão é influenciado por diversos fatores. Entre eles a temperatura, fonte de luz, espessura de camada, intensidade de luz e tempo de irradiação, da

composição dos monômeros e das partículas de carga, em função desses fatores, a espectroscopia de FTIR não é útil para comparar resultados de uma resina com outra, e sim, obter a conversão do monômero para polímero de uma mesma resina, no decorrer do tempo, conforme realizado no presente trabalho.

Foi demonstrado na fig. 61a, que as propriedades mecânicas de resistência flexural do material restaurativo tende a melhorar quando o tempo de fotoativação é aumentado. Nas análises de Grau de conversão (Tabela 9) e contração volumétrica (Tabela 10), as resinas não mostraram diferenças significativas, porém nas análises de resistência flexural (fig. 61b), compressão (fig. 62) e de microdureza Vickers (fig. 63), a resina Z100 mostrou resultados significativamente superiores em relação ao outro compósito.

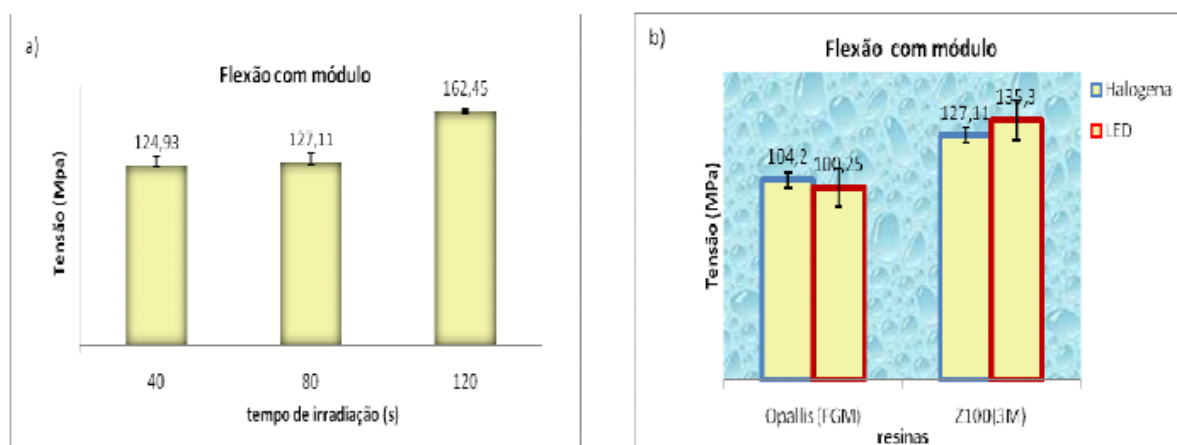


Figura 61 – Análise da resistência à flexão: a) resina Z100 (3M ESPE), na cor A2 em função do tempo de irradiação fonte halógena; b) resinas Opallis (FGM) e Z100 (3M ESPE), na cor A2, irradiadas por 40s e 80s por fonte LED e Halógena, respectivamente.

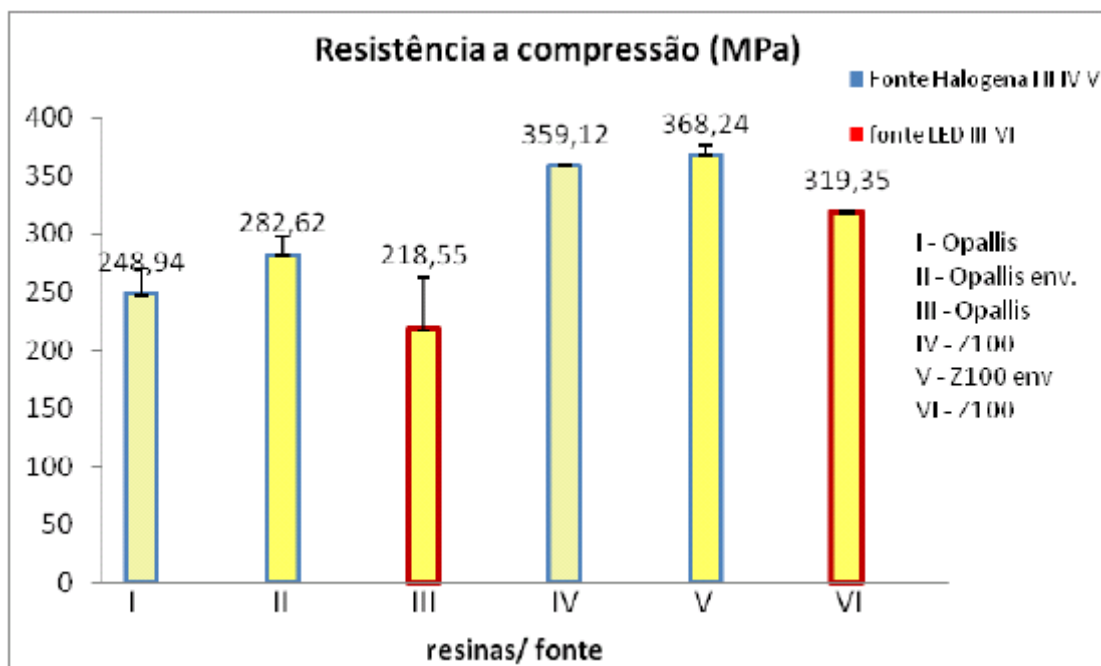


Figura 62 – Análise de resistência a compressão em função da composição da resina, tempo de envelhecimento e da fonte de irradiação.

Na fig. 62 percebe-se que:

- As amostras envelhecidas (estufa) irradiadas por fonte halógena e analisadas após 24 h da irradiação, apresentaram resistência superior àquelas que foram analisadas imediatamente após a fotoativação.
- A resina Z100 (3M ESPE) apresentou resistência superior, nas três análises realizadas: resina irradiada e analisada imediatamente após a irradiação por fonte halógena, resina irradiada por fonte halógena e armazenada por 24 h na estufa (37 °C) em água destilada; e também resina irradiada por fonte LED e envelhecida (armazenada por 24 h na estufa (37°C) em água destilada).

Alguns experimentos demonstraram que a fotopolimerização com fonte LED proporcionou desempenho mecânico inferior às resinas compostas, quando comparadas às obtidas com a luz halógena. Para se obter um grau de polimerização semelhante aos obtidos com fonte halógena, as fontes LED necessitam de um tempo maior de fotopolimerização do que as fontes halógenas (KURACHI et al, 2001). Um dos motivos para este comportamento é que, a polimerização é também dependente da correlação entre o espectro de luz emitida pelo aparelho fotopolimerizador e o espectro de absorção do

fotoiniciador, CQ, sendo que o aparelho halógeno emite em uma faixa espectral maior (STAHL et al, 2000).

Na fig. 63 está apresentado os resultados da análise de microdureza Vickers. A resina Z100 (3M ESPE) apresentou microdureza superficial, no topo e na base, superior à Opallis.

Este resultado está em concordância com os de Almeida (2005), que analisou a dureza Knoop de diversas resinas, entre as quais a Z100 que demonstrou resultados muito superiores as demais

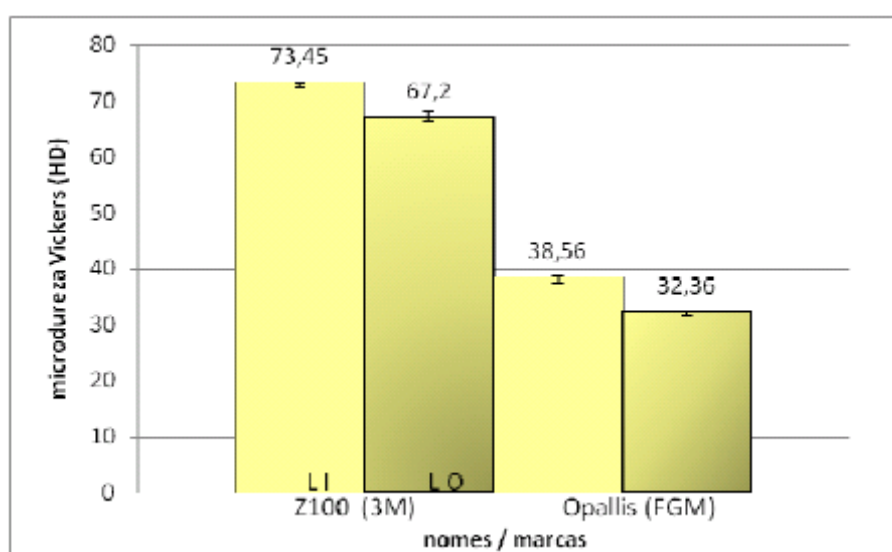


Figura 63 – microdureza Vickers em função da composição da resina

O grau de polimerização (Tabela 10) foi obtido através da análise dos dados das médias das superfícies no teste de microdureza Vickers. Apesar da resina Z100 ter alcançado um grau de polimerização maior, as duas resinas foram consideradas adequadamente polimerizadas, pois obtiveram um grau de polimerização (ou porcentagem de polimerização) acima de 80 % (WATTS, 2005).

A análise dos parâmetros de cor fornecidos pelo espectrofotômetro de esfera (X RITE, modelo SP 62), indicou que a resina Z100 é mais translúcida (menos opaca) que a

Opallis, permitindo desse modo melhor transmissão de luz pelo material, proporcionando maior profundidade de polimerização.

As análises de contração também registradas na tabela 10 indicam que a resina Z100 da empresa 3M, contraiu mais. Neste caso, o grupo de monômeros da fase

orgânica na resina composta provavelmente é o responsável pelas diferenças encontradas nos valores de resistência à contração, já que as duas apresentam-se na mesma coloração.

Tabela 10 – Média dos resultados das análises de Grau de Polimerização, Contração Volumétrica, Translucidez (T), Solubilidade e Sorção.

<i>Resina (A2)</i>	<i>Análises</i>				
	<i>GP</i> (%)	<i>CV</i> (%)	<i>T</i> (%)	<i>Se</i> (g/mm ³)	<i>So</i> (g/mm ³)
<i>Z100</i> Lote: 7GF	91,49 ^a	19,09 ^a (0,95)	15,5 ^a	8,2x10 ⁻⁶ ^a	2,31x10 ⁻⁵ ^a
<i>Opallis</i> Lote:130307	83,92 ^b	17,96 ^a (0,90)	12,81 ^b	1,17x10 ⁻⁵ ^b	1,56x10 ⁻⁵ ^b
<i>GP= Grau de polimerização; CV= Contração Volumétrica; Se= Solubilidade; So = Sorção</i>					

*Índices semelhantes indicam ausência de diferenças estatisticamente significativas.

A análise de solubilidade indicou que a resina Opallis esta lixiviando mais do que a resina Z100, ou seja, esta liberando mais monômeros residuais para a água além de outras substâncias de baixa massa molecular, como elementos das partículas de carga e fotoiniciadores.

As médias dos valores de profundidade de polimerização, obtidas através do teste de raspagem, encontram-se na figura 64.

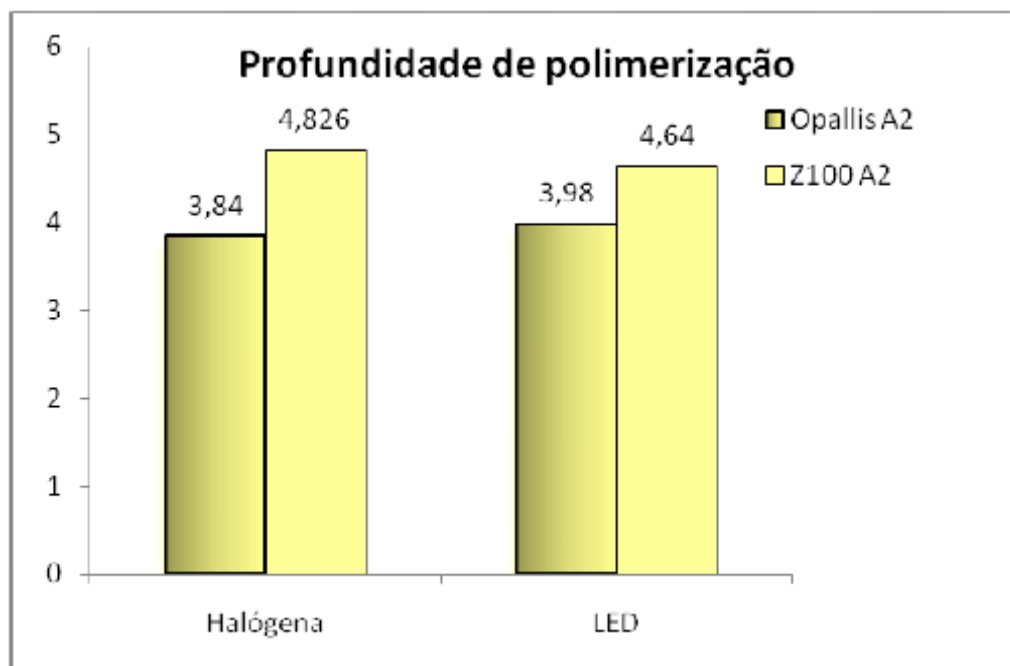


Figura 64 – Profundidade de polimerização (mm), obtido por meio de teste de raspagem para as resinas Z100 (3M ESPE) e Opallis (FGM). Dose de irradiação fornecida por fonte halógena foi de 8J/cm² e fonte LED de 9,84 J/cm²

A provável explicação para a diferença de alguns resultados das análises pode estar no fato de que os compósitos testados neste estudo apresentam diferenças nas formulações químicas (MCCABE, 1984) entre elas, nos monômeros da parte orgânica como também nas partículas de carga da parte inorgânica (formato, tipo, quantidade), tendo essas um importante papel na polimerização das resinas dentais, pois além de interferir na passagem de luz pelo material (FUJITA et al, 2005) e melhorar as propriedades mecânicas, reduzem o coeficiente de expansão térmica e a contração, aumentam a resistência ao desgaste e contribuem para boa estética (COMBE; BURKE; DOUGLAS, 1999). Segundo dados da literatura (SUZUKI; LEINFELDER, 1995; TURSSI; FERRACANE; VOGEL, 2005), compósitos que possuem partículas de carga arredondadas exibem melhores propriedades mecânicas, resultando em alta resistência flexural, dureza e maior profundidade de polimerização; compósitos que contêm partículas de carga inorgânica irregulares ou uma mistura com partículas arredondadas podem ter menor desempenho mecânico devido ao fato de que a concentração da tensão (stress) ao redor das partículas é esperada ser maior para materiais carregados com partículas de formato irregular.

Na fotomicrografia obtida por MEV, visualiza-se que as partículas da resina Z100 (figura 65a) são esféricas, cuja distribuição do tamanho médio varia entre 0,01 e 3,3 μm ,

possuindo tamanho máximo de 4,5 μm . Essas partículas maiores proporcionam maior força e melhoram as propriedades do compósito (PERFIL..., 2008b). Estas partículas são patenteadas e exclusivas da 3M. A resina Opallis possui partículas na faixa de 0,02 a 1,1 μm com tamanho médio de 0,5 μm , elaboradas em vidro de formato irregular (figura 65b). Por possuir nanopartículas em sua composição, apresenta valores inferiores de profundidade de cura em relação a resina Z100, uma vez que existe uma dispersão da luz em função do tamanho e formato das partículas de carga. A capacidade da luz em atravessar a resina está associada à translucidez (PERFIL..., 2008a), sendo um dos fatores mais importantes para a efetivação da polimerização. Na análise realizada, a resina Z100 mostrou maior translucidez o que permitiu melhor transmissão de luz pelo material, proporcionando maior profundidade de polimerização.

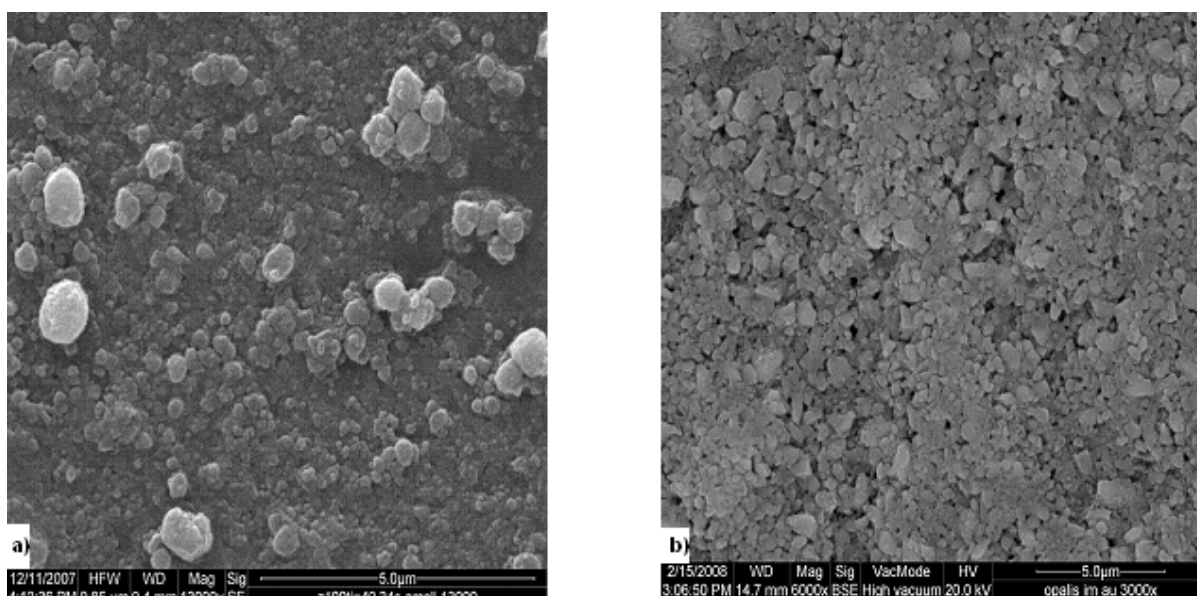


Figura 65 – Fotomicrografias obtida por Microscopia Eletrônica de varredura após a fotopolimerização de 40 s, por fonte LED, para as resinas: a) Z100 (3M ESPE) e b) Opallis (FGM).

Os fótons da luz visível emitidos pelo aparelho fotopolimerizador, penetram na resina com perdas. Eles são perdidos enquanto rompem as ligações das moléculas iniciadoras, e também são perdidos pelo espalhamento das partículas de carga (RUYTER; OYSAED, 1982). Conseqüentemente, o número de fótons de LV que alcançam a superfície do compósito decaem rapidamente com a profundidade de penetração, podendo, ser insuficiente para gerar a quantidade necessária de radicais para o processo de polimerização para completar seu ciclo.

Partículas de carga menores (0,01 a 1 μ m) são capazes de espalhar mais luz, quando o feixe passa através da restauração, porque estas partículas têm dimensões da ordem do comprimento de onda emitido pelo feixe de luz. Por este motivo, deve-se esperar menor profundidade de cura quando estes tipos de resinas são utilizados (LUIZ, 2007). Como resultado, somente cadeias poliméricas curtas são formadas e muitos monômeros permanecem na estrutura. Assim um compósito poderá apresentar propriedades mecânicas deficientes e pode falhar quando utilizado em restaurações.

Na tabela 11 estão identificados os elementos químicos obtidos na análise de EDS.

Tabela 11 – Presença de alguns grupos funcionais mais relevantes no compósito por EDS

Resina	C	O	A	Si	Zi	Ti	Ba	Yb	Ir	Ca	F	Cl
Z100	X	X	X	X	X							
Opallis	X	X	X	X		X	X	X		X		

Cujas presenças desses elementos químicos no compósito está especificado abaixo:

C (Carbono): encontrado na canforoquinona, monômeros e amina

O (Oxigênio): canforoquinona, amina e monômeros

Si(Sílicio): partículas de carga e agente radiopacificante

Zr (Zircônia): partículas de carga e agente radiopacificante

Al(Alumínio): partículas de carga juntas do vidro

Ba (Bário): partículas de carga

Ba, Zr, Yb, Ir (Iridio) = são elementos radiopacificantes

Yb (itérbio) é uma terra rara utilizado por algumas marcas, como carga de fluoreto de itérbio, como elemento fluorescente. Óxidos metálicos de trifluoreto de itérbio promovem a radiopacidade nas resinas.

Ti (titânio)= agente opacificante.

Ca = Presente no vidro das partículas de carga–opacidade.

Todas as resinas compostas utilizadas neste estudo diferem nas proporções de seus componenes.

As análises realizadas por RPE, resistência flexural, compressão, microdureza, contração são concordantes no que diz respeito à resina Z100 possuir desempenho mecânico superior e gerar maior número de radicais livres; cuja diferença de desempenho deve-se a diferenças na composição química das resinas.

Na tabela 12 encontram-se os resultados das análises realizadas.

Tabela 12 – Resultados das análises realizadas

Resina (A2)	Análises convencionais									Análise por RPE					
	GC (%)	RF (Mpa)	RC (Mpa)	MV (g/mm ²)	GP (%)	T (%)	CV (mm)	PP (mm)	S (g/mm ³)	K (dias ⁻¹)	$\tau_{1/2}$ (dias)	Ir (u.a)	K' (dias ⁻¹)	$\tau_{1/2}'$ (dias)	Ir' (u.a)
Opallis	48,6 ^a	100,25 ^a (9,26)	218,55 ^b (44,33)	38,56 ^c (1,57)	83,92 ^a	12,81 ^a	17,96 ^a	4,36	1,17x10 ^{-5a}	3,75 ^a (0,28)	0,184 ^a	1,00 ^a	0,117 ^a (0,12)	5,90 ^a	0,65 ^a
Z100	46,5 ^a	135,3 ^b (30,12)	319,35 ^c (1,00)	73,45 ^c (3,67)	91,49 ^b	15,50 ^b	19,09 ^b	5,62	8,2x10 ^{-6b}	4,56 ^b (0,84)	0,152 ^b	2,40 ^b	0,084 ^b (0,004)	8,20 ^b	1,55 ^b

GC=Grau de Conversão; RF= Resistência Flexural; RC= Resistência a Compressão; GP= Grau de Polimerização; T= Translucidez; CV= Contração Volumétrica; PP= Profundidade de Polimerização; S = Solubilidade; RPE = Ressonância Paramagnética Eletrônica. Parâmetros cinéticos obtidos: K= constante cinética; Ir= Intensidade relativa dos radicais ; $\tau_{1/2}$ = tempo de meia-vida dos radicais, nas primeiras 24 h e K', $\tau_{1/2}'$ e Ir', após 24 h.

(DP)=desvio padrão obtido pela análise estatística ANOVA para cinco amostras de cada parâmetro.

*Letras semelhantes indicam ausência de diferenças estatisticamente significativas; ($\alpha=0,05$).

5.2.1 Considerações

No presente estudo, a resina Z100 apresentou melhor desempenho mecânico que a resina Opallis. Este resultado deve estar relacionado a diferenças na composição química do material, nos monômeros da parte orgânica e na carga inorgânica (tipo, tamanho, formato, quantidade) entre o material, a qual afeta fortemente as propriedades dos compósitos dentais.

A resina Opallis possui partículas de vidro de formato irregular, enquanto que a Z100 possui partículas cerâmicas esféricas e apresenta-se em maior concentração, reforçando as propriedades e o desempenho do compósito. Compósitos feitos com partículas irregulares podem apresentar menor desempenho físico e profundidade de polimerização que

aqueles feitos com partículas de carga esféricas devido ao fato que a concentração de estresse ao redor das partículas é maior para materiais preenchidos com partículas de formato irregular (TURSSI; FERRACANE; VOGEL, 2005).

Os resultados obtidos pelas diversas técnicas utilizadas se complementam e apontam que a resina que gerou maior número de radicais livres durante o processo de fotopolimerização, identificados por RPE, possui também melhor desempenho mecânico, além de ter alcançado maior profundidade e grau de polimerização.

Havendo, portanto uma relação de proporcionalidade entre esses fatores. Este resultado aponta que a espectroscopia de RPE é um instrumento importante para o estudo desse compósito restaurador dentário.

As análises também indicaram que a dose de irradiação deve ser revista para a resina Opallis, caso se deseje que esta alcance um desempenho mecânico superior ao apresentado nesta pesquisa.

5.3 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS ADITIVOS (PIGMENTOS E ÓXIDOS METÁLICOS), RESPONSÁVEIS PELA COLORAÇÃO E PELO GRAU DE TRANSLUCIDEZ, NA POLIMERIZAÇÃO E NO DESEMPENHO MECÂNICO DE RESINAS COMPOSTAS COMERCIAIS

O objetivo deste estudo foi o de verificar a influência dos aditivos na polimerização e no desempenho das resinas compostas, através da análise de duas marcas de resinas comerciais. Ele foi motivado, após a análise por RPE de várias resinas (fig.58), onde a resina

Opallis (DB3) apresentou posição inferior às demais cuja maioria se apresentava na cor A2, em relação a quantidade de radicais livres gerados. Levantou-se então a questão sobre esse comportamento ser em função de sua coloração ou opacidade diferente das demais. Como na literatura há divergências de informações sobre a cor influenciar ou não na polimerização, este estudo foi realizado com o uso das resinas comerciais Master Fill (Biodinâmica) e Opallis (FGM), cujas especificações encontram-se na tabela 2.

Para materiais dentários, radiopacidade suficiente faz-se necessária para permitir que o compósito seja distinguido de um dente natural na fotografia de RX. A radiopacidade de um compósito aumenta com o uso de combinações de metais pesados, em especial os óxidos metálicos. Os pigmentos são necessários para que a cor da resina combine

com a cor do dente natural, mascarando a restauração, tornando-a imperceptível (KLAPDOHR; MOSZNER, 2005)

A espectroscopia de RPE identificou o fator-g ($2,0036 \pm 0,001$) o qual é atribuído a radicais de derivados de metacrilatos, em propagação, estando esta mesma espécie presente em todas as resinas analisadas, comprovando que este radical não depende do tipo ou quantidade de pigmentos e somente dos monômeros metacrilatos presentes na composição da resina.

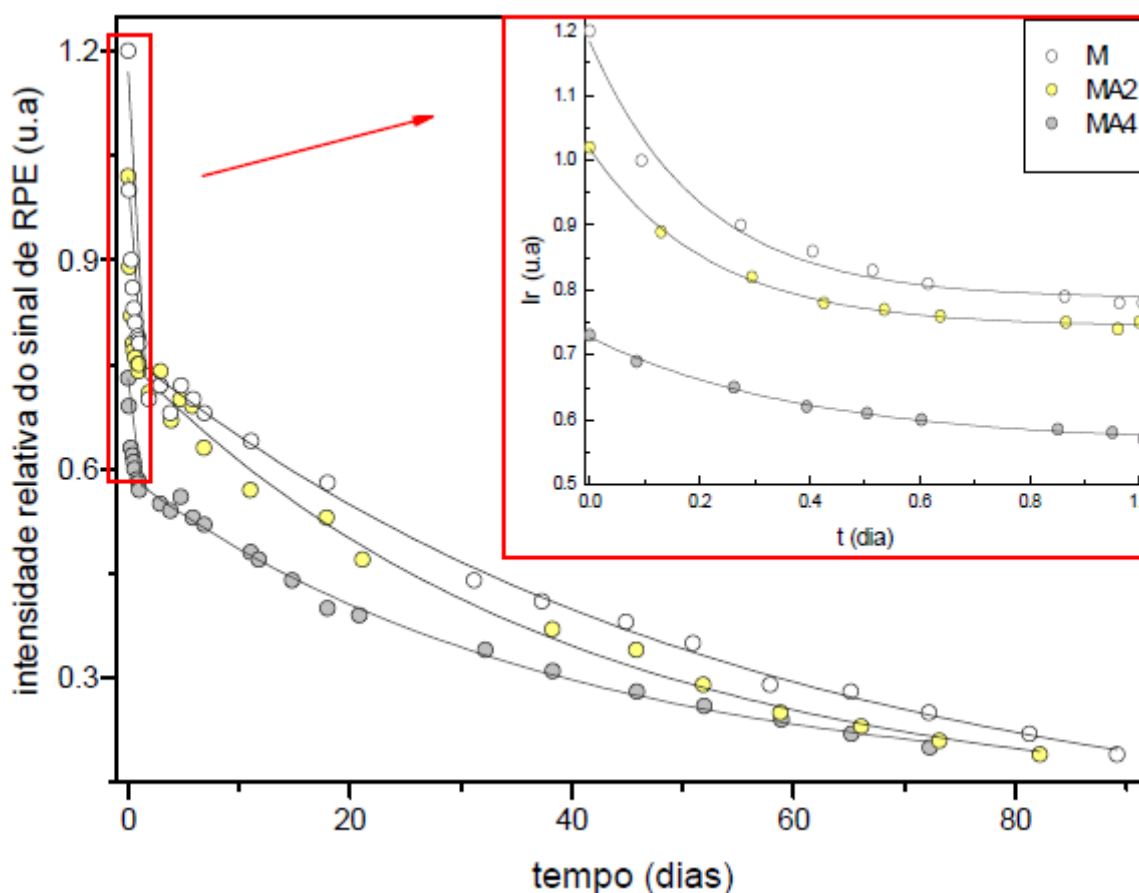


Figura 66 – Decaimento no número de radicais livres em função da cor da resina Master Fill: durante as primeiras 24 h após a irradiação (figura inserida) e até o limite de detecção do espectrômetro RPE.

A diferença na composição química das resinas da Master Fill está na quantidade de pigmentos, onde a incolor não possui pigmentos, a A2 possui uma pequena quantidade e a A4 possui mais pigmentos do que as anteriores, não sendo divulgadas as quantidades pelo fabricante, em função deste item ser considerado segredo industrial.

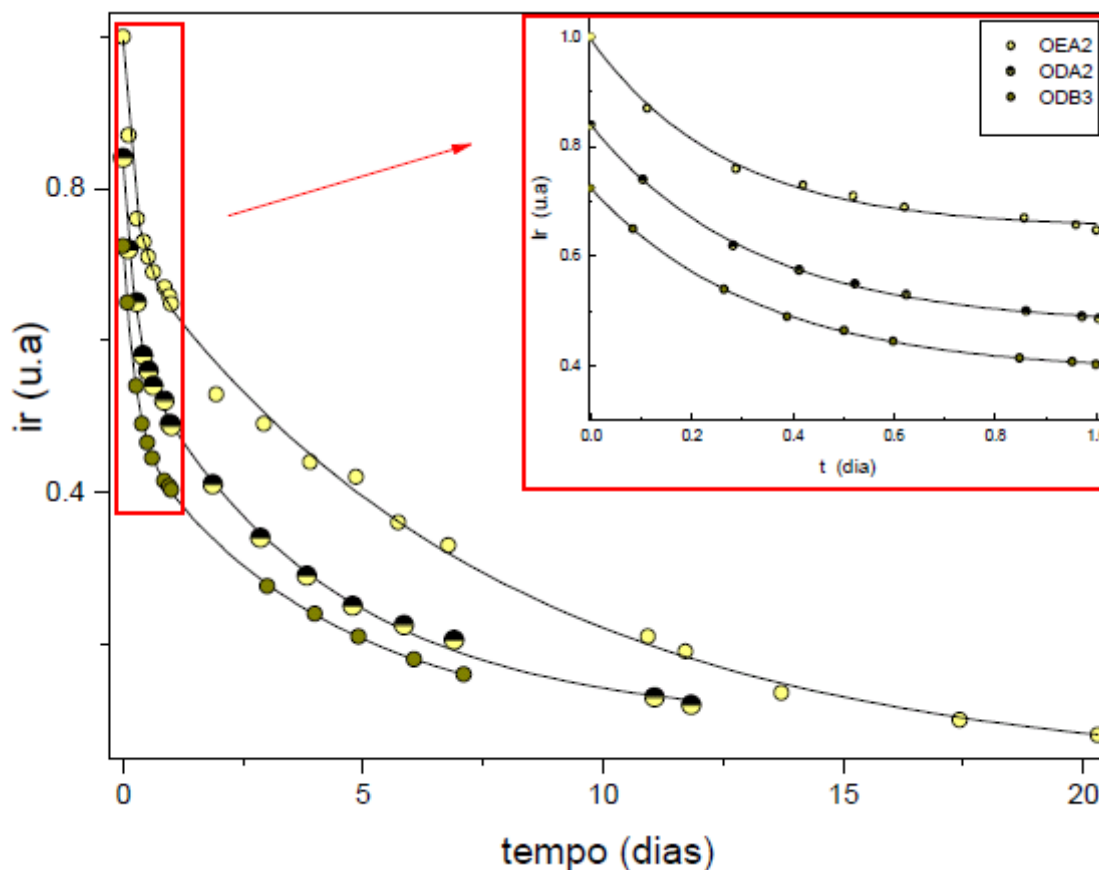


Figura 67 – Decaimento no número de radicais livres nas resinas Opallis indicada para o esmalte (A2) e a dentina (A2 e B3) registrado nas primeiras 24 h da irradiação (figura inserida) e até o limite de detecção do espectrômetro de RPE

Para a evolução do decaimento do radical com o tempo (figs. 66 e 67) realizada até o limite de detecção do espectrômetro de RPE, o número relativo de radicais foi obtido e parâmetros cinéticos foram determinados para caracterizar a taxa de decaimento dos radicais nas diversas amostras de resinas investigadas (tabela 13). Os resultados novamente mostraram a presença de radicais livres remanescentes na resina após vários dias da irradiação, confirmando que o processo de polimerização continua mesmo após o cessar da irradiação, sendo estes radicais os responsáveis em completar a polimerização (SANO; MELLO, 1999).

A polimerização durante as primeiras 24 h após a irradiação é rápida, tornando-se mais lenta após este período. Isto foi observado, uma vez que a matriz vai se vitrificando e radicais remanescentes vão ficando presos em sua estrutura (TRUFFIER-BOUTRY et al., 2006).

Os resultados de RPE demonstram um mesmo padrão de decaimento dos radicais ao longo do tempo, para as diversas resinas, com destaque para a resina incolor da

Master Fill (fig. 66), ou seja, a resina sem pigmentos gerou mais radicais, seguida pela A2 e A4. O mesmo comportamento foi observado para a resina Opallis (fig 67), onde a resina mais clara (DA2) gerou mais radical do que a mais escura (DB3). Em relação ao fator cor, as duas marcas de resinas analisadas apresentaram números de radicais menores para as suas cores mais escuras (A4 e B3), da Master Fill e Opallis, respectivamente. Provavelmente os pigmentos causaram uma redução na luz disponível para o fotoiniciador (canforoquinona), devido à absorção e ao espelhamento causado pelo pigmento que atua como filtro seletivo para certos comprimentos de onda (MANDARINO et al, 1992; KOLCZAK; DIETLIKER; WIRZ, 1996); e, em relação à translucidez, a resina Opallis indicada para esmalte (OEA2), sendo a mais translúcida, gerou mais radicais que a indicada para a dentina (ODA2), ambas na mesma cor (A2). De acordo com o fabricante, as cores para dentina são mais opacas (43-46% de translucidez) que as cores para esmalte (53-56% de translucidez), assim, menos luz penetra no material, conseqüentemente menos fótons serão recebidos pelos agentes fotoiniciadores, originando assim menos radicais livres.

É importante observar na tabela 13 que o tempo de meia vida dos radicais, que é o tempo necessário para decair metade dos radicais livres gerados, foi menor para a resina ODB3, que é a que gerou menor quantidade de radicais livres entre todas as resinas analisadas. Este comportamento indica que a resina mais escura e mais opaca polimerizará primeiro. Pode ser observado também que os resultados para a intensidade relativa dos radicais das duas marcas de resinas analisadas são concordantes no que diz respeito a resinas com maior quantidade de pigmentos gerar menor quantidade de radicais livres e também quanto a resina que gera mais radicais, possuir, para as primeiras 24 h, constante cinética maior, invertendo este comportamento após as 24 h, fazendo com que a constante cinética seja menor, conseqüentemente as resinas que formam mais radicais livres gastam mais tempo para realizar o processo de “cura” e, inversamente, as resinas que geraram menos radicais polimerizam primeiro (ou seja, não haverá mais quantidade de radicais livres suficientes para serem detectadas por RPE) , mas isto não quer dizer que o seu desempenho mecânico esteja melhor em função desta polimerização ser mais rápida, uma vez que a polimerização pode ser incompleta.

Tabela 13 – Parâmetros cinéticos obtidos através de ajustes de 1ª ordem dos espectros de RPE para as resinas Master Fill e Opallis

Compósito restaurador	cor	Decaimento em 24 h			Decaimento após 24 h		
		K (dias ⁻¹)	$\tau_{1/2}$ (dias)	Ir (u.a)	K' (dias ⁻¹)	$\tau_{1/2}'$ (dias)	Ir' (u.a)
Master Fill	M	7,070 ^a (0,011)	0,098	1,20 ^a	0,016 ^a (0,002)	42,42	0,75 ^a - 0,19
	MA ₂	4,587 ^b (0,213)	0,151	1,02 ^b	0,023 ^b (0,002)	29,38	0,75 ^a - 0,19
	MA ₄	2,540 ^c (0,036)	0,270	0,73 ^c	0,025 ^b (0,002)	27,42	0,57 ^b - 0,20
Opallis	OEA ₂	3,750 ^d (0,286)	0,184	1,00 ^b	0,098 ^c (0,010)	7,05	0,53 ^c - 0,08
	ODA ₂	3,119 ^e (0,099)	0,222	0,84 ^d	0,245 ^d (0,010)	2,83	0,49 ^d - 0,12
	OdB ₃	3,009 ^e (0,050)	0,230	0,72 ^c	0,300 ^e (0,494)	2,29	0,40 ^e - 0,17

K = constante cinética; $\tau_{1/2}$ = tempo de meia-vida; Ir = intensidade relativa; (DP) = desvio padrão; M = resina incolor

* Letras semelhantes indicam a ausência de diferenças significantes.

As análises por FTIR indicaram um GC menor para a resina mais pigmentada (A4) da Master Fill, não tendo indicado diferenças significativas entre as cores A2 e incolor da Master Fill, e também na Opallis (tabela 14).

Para a resina Opallis, na análise em função da translucidez, a resina para esmalte (OEA2) apresentou um GC ligeiramente superior quando comparada a resina para a dentina (ODA2) na mesma cor (A2) em duas análises e GC ligeiramente inferior em outras duas, portanto, não observamos diferenças significativas em função da translucidez para o GC; em relação ao fator cor, também não observamos diferenças significativas. Portanto, esta técnica não é indicada para comparações do GC em resinas com diferenças na composição

química; sendo esta espectroscopia indicada para acompanhar o GC do monômero em polímero para uma determinada resina no decorrer do tempo.

Tabela 14 – Grau de conversão (GC) obtido por espectroscopia de FTIR para as resinas Master Fill (Biodinâmica) e Opallis (FGM).

Grau de conversão (%)							
Fonte		LED				Halógena	
Compósito restaurador	Cor	I	II	III	IV	I	II
Master Fill	Incolor	43,77 ^a	52,22 ^b	54,92 ^a	19,24 ^b	50,00 ^a	60,54 ^a
	A2	41,75 ^a	47,86 ^a	55,47 ^a	22,00 ^a	50,00 ^a	62,11 ^a
	A4	39,75 ^a	45,00 ^a	46,81 ^b	18,98 ^b	45,76 ^b	65,12 ^b
Opallis	EA2	38,65 ^a	43,07 ^a	44,61 ^a	7,83 ^a		
	DA2	32,04 ^b	35,57 ^b	45,57 ^a	7,92 ^a		
	DB3	30,33 ^b	40,04 ^c				

Siglas: EA2= resina para esmalte na cor A2; DA2= resina para dentina na cor A2; DB3= resina para dentina na cor B3; I = pastilha irradiada; II= pastilha I lida novamente após 24h; III = resina irradiada, macerada e elaborada a pastilha após 24h; IV = filme

Para a análise da influência dos pigmentos responsáveis pela cor, realizada para a resina Master Fill (M, A2 e A4), a ausente de pigmentos (M) e mais translúcida apresentou desempenho mecânico superior nas análises de resistência flexural (fig. 68a), resistência a compressão (fig. 68b) e microdureza Vickers (fig.71a), em relação às com pigmentos (A2 e A4). Foi também verificado que a irradiação penetrou mais profundamente (fig. 72a), polimerizando melhor o material (fig.74). O resultado da resina Opallis, para as resinas indicadas para a dentina, no fator “cor” (A2 e B3), foi semelhante a resina Master Fill, onde a resina mais clara (A2), obteve desempenho superior (figs. 69-71b) do que a resina na cor mais escura (B3), a irradiação penetrou mais profundamente (fig. 72b), polimerizando melhor o material (fig. 75b) ambas destinada a dentina. Sendo também a mais translúcida (tabela 14).

Tais resultados sugerem que existe uma relação inversa entre quantidades de pigmentos e desempenho mecânico.

Estes resultados são similares aos obtidos por FERRACANE et al. (1986), que obteve diferenças na resistência mecânica de diversas resinas em função da cor e aos de Kawaguchi,

Fukushima e Miyazaki (1994); Vinha, Coelho e Campos (1990) também afirmaram que a cor da resina influenciou significativamente o grau de microdureza das resinas analisadas.

Nos testes realizados em relação ao fator “translucidez”, para a resina Opallis os resultados indicaram que a resina usada para esmalte (OEA2) está com desempenho superior quando comparada à indicada para a dentina (ODA2) (figs 69-71b), na mesma cor (A2), sendo devido ao fato da resina para esmalte ser mais translúcida (Tabela 14) e em função disso, a irradiação penetra mais profundamente (fig. 72b) e ela polimeriza melhor também (fig. 75b).

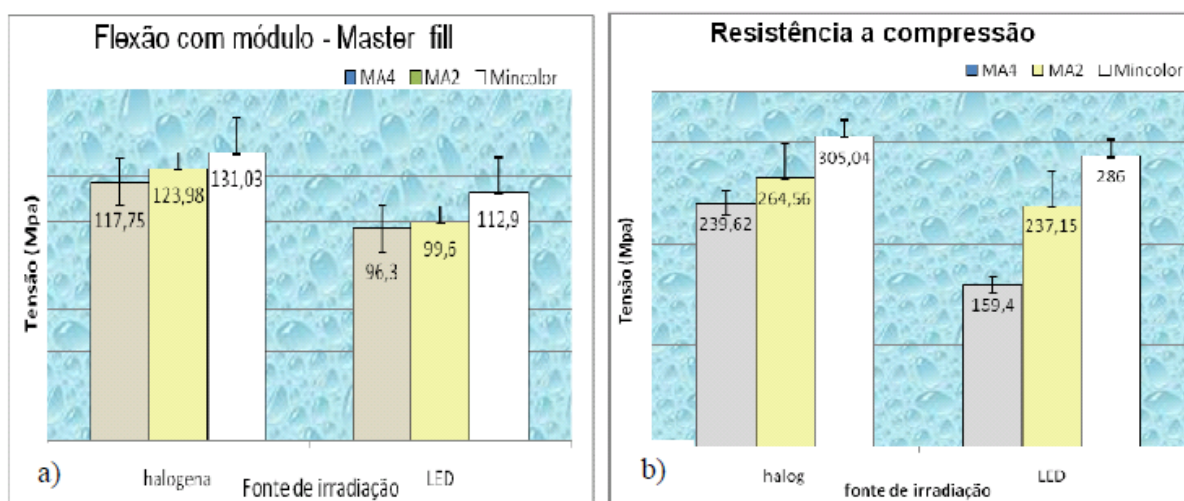


Figura 68 – Análises de resistência mecânica, em função da cor para a resina Masterfill: (a) Resistência Flexural após irradiadas por 80 s por fonte halógena (200 mW/cm²) e 40s por fonte LED (492 mW/cm²) e armazenados em água destilada na estufa a 37 oC por 24 h; (b) Resistência a compressão em função da cor da resina após irradiadas por 80 s por fonte halógena (200 mW/cm²) e 40 s por fonte LED (492 mW/cm²) e armazenados em água destilada na estufa a 37 OC por 24 h.

Observa-se também que as resinas irradiadas por fonte halógena apresentaram desempenho superior às irradiadas por fonte LED

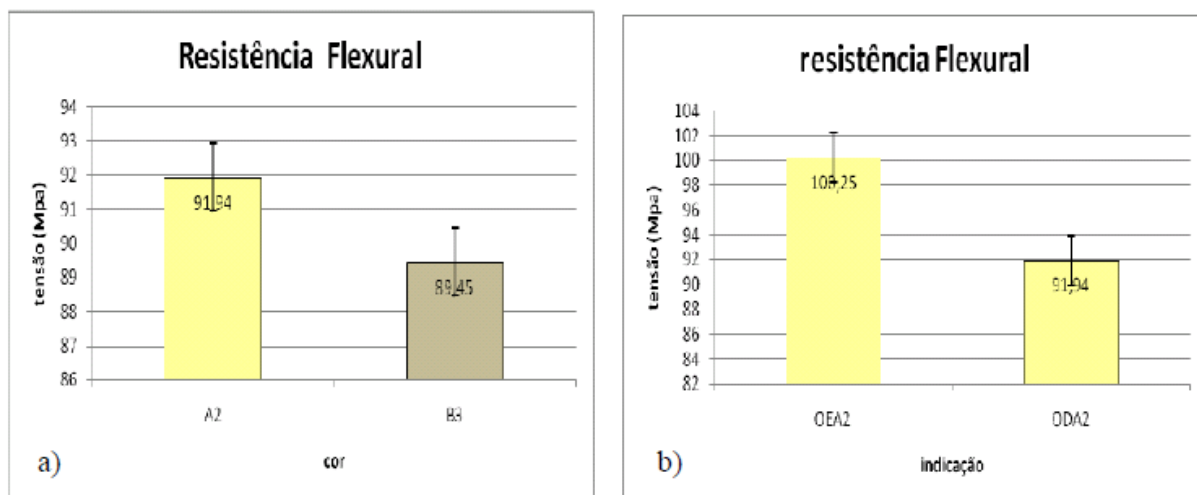


Figura 69 – Análise da resistência Flexural da resina Opallis: (a) em função da cor; (b) em função da translucidez(indicação: esmalte ou dentina).

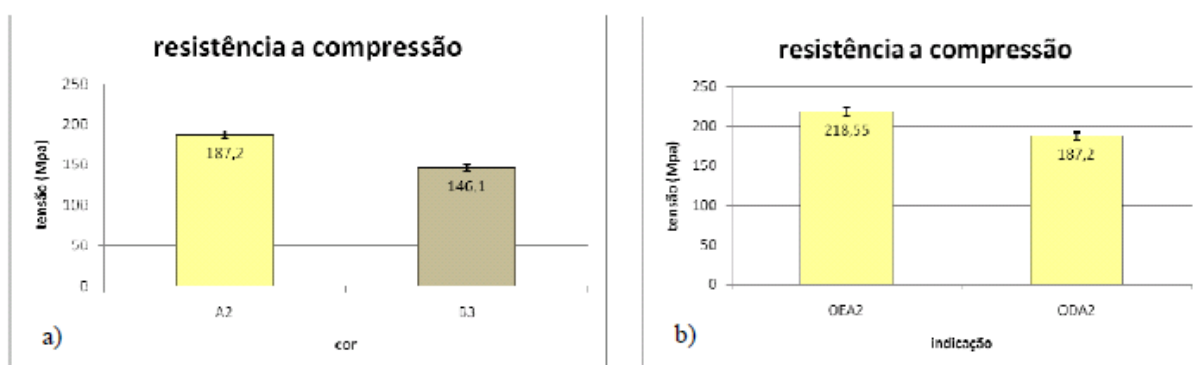


Figura 70 - Resistência a compressão para a resina Opallis em função de: (a) cor (A2 e B3); (b) translucidez (indicações para esmalte OEA2 e dentina ODA2, na cor A2).

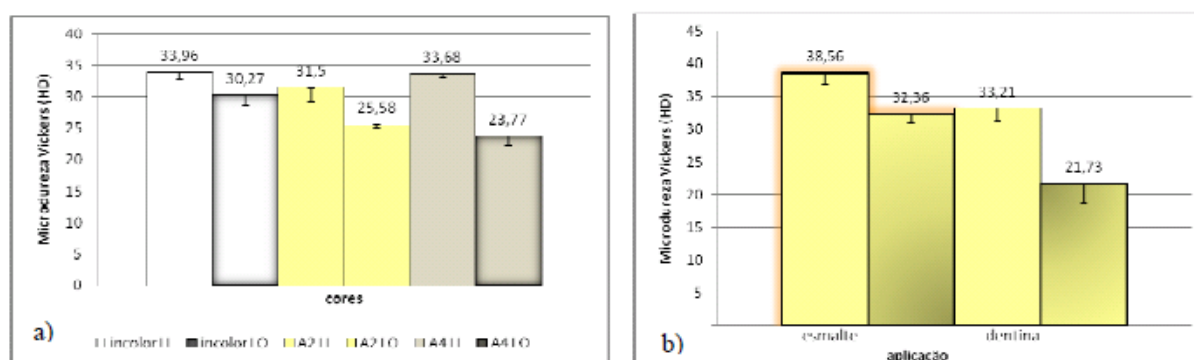


Figura 71 – Microdureza Vickers: (a) em função da cor para a resina Master Fill; e (b) resina Opallis, em função da translucidez, na cor A2. As figuras apresentam o LI = lado irradiado e LO = lado oposto ao irradiado

Na análise de microdureza vickers realizada, percebe-se que a resina incolor demonstrou microdureza superior, em ambos os lados, em relação às demais coloridas, da

Master Fill; e que a resina Opallis indicada a esmalte apresenta microdureza superior à resina destinada a dentina. Percebe-se também que o valor da microdureza da superfície que não recebeu irradiação (LO) apresenta microdureza inferior ao lado irradiado.

Para as amostras dos experimentos da fig. 71a,b a superfície de topo mostrou maiores valores de dureza que a superfície de base (estando de acordo com Lovadinho et al (2005) que também obteve resultado semelhante para resinas de cores diferentes, onde a mais pigmentada obteve valor inferior às demais.

Nas análises do grau de polimerização, as resinas na cor A4 da Master fill (fig 72a) e A2 dentina da Opallis (fig. 72b) não alcançaram o valor mínimo requerido para uma apropriada polimerização, o qual de acordo com Watts, Amar e Combe (1984) deveria ser de 80 %.

Na análise de microdureza vickers realizada, percebe-se que a resina incolor demonstrou microdureza superior, em ambos os lados, em relação às demais coloridas, da Master Fill; e que a resina Opallis indicada a esmalte apresenta microdureza superior à resina destinada a dentina. Percebe-se também que o valor da microdureza da superfície que não recebeu irradiação (LO) apresenta microdureza inferior ao lado irradiado.

Para as amostras dos experimentos da fig. 71a,b a superfície de topo mostrou maiores valores de dureza que a superfície de base (estando de acordo com Lovadinho et al (2005) que também obteve resultado semelhante para resinas de cores diferentes, onde a mais pigmentada obteve valor inferior às demais.

Nas análises do grau de polimerização, as resinas na cor A4 da Master fill (fig 72a) e A2 dentina da Opallis (fig. 72b) não alcançaram o valor mínimo requerido para uma apropriada polimerização, o qual de acordo com Watts, Amar e Combe (1984) deveria ser de 80 %.

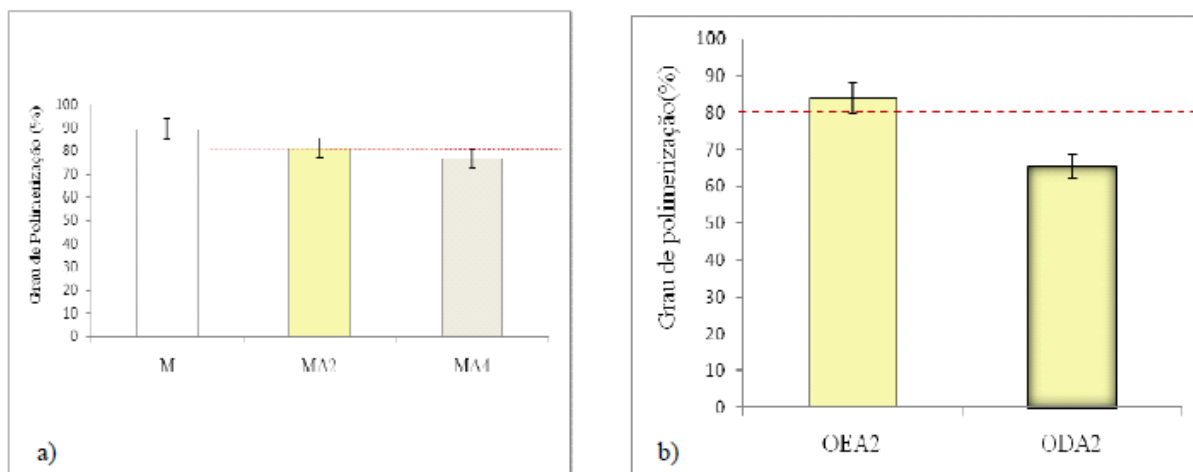


Figura 72 – Grau de polimerização em função de: (a) cor da resina Master Fill e (b) indicação da resina Opallis destinada a Esmalte ou a dentina.

Por meio da análise de contração volumétrica (fig.73) foi verificado que a resina mais escura da Master Fill, contrai menos que as demais. De acordo com Sakaguchi et al, (1992) a transmissão de luz diminui em função da quantidade de pigmentos, diminuindo a velocidade de conversão e consequentemente diminuindo a contração volumétrica, que é o resultado da movimentação de aproximação dos monômeros metacrilatos entre si, diminuindo a distância entre eles, durante a formação da rede polimérica.

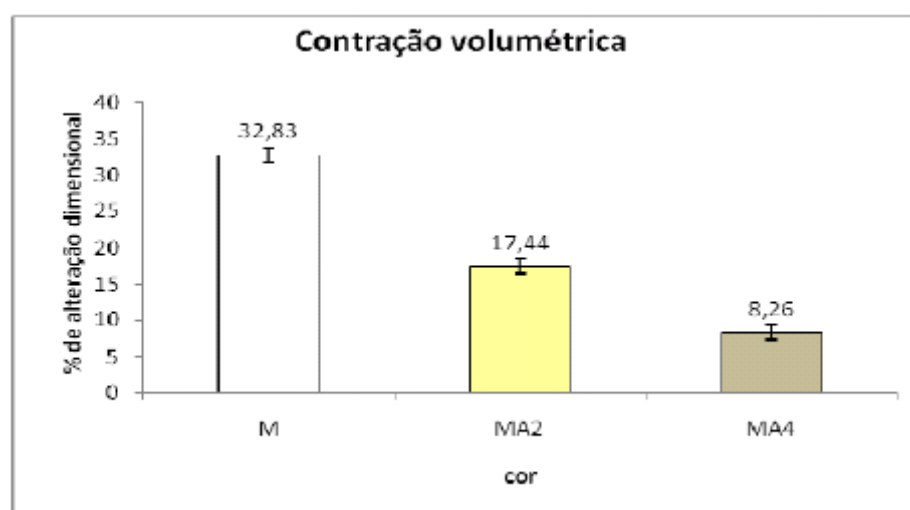


Figura 73 - Variação dimensional em função da cor da resina Master Fill

De acordo com Bowen (1963), a translucidez (tabela 15) da resina composta varia em função da capacidade da luz passar pelos seus componentes, do número e do

tamanho das bolhas internas, do índice de refração dos componentes e do tamanho e tipo das partículas de carga.

Tabela 15 – Translucidez

Resina	Cor	Translucidez (%)
Master Fill	Incolor	21,94 ^a
	A2	12,83 ^b
	A4	6,89 ^c
Opallis	EA2	12,81 ^b
	DA2	9,19 ^d
	DB3	8,54 ^e

Entre as resinas da master fill, a incolor é mais translúcida, seguida da A2 e A4 , e, entre as resinas Opallis, a A2 indicada para o esmalte é mais translúcida do que as outras indicadas para a dentina.

Segundo, Jardim et al, (2002) a diferença de translucidez dos materiais pode estar relacionada com a composição de cada resina, sendo que o tipo de partículas presentes também podem interferir.

A análise da profundidade de polimerização, obtida por meio do teste de raspagem indicou que a luz penetra mais profundamente na resina sem pigmentos, seguida da A2 e A4

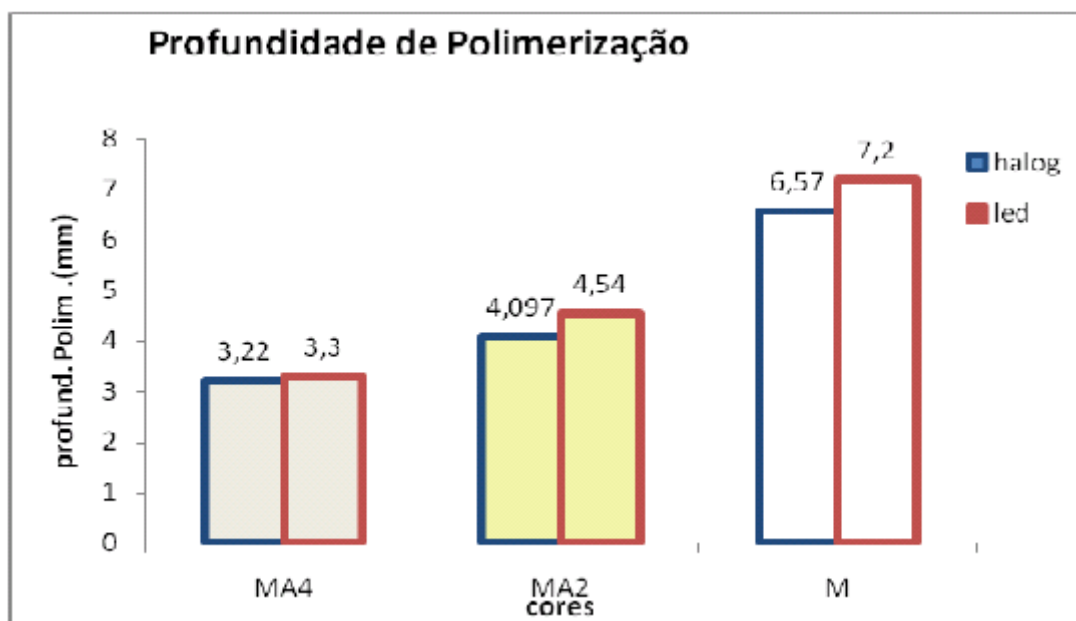


Figura 74 - Profundidade de polimerização obtida por meio do teste de raspagem, em função da quantidade de pigmentos responsáveis pela cor da resina Master fill (Biodinâmica) nas cores: A2, A4 e incolor após receberem uma dose de irradiação de 8 J/cm² de fonte halógena e de 19,68 J/cm² de fonte LED.

Para a análise da translucidez, a luz penetra mais profundamente na resina indicada a esmalte, na cor A2 (fig. 75b), seguida da resina para dentina A2 e por último na resina DB3 (fig. 75 a).

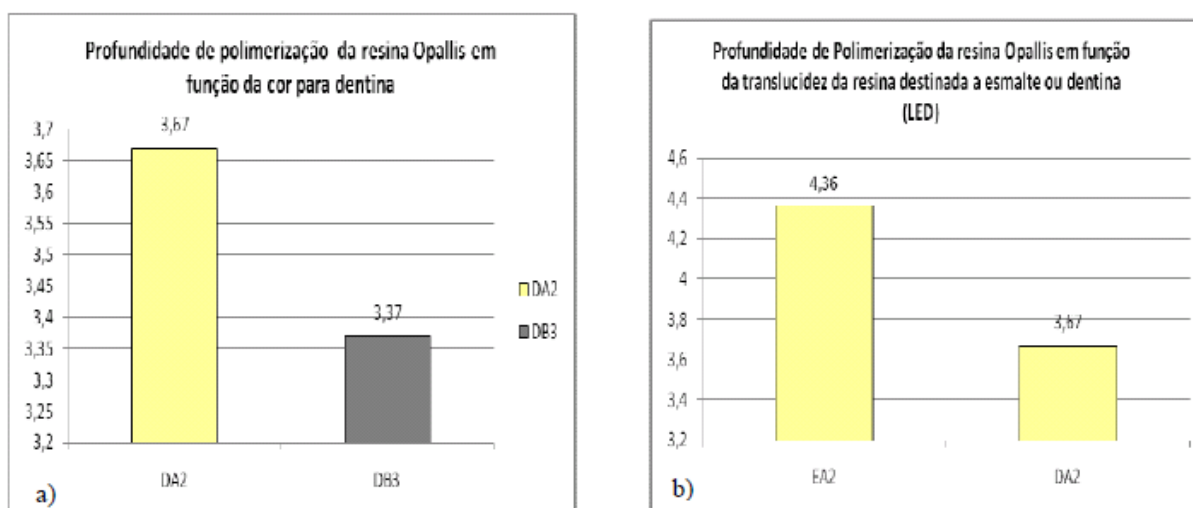


Figura 75 – Profundidade de polimerização em função da: (a) cor para a resina Opallis nas cores A2 e B3 indicadas a dentina.- LED; e (b) em função da translucidez

Segundo Anusavice, (1998), todos os modificadores óticos afetam a capacidade de transmissão da luz de um compósito. Uma vez que a maioria dos compósitos é fotoativada, é vde se esperar que diferentes cores e opacidades possuam diferentes profundidades de cura, quando polimerizadas com a luz. Estudos têm confirmado esta expectativa e sugerem que as cores escuras e mais opacas devem ser colocados em camadas mais finas ou expostas há um tempo maior de ativação para otimizar a polimerização.

Tabela 16 – Solubilidade e sorção da resina Master Fill em função da variação na cor e da resina Opallis em função da cor e da translucidez

Resina	Cor/indicação	Sorção (g/mm³)	Solubilidade (g/mm³)
Master Fill	Incolor/ esmalte	2,15E-05 ^a	7,47E-06 ^a
	A2/ esmalte	2,32E-05 ^a	9,20E-06 ^b
	A4/ esmalte	2,28E-05 ^a	8,14E-06 ^a
Opallis	A2/esmalte	1,56E-05 ^a	1,17E-05 ^a
	A2/dentina	1,71E-05 ^a	7,32E-06 ^b
	B3/ dentina	1,98E05 ^a	1,10E-05 ^a

A análise indicou que a sorção não é dependente dos pigmentos, pois os valores foram muito próximos entre cada grupo de resinas; a análise da solubilidade indicou que a resina MA2 da master fill está maior, do que as demais, indicando que esta resina está liberando mais monômeros residuais para a água, além de outras substâncias de baixa massa molecular, como elementos das partículas de carga e fotoiniciadores.

Apesar dos valores diferirem dos divulgados pelo fabricante, há concordância no que diz respeito aos valores de solubilidade e sorção praticamente não apresentarem diferenças em função da cor do compósito.

Na tabela 17 encontram-se os resultados para as análises realizadas

Tabela 17 – Resultados obtidos das análises

Resinas	T (%)	PP (mm)	RF (MPa)	RC (MPa)	MV (gf/mm ²)	GP (%)	GC (%)	CV (%)
Master Inc. Fill	21,94	7,19 ^a	112,90 ^a (13,50)	286,05 ^a (15,90)	33,96 ^a (1,12)	89,13 ^a	55 ^a	32,83 ^a
<i>A₂</i>	12,83	4,54 ^b	99,60 ^b (10,93)	237,15 ^b (6,15)	31,50 ^a (0,70)	81,20 ^b	55 ^a	17,44 ^a
<i>A₄</i>	6,89	3,19 ^c	96,30 ^b (1,84)	159,40 ^c (3,00)	31,00 ^a (0,58)	76,68 ^c	47 ^b	8,26 ^a
Opallis	<i>EA₂</i>	12,81	4,36 ^b	100,25 ^a (9,26)	218,55 ^a (44,33)	38,56 ^a (1,57)	83,92 ^b	45 ^b
	<i>DA₂</i>	9,19	3,67 ^c	91,94 ^a (4,50)	187,20 ^b (2,70)	33,21 ^b (1,90)	65,43 ^d	46 ^b
	<i>DB₃</i>	8,54	3,37 ^c	89,45 ^a (10,22)	146,10 ^c (13,60)			

T= translucidez; PP = Profundidade de Polimerização; RF= Resistência Flexural; RC= Resistência a compressão; MV= Microdureza Vickers; (D)= Desvio Padrão; GP = Grau de Polimerização; CV= Contração Volumétrica

5.3.1 Considerações

Os resultados suportados pelas várias técnicas se complementam e indicam que resinas com maior quantidade de aditivos (pigmentos ou componentes opacificante) geraram menores concentrações de radicais livres e apresentaram desempenho físico inferior, quando comparadas às mais claras, ou mais translúcidas, como também atingem menor profundidade de polimerização, evidenciando que estas resinas devem ser fotoativadas por um tempo superior em relação às mais claras ou mais translúcidas.

Esses resultados foram devido ao fato dos pigmentos das resinas reduzirem a quantidade de luz disponível para os agentes iniciadores da polimerização.

Assim, as quantidades de agentes opacificante e pigmentos presentes na composição das resinas influenciam na polimerização e no seu desempenho mecânico podendo interferir na longevidade da restauração.

5.4 Análise por RPE do Comportamento do Radical Metacrilato nas Resinas Expostas a Diversos Ambientes

Em estudos anteriores (Resultado 5.2), das diversas resinas analisadas por RPE, a Z100 (3M ESPE) foi a que apresentou espectro de RPE mais intenso (fig. 58), em função disso ela foi utilizada para este estudo.

Na figura 76 está registrado um espectro de RPE para a resina exposta ao nitrogênio líquido, cuja baixa temperatura (77 K) não provocou alterações significativas na forma do espectro.

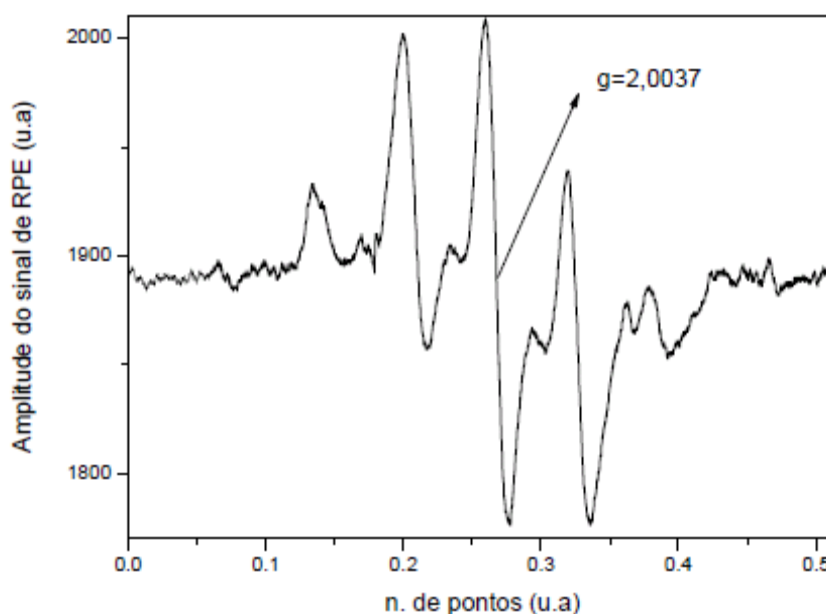


Figura 76 – Espectro de RPE da resina Z100 (3M ESPE) resfriada em nitrogênio líquido a 77 K. Parâmetros de RPE adotados: $t_i = 40$ s; molde (6x1,5) mm; $H = (3329 + 100)$ G; $M = 4$ G; $f = 9,32$ GHz.

Na figura 77 está registrado o espectro de RPE da resina Z100 (3M ESPE) fotopolimerizada, à temperatura de $T = 283$ K. Não se observou diferenças significativas na forma de linha do espectro, porém, foi registrada uma quantidade relativa de radicais ligeiramente superiores para esta resina em comparação com a resina investigada à temperatura ambiente ($T = 300$ K). Isto ocorreu como esperado, porque no ambiente frio, maior quantidade de spins se concentram no estado de mais baixa energia, proporcionando assim uma maior quantidade de spins para o fenômeno da ressonância, gerando desta forma

um sinal de RPE mais intenso. Os fabricantes recomendam que se utilizem resinas na temperatura ambiente, pois, o material frio, apresenta-se menos viscoso, portanto, qualquer sinal da espátula, ou outras influências, ficarão marcados. Então, se esta resina for fotopolimerizada na cavidade bucal, ela deixará marcas na restauração. A resina à temperatura ambiente, ao ser inserida na cavidade bucal, escoava rapidamente ocupando-se de todo o espaço, tornando-se lisa; as marcas na superfície, provocadas pelos instrumentos durante a manipulação desaparecerão em segundos.

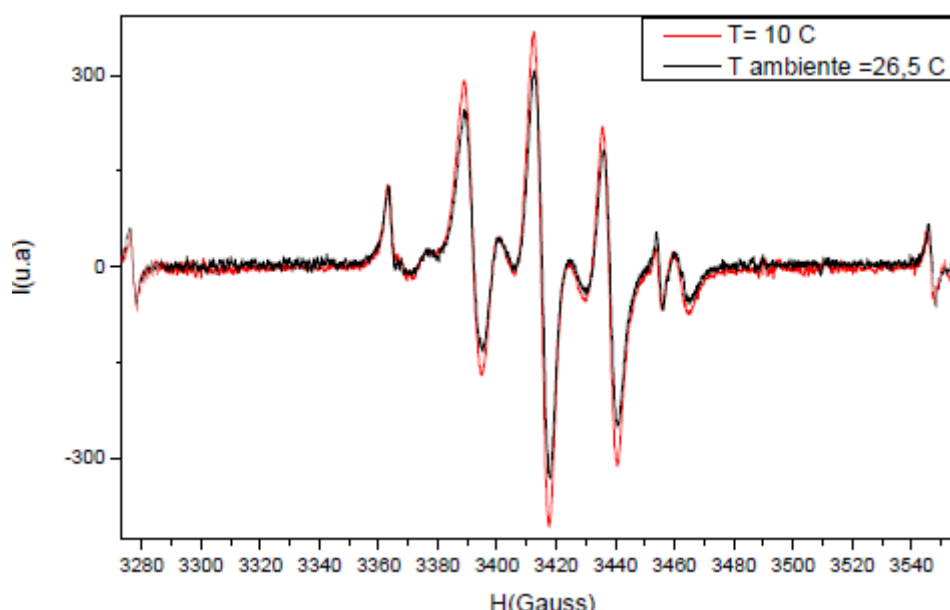


Figura 77 – Espectro de RPE para: resina Z100 (3M ESPE, lote 7TX) a 10 0C (vermelho) e à temperatura ambiente de 26,5 0C (preto), irradiadas por 40s (fora da cavidade). Parâmetros de RPE utilizados: $H = (3423 + 250)$ G; $f = 9,5$ GHz; $M = 4$ G; $P = 2$ mW.

Percebe-se que a resina à temperatura inferior, gerou mais radicais do que à temperatura ambiente.

Na figura 78 está registrado o crescimento exponencial na quantidade de radicais livres, gerados nas diversas resinas, conforme aumenta o tempo de irradiação. De acordo com Ottaviani et al (1992) a intensidade do sinal de RPE cresce à medida que o tempo de irradiação aumenta. Observa-se que até 80 s ocorreu aumento na quantidade de radicais gerados, após este intervalo de tempo, o número de radicais ainda cresceu, embora mais lentamente, atingindo a saturação em 150 s. Atribuímos este fato, à dificuldade de parte dos radicais gerados pela irradiação dos monômeros, ainda disponíveis, participarem da malha

polimérica tridimensional, devido ao endurecimento resultante do próprio processo de polimerização.

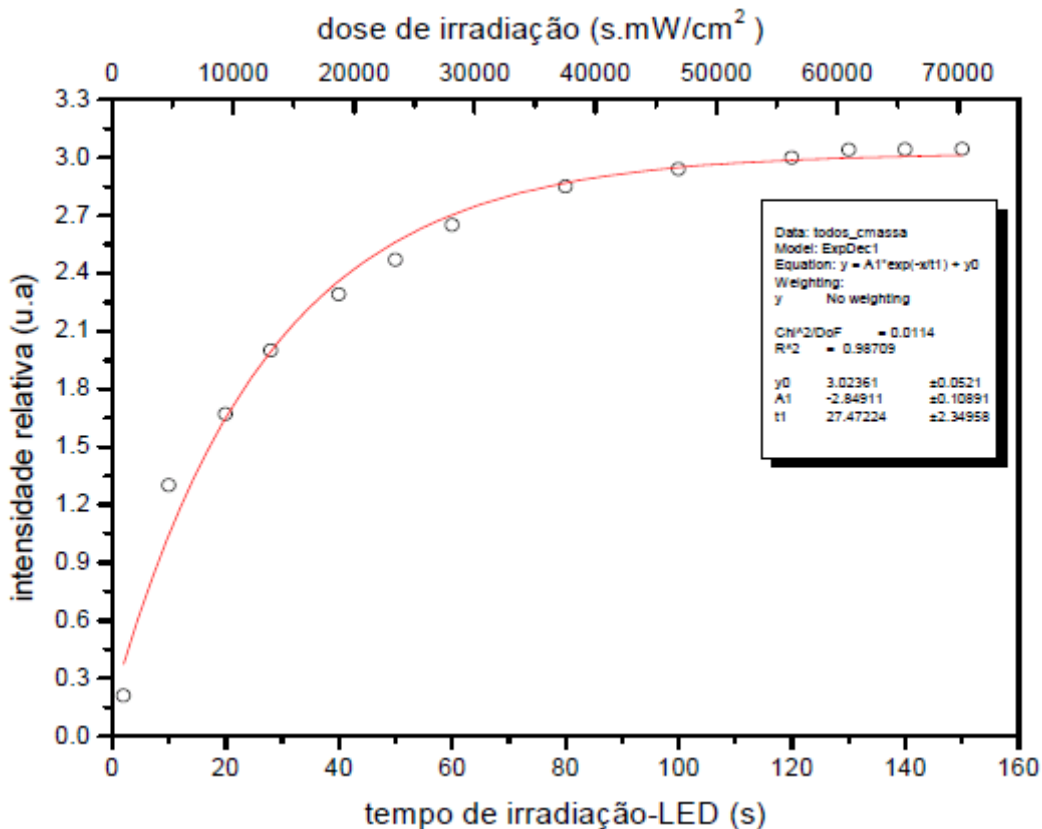


Figura 78 – Intensidade relativa de radicais livres x tempo de irradiação (ou dose de irradiação) de amostras da resina z100 (3M ESPE) irradiada por fonte LED, para diversos tempos.

Na figura 79 estão representadas as mudanças na resina exposta ao envelhecimento em diversos meios, após 24 h da irradiação por fonte LED, cujas mudanças são influenciadas pela estrutura da resina original e pelas condições de envelhecimento (BUBALO et al, 2005). A intensidade do sinal de RPE diminui de modo diferenciado devido a conversão do monômero em regiões mais profundas e também devido a sorção da solução, a qual causa na matriz um inchamento na matriz e facilita a polimerização; Este decréscimo é devido a arranjos estruturais e também devido a penetração do oxigênio atmosférico através das partículas da matriz (TIBA; CULBERTSON; BERLINER, 1998). Os dados obtidos estão inseridos na tabela 18.

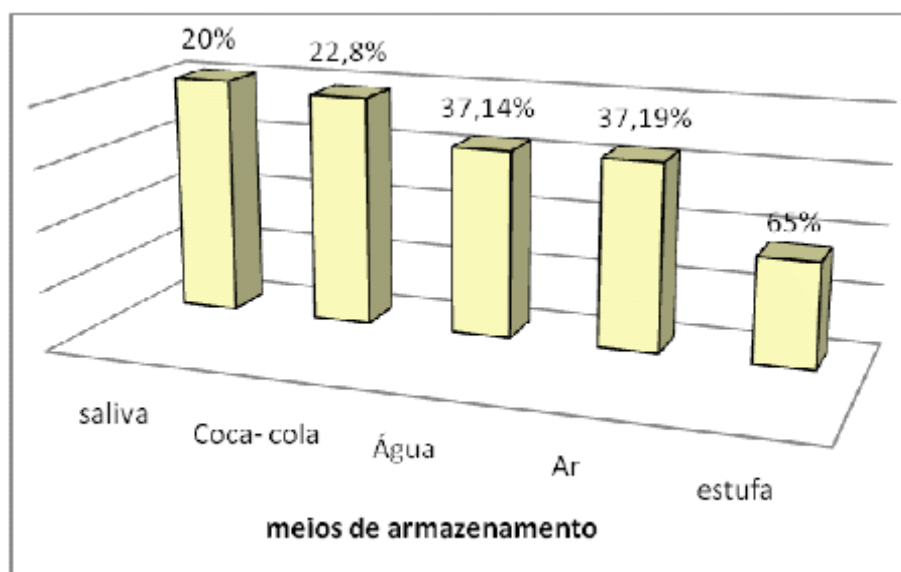


Figura 79 – Decaimento no número de radicais, por RPE, em função do meio em que foram armazenados.

Tabela 18 – Parâmetros cinéticos obtidos para a análise do decaimento dos radicais nas resinas armazenadas nos diversos meios.

	Dcaimento dos radicais em 24 h (%)	K (min ⁻¹)	$\tau_{1/2}$ (min)	I _r (u.a)
Ambientes	Água a 37 °C (estufa)	0,000680	1.019,33	3,75-1,29
	Ar	0,000315	2.200,50	1,99-1,25
	Água	0,000322	2.152,63	1,75-1,10
	Refrigerante	0,000180	3.850,82	2,02-1,56
	Saliva	0,000140	4.951,05	2,00-1,60

O decaimento é mais intenso na resina armazenada à 37 °C, em estufa com água sendo est comportamento atribuído à diferença de temperatura, pois o calor foi o responsável em acelerar as interações; Segundo Burstcher (1993), pelo aumento da temperatura, os radicais são capazes de difundirem-se um em direção ao outro ou para grupos metacrilatos na vizinhança. Para Yoshida e Greener (1993), a adição de calor ao processo de polimerização contribui para o aumento do grau de conversão, pois o calor transfere energia

para as moléculas, aumentando sua vibração, fazendo com que radicais livres e grupos metacrilato colidam com maior frequência, intensificando a reação.

Na figura 80 está representada uma resina que foi re-irradiada a cada 40 s, até completar o tempo de 200 s. A cada re-irradiação, uma análise por RPE era efetuada. A reirradiação é uma análise importante porque indica a presença de agentes iniciadores não interagidos, sendo que, a presença de população de radicais livres persistentes, dentro da rede polimérica, após cura, pode levar a deterioração das propriedades mecânicas no decorrer do tempo, devido à formação de radicais Peróxi via reação com o oxigênio atmosférico (LOVELL et al., 2001). Esta nova irradiação pode levar a resina a alcançar conversão adicional.

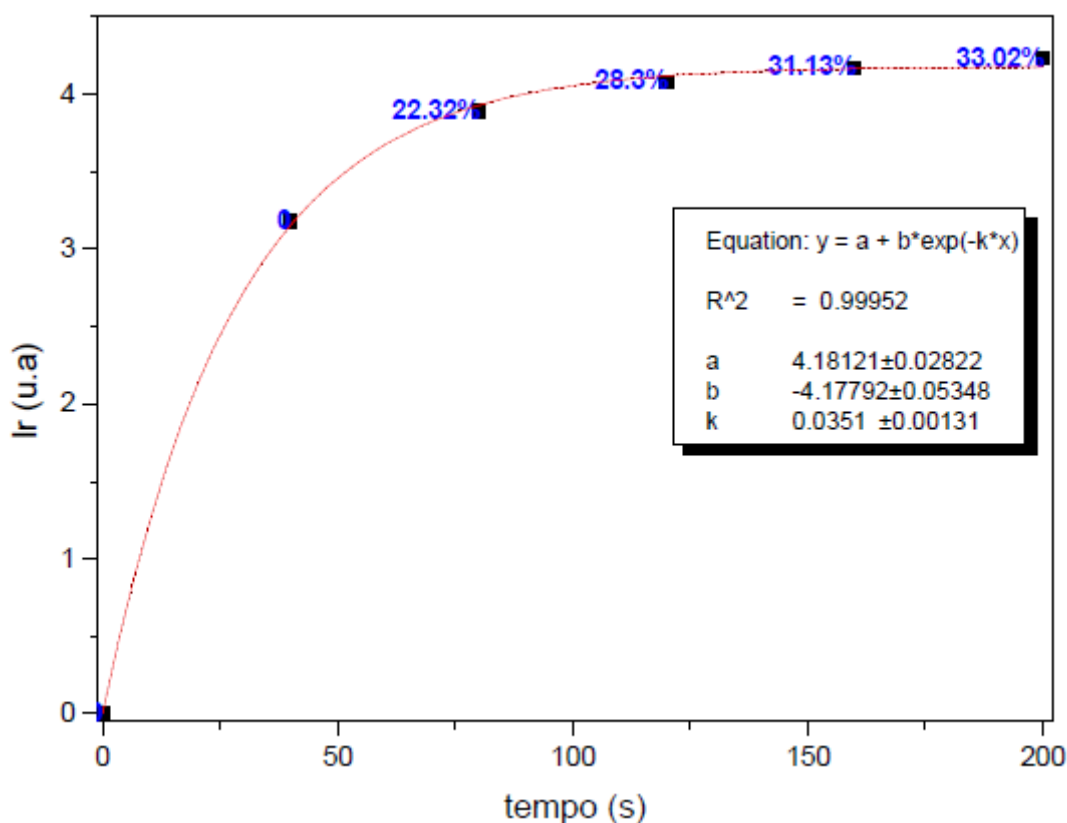


Figura 80 - Resina Z100 (3M ESPE) irradiada por 40s, após, analisada por EPR, re-irradiada na cavidade por mais 40 s e analisada por RPE, e assim sucessivamente.

Na figura 80, observa-se que na segunda irradiação (80 s), o número de radicais livres aumentou significativamente, mas após este intervalo, o crescimento foi menor, indicando posterior saturação.

Foi realizado também a re-irradiação após a resina ter sido fotopolimerizada e armazenada por 24 h em diversos meios (fig. 81).

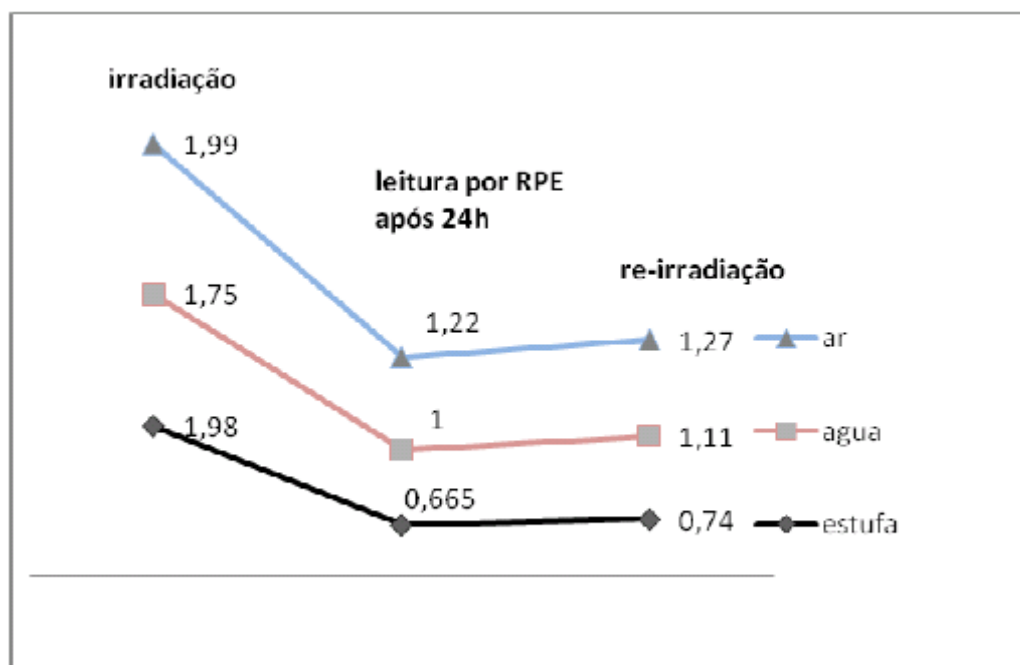


Figura 81 – Re-irradiação após 24 h para as resinas armazenadas em estufa com água à temperatura de 37 0C, em água e ar à temperatura ambiente (25 0C).

A análise indicou que, após 24 h de armazenamento nos diversos meios, as resinas ainda geraram mais radicais livres quando re-irradiadas, indicando provavelmente que muitos agentes iniciadores da polimerização ainda não haviam reagido.

Tabela 19 – Análise do comportamento do radical quando re-irradiado após 24h

t(min)	Meios de armazenamento		
	Ir (u.a)		
	água (37 °C)	Água (25 °C)	Ar (25 °C)
0	1,98	1,75	1,99
1440	0,665	1	1,22
1445	0,74	1,11	1,27
Aumento após a re-irradiação	11,3 %	11,0 %	5,0 %

Na tabela 20 estão registrados o comportamento do radical para a resina irradiada dentro da cavidade do espectrômetro de RPE, com variação na quantidade da massa da resina.

Tabela 20 - Resinas re-irradiadas na cavidade, após 24 h

Molde (mm)	D (%)	K (dias ⁻¹)	t (dias)	$\tau_{1/2}$ (dias)	ΔA (%)
2x2	48,30 %	0,00049	2040,8	1414,59	4,8
6x2	38,45 %	0,00036	2809,0	1947,04	2,9

D = Decaimento na quantidade de radicais em 24 h; ΔA = Aumento na concentração dos radicais na re-irradiação Parâmetros utilizados: $t_i = 40s$; $i = 492 \text{ mW/cm}^2$; distância do fotopolimerizador LED a cavidade = 17cm

Os resultados indicaram aumento no número de radicais livres nas resinas, após uma nova irradiação que se deu depois do período de 24 h de armazenamento, indicando também que a amostra de maior massa, tendo gerado maior quantidade de radicais livres, possui, após a irradiação, velocidade de decaimento dos radicais em 24 h, menor; o contrário

é visto na amostra menor, os radicais decaem mais rápido e por isso, esta endurece por primeiro.

Na figura 82 está registrada a evolução da formação do radical livre gerado na resina irradiada na cavidade por dois minutos, indicando que durante a irradiação, espécies de radicais continuam crescendo em concentração até o tempo de 2 minutos, onde alcançam a concentração máxima de radicais. Depois desse tempo, acontece a saturação da amostra. A linha azul representa a amplitude máxima atingida para o tempo de 2 minutos, que manteve-se constante mesmo com a continuidade da irradiação.

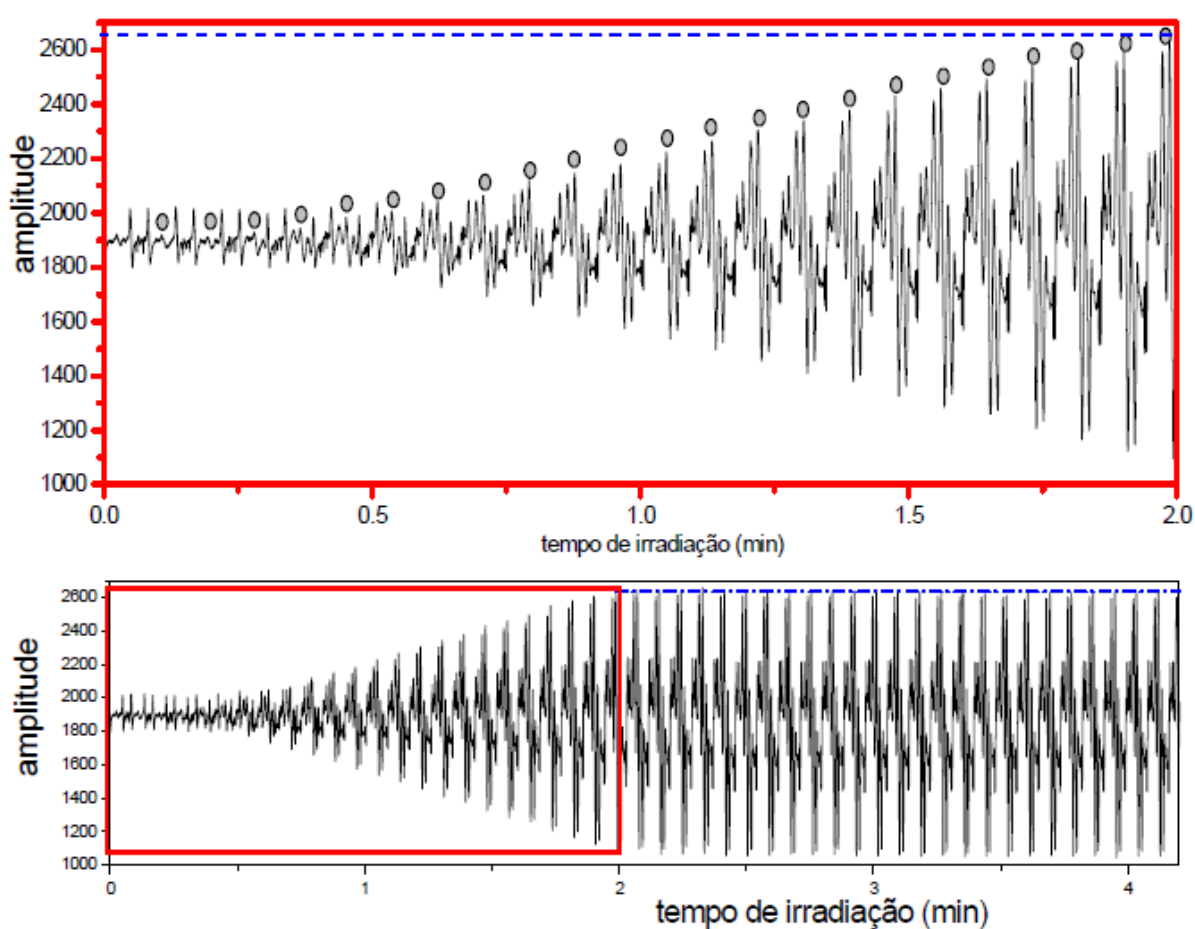


Figura 82 – Registro do espectro de RPE durante a geração do radical livre: a) evolução no tempo do espectro obtido durante a irradiação na cavidade por 4,2 minutos. A linha azul tracejada representa que a concentração máxima de radicais livres foi obtida para o tempo de 2 s, e após este, manteve-se constante indicando saturação. b) ampliação da região em destaque da fig. 83 a, em vermelho, para o tempo de 2 minutos. Os círculos em cinza indicam a posição da linha mais intensa do espectro de RPE para os radicais da resina.

Na figura 83a, estão registrados espectros de RPE, obtidos a cada 2 s, para a resina irradiada na cavidade do espectrômetro, durante um intervalo de tempo de 200 s;

visualiza-se que desde o início até o fim do processo de fotoativação, o espectro de RPE manteve a mesma característica, indicando as mesmas espécies de radicais presentes. Na figura 83b, está representado, pela intensidade da 5ª. linha do espectro de RPE da figura 83a, o aumento na concentração de radicais conforme o tempo de irradiação aumenta. Através do ajuste exponencial de 1ª. ordem foram obtidos o tempo de meia vida = 51,22 s e $k = 0,0135 \text{ s}^{-1}$.

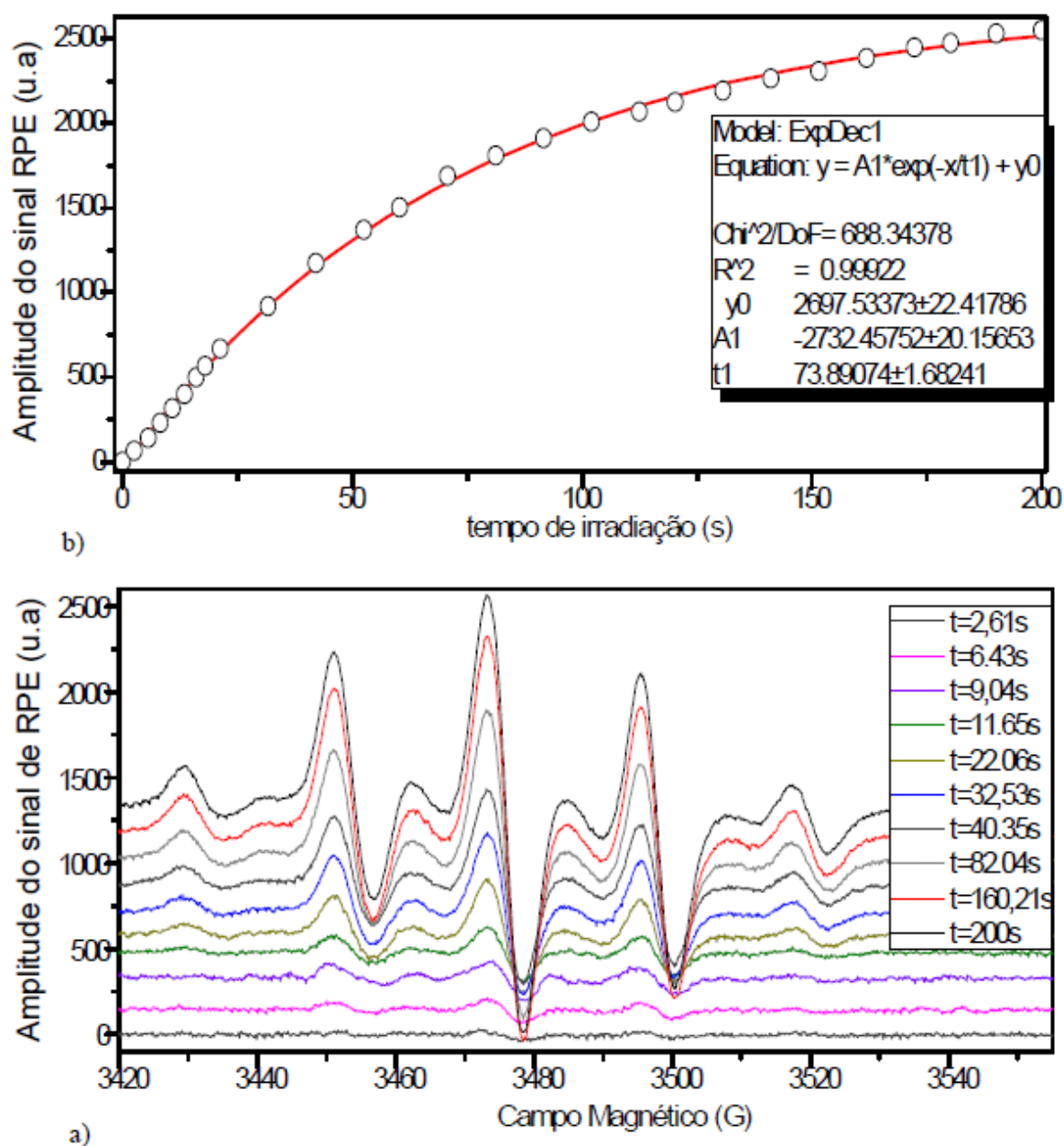


Figura 83 – Formação dos radicais: a) espectro obtido durante a irradiação por fonte LED na cavidade do espectrômetro de RPE da UFSCar, por 200 s. Parâmetros utilizados: $P = 0,5 \text{ mW}$; $M = 4 \text{ G}$; $f = 9,755 \text{ MW}$; $H_c = 3485 \text{ G}$; constante de tempo = $5,12 \text{ ms}$; b) representação do aumento na quantidade de radicais x tempo de irradiação.

Na figura 84 estão registrados, os dados obtidos da análise das linhas 4 e 5 dos espectros registrados na figura 83, e indicaram que as duas espécies de radicais encontram-se em concentrações diferentes nas resinas. Onde a concentração de radicais na 4ª. Linha possuem tempo de meia vida (t) de 33,16 s e cinética (k) de 0,021 s⁻¹ e a concentração de radicais da 5ª. linha possuem tempo de meia vida de 52,4 s e cinética de 0,013 s⁻¹.

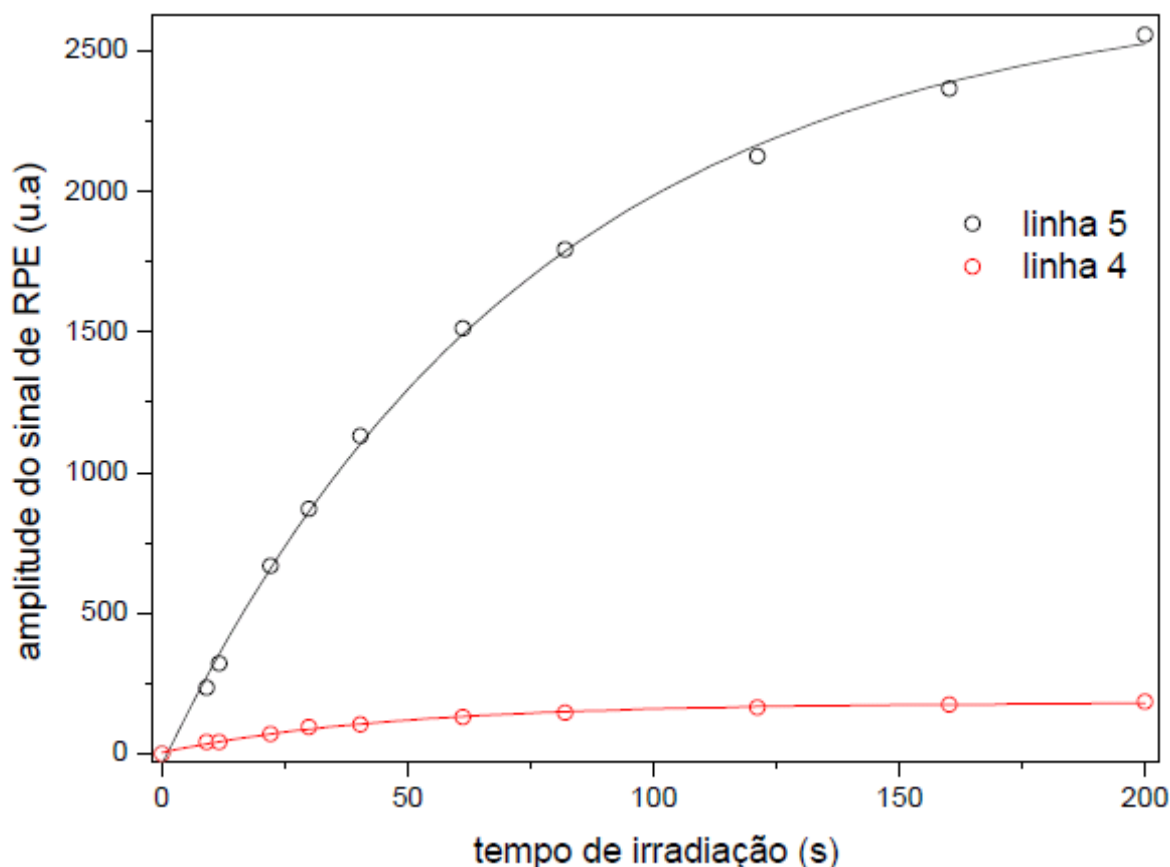


Figura 84 – Concentrações das duas espécies de radicais metacrilatos no composto Z100 (3M ESPE), identificados a partir da análise da amplitude do sinal de RPE. das 4ª. e 5ª. linhas do espectro de RPE referente a figura 83.

Na figura 85 está registrada a evolução da intensidade relativa de radicais livres em função do tempo de irradiação da resina Z100, obtidos por RPE para diversas amostras fotopolimerizadas na cavidade do espectrômetro, em tempos diferentes, cujos parâmetros cinéticos estão inseridos na tabela 21, estes revelaram que a concentração total de radicais livres aumentou com o tempo de irradiação; e com o cessar da irradiação, os radicais decaem com tempo de meia vida da ordem de poucos segundos.

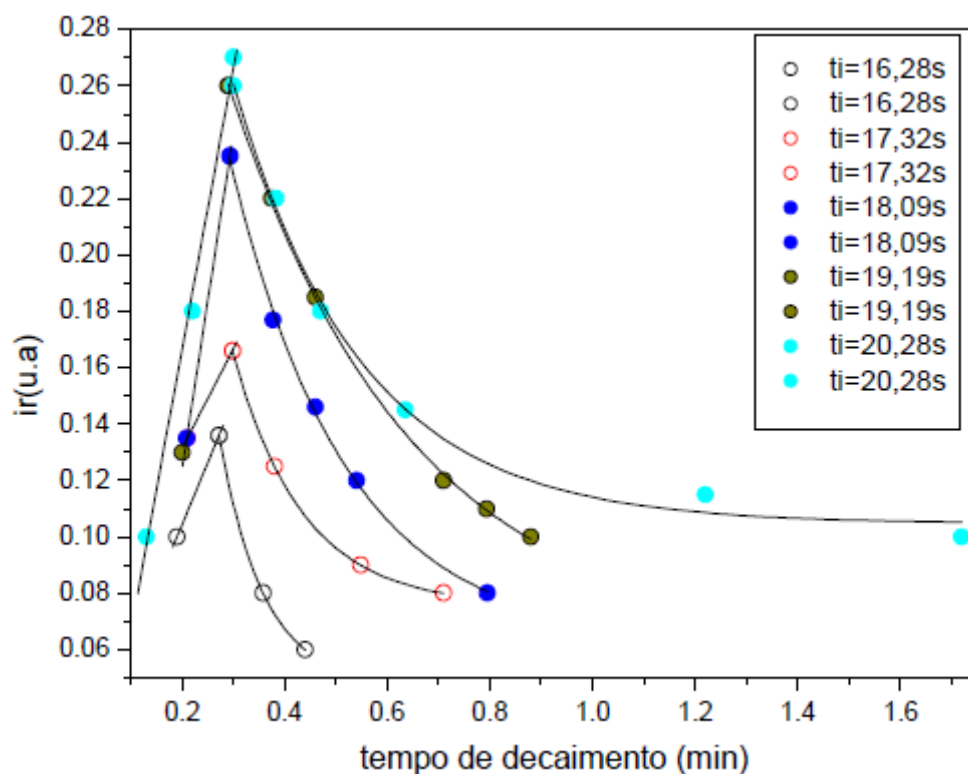


Figura 85 – Formação e decaimento dos radicais para cinco amostras da resina Z100 (3M ESPE) na cor A2, irradiada dentro da cavidade por tempos de 16 a 20 s.

Na tabela 21 observa-se que a resina que foi irradiada por mais tempo possui uma constante cinética maior durante a irradiação, e menor logo após o cessar da irradiação. Na irradiação está recebendo mais fótons e gerando mais radicais, após a fotoativação, a taxa de decaimento é mais lenta, já que são mais radicais para reagir com os monômeros.

Tabela 21 – Parâmetros cinéticos obtidos a partir da análise da irradiação na cavidade de RPE.

t_i	K_s	$\tau_{1/2}$	K_D	$\tau_{1/2}$
(s)	(s^{-1})	(s)	(s^{-1})	(s)
16.28	3.75	0.18	2.88	0.14
17.32	4	0.17	2.38	0.29
18.09	6.6	0.105	2.08	0.33
19.19	6.8	0.102	1.83	0.38
20.28	6.67	0.104	1.74	0.4

t_i = tempo de irradiação; K_s = taxa cinética da velocidade da reação durante a fotoativação; K_D = taxa cinética da velocidade da reação imediatamente após a fotoativação; $\tau_{1/2}$ = tempo de meia-vida dos radicais

Foram realizadas também, medidas em estado estacionário, por RPE, com o intuito de obter informações adicionais a respeito do comportamento do radical livre nas resinas, não sendo aqui apresentado os espectros, em virtude de não fornecer resultados diferentes dos já apresentados até o momento.

Na figura 86 estão os resultados obtidos por RPE, para a mensuração da quantidade de agentes iniciadores de radicais livres, canforoquinona e DMAEMA, gerados durante a fotopolimerização das resinas experimentais (UEM). Esta análise é extremamente importante, visto que as propriedades de uma resina composta estão diretamente ligadas à produção de radicais livres primários, gerados nos estágios iniciais da fotopolimerização.

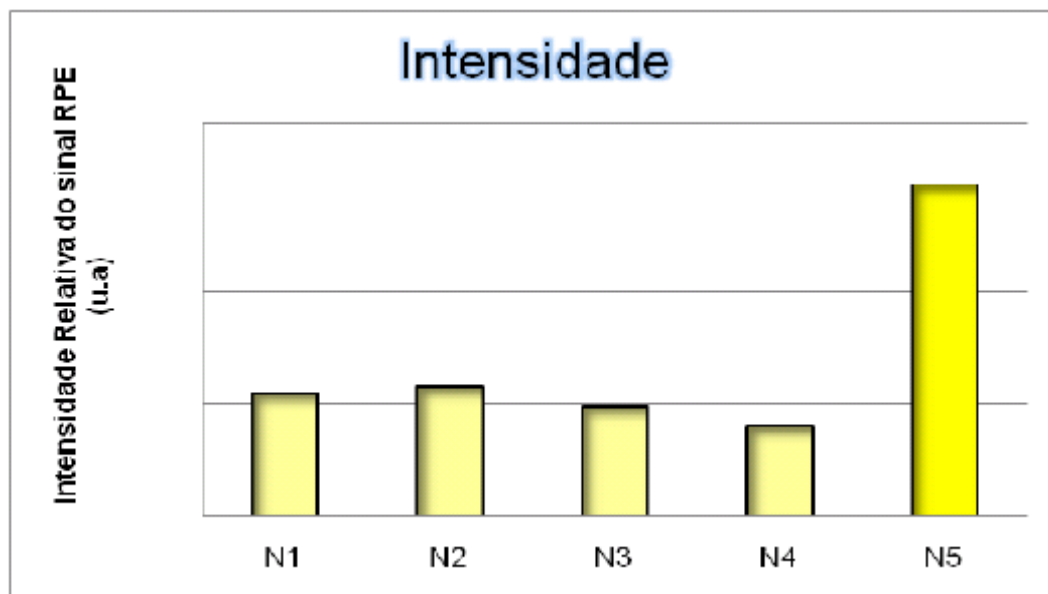


Figura 86 - Análise da proporção da CQ e amina na resina experimental da UEM.

Tabela 22 – Porcentagem de CQ e amina em relação à parte orgânica da resina experimental

Nome	Intensidade (u.a)	CQ (%)	Amina (%)
N1	0,434 ^a	0,2	0,8
N2	0,46 ^a	0,4	0,8
N3	0,39 ^b	0,2	1,0
N4	0,32 ^c	0,4	1,0
N5	1,18 ^d	0,8	3,2

*Índices semelhantes indicam a ausência de diferenças significativas.

Esta análise possibilitou descobrir a melhor relação entre CQ e amina, para a confecção das resinas, sendo constatada que a resina n. 5 que esta mais amarelada que as demais, em função de possuir maior quantidade de canforquinona, é a que gerou maior quantidade de radicais livres. Com base nos resultados (do item 5.2) esta resina deverá apresentar melhor desempenho mecânico que as demais.

A concentração de amina tem que ser maior que a de canforoquinona, pois se for inferior, a reação será prejudicada pela pouca disponibilidade de agente redutor no meio. Com isto, algumas moléculas de canforoquinona tripleto retornam ao seu estado inicial

sem gerar radicais livres (WATTS, 2005; TESHIMA et al. 2003). A resina n. 5, por possuir maior quantidade de canforoquinona que as demais, apresentou-se com coloração mais amarelada. A cor característica da canforoquinona (amarelo intenso) prejudica, substancialmente, a adição desse fotoiniciador em resinas compostas de cores claras, entre elas, as translúcidas e para dentes clareados. Por este motivo ela é utilizada em concentrações menores do que deveriam nas formulações dessas resinas (CARLO, 2004). A quantidade de fotoiniciador presente influencia de maneira significativa o grau de conversão de um material, comprometendo diretamente suas propriedades mecânicas (STANSBURY, 2000). A eficiência desse sistema fotoiniciador (CQ e amina) afeta clinicamente as propriedades do material, assim como a taxa de polimerização, a profundidade de cura e a conversão final do monômero (SHROEDER; VALLO, 2007)

5.4.1 Considerações

O comportamento dos radicais livres é fortemente influenciado por diversas condições, entre elas: temperatura, meio de armazenamento, forma de irradiação, dose de irradiação e composição química.

Na re-irradiação, foi possível gerar novos radicais, comprovando que muitos dos agentes iniciadores da polimerização não haviam ainda reagido, para o tempo utilizado no primeiro intervalo de irradiação recomendado pelo fabricante, podendo com esta nova irradiação melhorar as propriedades do compósito; o decaimento dos radicais livres analisados em meios de armazenamento diferentes mostrou que o calor tem forte influência na aceleração da reação química.

O uso da espectroscopia de RPE para estudar a fotopolimerização é particularmente apropriada uma vez que monitora diretamente, em tempo real, populações de radicais livres durante o processo de polimerização.

CONCLUSÃO

Os resultados desses numerosos estudos ilustram que a combinação de diversas análises e técnicas fornece ricas informações sobre este material restaurador estético. Com destaque para a espectroscopia de RPE que possibilitou a identificação dos radicais e forneceu maior conhecimento acerca do mecanismo de polimerização e cujas concentrações de radicais detectadas têm influência direta no desempenho mecânico do material, possibilitando assim seu uso pelas empresas para que, com base na compreensão dos comportamentos anômalos exibidos por estes sistemas, possam desenvolver melhores formulações de resinas e melhorar o desempenho destes materiais. Os resultados desta pesquisa apontam que o compósito restaurador que gerou maior quantidade de radicais livres durante o processo de fotoativação diagnosticado por RPE, possui também melhor desempenho mecânico, maior profundidade e grau de polimerização. Indicando, portanto uma relação de proporcionalidade entre número de radicais livres e qualidade do compósito; As resinas com mais aditivos (pigmentos ou componentes opacificante) tendem a formar menor quantidade de radicais, conseqüentemente, possuem menor qualidade (menor profundidade de polimerização, grau de polimerização, resistência flexural, resistência a compressão e também menor microdureza superficial) quando comparadas às mais claras ou mais translúcidas resinas. Este desempenho pode ser melhorado aumentando a dose de irradiação. Sugerimos que fabricantes definam doses de irradiações diferenciadas em função da cor e translucidez para as suas resinas

Sugestões para trabalhos futuros:

Considerando os resultados obtidos neste trabalho, sugiro uma parceria entre Empresas e Universidades para a investigação do desempenho dos novos produtos (resina quimicamente ativável e fotopolimerizável, bem como de selantes e adesivos fotopolimerizáveis) que ainda serão lançados no mercado, visando fornecer aos usuários, em especial aos fabricantes, informações que possam ajudá-los na obtenção de um material com melhor qualidade clínica.

Resultados originais que tenham contribuído significativamente para o conhecimento da natureza e de suas propriedades

- Comprovação da influência dos aditivos no processo de polimerização das resinas afetando o seu desempenho mecânico;
- Correlação entre quantidade de radicais livres e desempenho mecânico das resinas compostas;
- Interpretação do espectro de RPE nas bandas X, Q e W como sendo formados por duas espécies de radicais de vida longa, em propagação e que participam ativamente do processo de polimerização, mesmo após o cessar da irradiação.

Dos resultados deste trabalho, até o momento, surgiram as seguintes publicações:

- FONTES, A. S.; DI MAURO, E.; SANO, W.; LIMA N. C. S.; DALL' ANTONIA, L. H. **Correlação entre radicais livres e desempenho mecânico dos compósitos restauradores comerciais por Ressonância Paramagnética Eletrônica combinada a análises convencionais.** (Polímeros, 2009 – Aceito em 18/08/09)
- FONTES, A. S.; DI MAURO, E.; SANO, W.; DALL' ANTONIA, L. H.; WANG, L. **Color and translucence effect on two brands of photopolymerized dental resin composites by EPR and polymerization depth.** (Brazilian Oral Research, 2009- submet)
- FONTES, A. S.; DI MAURO, E.; DALL' ANTONIA, L. H.; WANG, L.; SANO, W. **Color and translucence effect on photopolymerized dental composites determined by micro hardness, flexural resistance and compressive strength.**(Eclética Química, 2009 - submet)
- FONTES, A. S.; DI MAURO, E.; SANO.; DALL' ANTONIA, L. H. **Um Estudo sobre o comportamento do radical livre gerado nos compósitos restauradores fotopolimerizáveis sob diversas condições, por Ressonância Paramagnética Eletrônica.** . (Em fase de elaboração)
- FONTES, A. S.; DI MAURO, E.; SANO. **Interpretação do espectro de RPE em bandas X, Q e W da polimerização da resina restauradora odontológica.** (Em fase de elaboração)

REFERÊNCIAS

ABRAGAM, A.; BLEANEY, B. **Electron paramagnetic resonance of transition ions**. Oxford: Clarendon Press, 1970.

ALGER, R. S. **Electron paramagnetic resonance: technique and applications**. New York: Wiley Interscience, 1968.

AGUIAR, F. H. B. Effect of light curing tip distance and resin shade on microhardness of a hybrid resin composite. **Braz Oral Res**. São Paulo, v. 19, n. 4, p. 302-306, 2005.

ALLEN, N. S. Photoinitiators for UV and visible curing of coatings: mechanisms and properties. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, Lausanne, v. 100, p. 101-107, 1996.

ALMEIDA, A. M. L. **Diferentes métodos de otimização da polimerização de resinas compostas de uso direto**. 2005. Tese (Doutorado em Odontologia) - Faculdade de Odontologia de São Paulo, Universidade São Paulo, São Paulo.

ALVIM, H. H. **Análise dos fotoiniciadores presentes em resinas compostas em função da cor**. 2005. Dissertação (Mestrado em Dentística Restauradora) - Faculdade de Odontologia de Araraquara, Universidade Estadual Paulista "Júlio Mesquita Filho", Araraquara.

AMORE, R. et al . Polymerization shrinkage evaluation of three packable composite resins using a gas pycnometer. **Pesqui. Odontol. Bras.**, São Paulo, v. 17, n. 3, p.273-277, 2003.

ANUSAVICE, K. J. **Phillips: materiais dentários**. 10. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1998.

_____. **Phillips: materiais dentários**. 11. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2005.

ARCHEGAS, L. R. P. **Sorção e solubilidade de resinas compostas polimerizadas com luz halógena e LED**. 2005. Dissertação (Mestrado em Odontologia - área de concentração: Dentística.) - Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Curitiba,

ASMUSSEN, E.; PEUTZFELDT, A. Influence of composition on rate of polymerization contraction of light-curing resin composites. **Acta Odontologica Scandinavica**, Oslo, v. 60, n. 3, p. 146-150, Jun. 2002.

ASSEINHEIM, H. M. **Introduction to electron spin resonance**. New York: Plenum Press, 1966.

ATAI, M.; WATTS, D. C. A new kinetics model for the photopolymerization shrinkage strain of dental composites and resin-monomers. **Dental Materials**, Kidlington, v. 22, n. 8, p. 785-791, 2006.

ATHERTON, N. M. Bruker lecture: the nuclear zeeman interaction in electron resonance. **CHEMICAL SOCIETY REVIEWS**, London, v. 22, n. 5, p. 293-298, 1993

BARATIERI, L. N. et al. **Estética: restaurações adesivas diretas em dentes anteriores fraturados**. São Paulo: Santos, 1998.

BACHMANN, L; ZECELL, D. M. **Estrutura e composição do esmalte e da dentina**. São Paulo: Livraria da Física, 2005.

BESIMON, Y.; DEROIDE, B.; ZANCHETTA, J. V. Comparison between the paramagnetic resonance spectra obtained in X- and W- bands on a fired clay: a preliminary study. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, New York, v. 60, p. 813-818, 1999.

BEST, M. E.; KASAI, P. H. Electron spin resonance study of radicals in photopolymerized di(meth)acrylate network. **Macromolecules**, Easton, v. 22, n. 6, p. 2622-2627, 1989.

BIELSKI, B. H. J.; GEBICKI, J. M. **Atlas of electron spin resonance spectra**. New York: Academic Press, 1967.

BISAGGIO, Glacy Kelly Gomes da Cunha. **Colagem direta de bráquetes ortodônticos: uma revisão**. 2001. Monografia (Especialização em Ortodontia) - Escola de Odontologia. Universidade do Grande Rio "Prof. Jose de Souza Herdy", Duque de Caxias, 2001. Disponível em: <http://www.ortodontiaemrevista.com.br/artigos/colagem_direta.htm> Acesso em: 12 dez. 2008.

BLOIS, M. S.; BROWN, H. W.; MARLING, J. E. **Symposium on free radicals in biological systems**. New York: Academic Press, 1961.

BOSCH, P. et al. Kinetic investigations on the photopolymerization of Di- and tetrafunctional methacrylic monomers in polymeric matrices. ESR and calorimetric studies. ii. postpolymerization reactions. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, Easton, v. 36, p. 2785-2791, 1998.

BOSQUIROLI, V. **Avaliação da resistência à tração de uma resina composta fotopolimerizável em função de diferentes fontes de luz e de tempos de ativação.** 2003. Dissertação (Mestrado em Dentística) – Universidade de São Paulo, Bauru.

BOWEN, R. L. Properties of a sílica-reinforced polymer for dental restorations. **Journal of The American Dental Association**, Chicago, v. 66, p. 57-64, Jan. 1963.

BRUKER. **Apostila.** Disponível em: <[http://www.bruker.com./](http://www.bruker.com/)>. Acesso em: 11 mar. 2008a.

_____. **W Band spectrometer.** Disponível em: <http://www.brukerbiospin.com/elexsys_e600.html>. Acesso em: 11 nov. 2008b.

BUBALO, V. et al. Influence of accelerated ageing on methacrylate –based denture resins heterogeneity as viewed by ESR-SPIN –probe method. **Polymer International**, London, v. 54, p. 848-853, 2005.

BULLOCK, A. T.; SUTCLIFFE, L. H. E.S.R: spectra of free radicals derived from polymethyl methacrylate. **Transactions of the Faraday Society**, London, v. 8, p. 625-633, 1964.

BUNCE, N. Introduction to the interpretation of electron spin resonance spectra of organic radicals. **Journal of Chemical Education**, Easton, v. 64, n. 11, p. 907-914, 1987.

BURNIER, G. S.; MELLO, S. M.; DIEGOLI, N. M. Análise comparativa da translucidez de compósitos. **Arquivos de Odontologia**, Belo Horizonte, v. 42, n. 1, p. 40-46, jan./mar. 2006.

BURTSCHER, P. Stability of radicals in cured composite materials. **Dental Materials**, Kidlington, v. 9, n. 4, p. 218-221, 1993.

CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros.** São Paulo: ArtLiber, 2003.

CARLO, H. L. **-Estudo da contração da polimerização e do grau de conversão em função de diferentes resinas compostas e diferentes aparelhos fotopolimerizadores.** 2004. Dissertação (Mestrado em Odontologia) – Faculdade de Odontologia, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.

CARREIRO, A. F. P.; CRUZ, C. A. S.; VERGANI, C. E. Hardness and compressive strength of indirect composite resins: effects of immersion in distilled water. **Journal of Oral Rehabilitation**, Oxford, v. 31, p. 1085-1089, 2004.

CESAR, P. F.; MIRANDA-JUNIOR, W. G.; BRAGA, R. R. Influence of shade and storage time on the flexural strength, flexural modulus, and hardness of composites used for indirect restorations. **Prosthetic Dentistry**, St. Louis, v. 86, n. 3, p. 289-296, Sept. 2001.

CHAIN, M. C. Principais problemas relacionados a uma inadequada polimerização. In BARATIERI, L. N. et al. **Estética: restaurações adesivas diretas em dentes anteriores fraturados**. São Paulo: Ed. Santos, 1998.

CHARNEY, E.; TSAI, L. Spectroscopic examination of the lower excited states of .alpha.-diketones. Camphorquinone. **Journal of American Chemical Society**, Easton, v. 93, n. 26, p. 7123-7132, Dec. 1971.

CHESNUT, D. B. On the use of the aw2 method for integrated line intensities from first derivative presentations. **Journal of Magnetic Resonance**, San Diego, v. 25, p. 373-374, 1977.

CHUNG, K. H.; GREENER, E. H. Correlation between degree of conversion, filler concentration and mechanical properties of posterior composite resins. **Journal Oral Rehabilitation**, Oxford, v. 17, n. 5, p. 487-94. 1990

COLLINS, C. H. Princípios básicos de cromatografia. In: COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Introdução a métodos cromatográficos**. Campinas: Editora da Unicamp, 1993. Cap. 1, p. 11-26.

COMBE, E. C.; BURKE, F. J. T.; DOUGLAS, W. H. **Dental biomaterials**. Boston: Kluwer Academic Press, 1999.

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

CRAIG, R. G. Chemistry, composition, and properties of composite resins. **Dental Clinics North America**, Philadelphia, v. 25, n. 2, p. 219-239, Apr. 1981.

DECKER C. et al. Performance analysis of acylphosphine oxides in photoinitiated polymerization. **Polymer**, Oxford, v. 42, n. 18, p. 7551-7560, 2001.

DENIS, A. B.- **Fotoativação de resina composta por diferentes fontes de luz e avaliação da profundidade de polimerização por diversos métodos.**2007. Dissertação (Mestrado em Bioengenharia) – Universidade de São Paulo, São Carlos.

DIETSCHI, D. et al. Comparison of the color stability of ten new-generation composites: an in vitro study. **Dental Materials**, Kidlington, v. 10, n. 6, p. 353-362, 1994.

DIETSCHI, D.; SPREAFICO, R. **Restaurações adesivas: conceitos atuais para o tratamento estético de dentes posteriores.** São Paulo: Quintessence, 1997.

DOETSCHMAN, D. C.; MEHLENBACHER, R. C.; CYWAR, D. Stable free radicals produced in acrylate and methacrylate free radical polymerization: comparative epr studies 15 of structure and the effects of cross-linking. **Macromolecules**, Easton, v. 29, n. 5, p. 1807-1816, 1996.

DONOSO, J. P.; BARBERIS, G. Descrição quântica de espectros de ressonância paramagnética eletrônica. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 19, n. 1, p. 125-135, 1997.

DUIM, E. **EPR manuals.** Disponível em: <<http://web6.duc.auburn.edu/~duinedu3%20theory.pdf>>. Acesso em: 7 nov. 2006.

EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas.** Rio de Janeiro : Campus, 1979.

EPIFANOV, G. I. **Solid state physics.** Moscow: Mir Publishers, 1979.

FARES, N. H. et al. Resistencia flexural e módulo de elasticidade da resina composta. **Revista de Clinica e Pesquisa Odontológica**, Curitiba, v. 2, n. 1, p. 53-55, 2005.

FERRACANE J. I. et al. Relationship between shade and depth of cure for light activated dental composite resins. **Dental Materials**, Kidlington, v. 2, n. 2, p. 80-84. 1986.

FERRACANE, J. L. et al. Wear and marginal breakdown of composites with various degrees of cure. **Journal of Dental Research**, Washington, v. 76, p. 1508-1516, 1997.

FISCHER H. ESR of transiente free radicals during liquid phase polymerization : III.On the ESR-spectra of polymerization radicals of methacryl derivatives. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters**, New York, v. 2, n. 5, p. 529-532, 1964.

FONTES, A. S. et al. Correlação entre radicais livres e desempenho mecânico dos compósitos restauradores comerciais por ressonância paramagnética eletrônica combinada a análises convencionais. [**Polímeros**, São Carlos, 2009a]. Aceito para publicação em 17/08/09.

_____. Electron Paramagnetic Resonance (EPR) and conventional analyses in the study of the influence of pigments in the polymerization and related mechanical performance of commercial dental composites. [**Brazilian Oral Research**, São Paulo, 2009b]. no prelo

_____. Microhardness, flexural resistance and compressive strength in the characterization of the color and translucence effects on photopolymerized dental composites. [**Eclética Química**, Marília, 2009c]. no prelo

FRANCO, E. B.; LOPES, L. G. Contração de polimerização x adaptação marginal de restaurações em resina composta: abordagem atual. **Revista da Faculdade de Odontologia**, Passo Fundo, v. 5, n. 1, p. 37-41, jan./jun. 2000.

FRIEDMAN, J.; HASSAN, R. Comparison study of visible curing lights and hardness of light-cured restorative materials. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, Sant Louis, v. 52, n. 4, p. 504-506, Oct. 1984.

FUJITA, K. et al. Effect of base monomer's refractive index on curing depth and polymerization conversion of photo-cured resin composites - **Dental Materials Journal**, Tokyo, v. 24, n. 3, p. 403-408, 2005.

GENESTRA, M. et al. Aspectos bioquímicos e biofísicos da utilização de resinas fotopolimerizáveis. **Revista do Conselho Regional de Odontologia de Pernambuco**, Recife, v. 3, n. 2, p. 71-79, jul/dez, 2000.

GEURTSSEN, W. Substances released from dental resin composites and glass ionomer cements. **European Journal of Oral Science**, Copenhagen, v. 106, n. 2, p. 687-695, Apr. 1998.

GIORDMAINE, J. A. et al. Paramagnetic relaxation at very low temperatures. **Physics Review**, New York, v. 109, n. 2, p. 302-311, 1958.

GOMES, O. M. M. **Análise in vitro da influência de três sistemas de fotopolimerização através da MEV, na amplitude de fendas axiais em cavidades classe V restauradas com resina composta**. 2003. Tese. (Doutorado em Ciências Odontológicas) – Universidade de São Paulo, Araraquara.

GRANT, E. F. An analysis of the sensing method of automatic frequency control for microwave oscillators. **Proceedings of the Institute of Radio Engineers**, New York, v. 37, n. 8, p. 943-951, 1949.

GUIMARÃES, R. P S. A. **Avaliação da estabilidade de cor e sorção de compósitos fotoativados por luz halógena e por luz de diodo em diferentes meios de imersão**. 2006. Dissertação (Mestrado em Odontologia) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

GUITIÁN, R. **Evolução dos conceitos de polímero e de polimerização**. 1994. Apostila. Disponível em: <<http://allchemistry.iq.usp.br/pub/metabolizando/word-2/evolucao.doc>>. Acesso em: 12 out. 2008.

HAIRE, D. L. Et al. Identification of irradiated foodstuffs: a review of the recent literature. **Food Research International**, Canadá, v.30, p. 249-264, 1997.

HERMOSILLA, L. et al. Modeling of cw-EPR spectra of propagating radicals in methacrylic polymerization at different temperatures. **The journal of physical chemistry. B**, Washington, v. 112, p. 11202-11208, 2008.

IKEYA, M. **New applications of electron spin resonance: dating, dosimetry and microscopy**. Singapura: World Scientific, 1993.

INGRAM, D. J. E. **Free radicals as studied by electron spin resonance**. London: Butterworths, 1958.

_____. **Spectroscopy at radio and microwave frequencies**. London: Butterworths, 1955.

INTERNATIONAL STANDARD ORGANIZATION. **ISO 4049: Dentistry – polymer-based filling, restorative and luting materials**. 3rd ed. Geneva, 2000.

IWASAKI, M.; SAKAI, Y. ESR Spectra of Poly(methacrylic Acid) and Poly(methyl Methacrylate): reinterpretation of the 9-line spectrum. **Journal of Polymer Science Part A1**, New York, v. 7, n. 6, p. 1537-1547, 1969.

JAKUBIAK, J. et al. Camphorquinone-amines photoinitiating systems for the initiation of free radical polymerization. **Polymer: the chemistry, physics and technology of high polymer**, London, v. 44, p. 5219-5226, 2003.

JARDIM, P. S. et al. Análise comparativa da translucidez do esmalte e de diferentes resinas compostas microparticuladas. **Ciência Odontológica Brasileira**, São José dos Campos, v. 5, p. 18-24, 2002.

KAWAGUCHI, M.; FUKUSHIMA, T.; MIYAZAKI, T. The relationship between cure depth and transmission coefficient of visible-light-activated resin composites. **Journal of Dental Research**, Washington, v. 73, n. 2, p. 516-21, 1994.

KAWANO, Y. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho. In: CANEVAROLO JR, S. V.(Coord.). **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004. p. 17-39.

KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido**. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978.

KLAPDOHR, S.; MOSZNER, N. New inorganic components for dental filling composites. **Monatshefte für Chemie**, Wien, v. 136, p. 21-45, 2005.

KNOWLES, P. F.; MARSH, D.; RATTLE, H. W. E. **Magnetic resonance of biomolecules: an introduction to the theory and practice of NMR and ESR in biological systems**. New York: John Wiley & Sons, 1976.

KOLCZAK, U.; DIETLIKER, K.; WIRZ, J. Reaction mechanism of monoacyl and bisacylphosphine oxide photoinitiators Studied by ^{31}P , ^{13}C -, and ^1H -CIDNP and ESR. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 118, n. 27, p. 6477-6489, 1996.

KRISHNAN, V. K.; YAMUNA, V. Effect of initiator concentration, exposure time and particle size of the filler upon the mechanical properties of a light-curing radiopaque dental composite. **Journal of Oral Rehabilitation**, Oxford, v. 25, n. 10, p. 747-751, Oct. 1998.

KURACHI, C. et al. Hardness evaluation of a dental composite polymerized with experimental LED-based devices. **Dental Materials**, Kidlington, v. 17, n. 4, p. 309-15, 2001.

KURSKA, H. A.; ROGERS, M. T. **Radical ions**. New York: Interscience, 1968.

LANGEL, M.; LOURO, S. R.W. High-level dosimetry by radiation induced free radicals in dental restorative resins. **Nuclear instruments and methods in Physics Research**, Section B, Amsterdam, v. 16, n. 4-5, p. 419-423, Jun. 1986.

LAPCIK JR, L. et al. Electron paramagnetic resonance study of free-radical kinetics in ultraviolet-light cured dimethacrylate copolymers. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, London, v. 9, p. 257-262, 1998.

LI, Y. et al. Effect of filler content and size on properties of composites. **Journal of Dental Research**, Washington, v. 64, n. 12, p. 1396-401, 1985.

LOPES, L. G. et al. Profundidade de polimerização de resinas híbrida, micro e nanoparticuladas utilizando luz halógena ou LED de segunda geração. **Robrac**, Goiania, v. 15, n. 39, p.37-43, 2006.

LOVELL, L. G. et al. Understanding the kinetics and network formation of dimethacrylate dental resins. **Polymers for advanced technologies**, New York, v. 12, p. 335-345, 2001.

LUIZ, B. K. M. **Resinas compostas fotoativadas**: propriedades micro e macroscópicas após cura e armazenadas em meios que simulam dieta. 2007. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

LYGRE, H. et al. Organic leachables from polymer-based dental filling materials. **European Journal Oral Science**, Copenhagen, v. 107, n. 5, p. 378-383, Oct. 1999.

MACEDO, R. K. L. et al. **Relação entre a intensidade de luz ativadora da polimerização e as propriedades das resinas compostas**. Disponível em: <<http://www.odontologia.com.br/artigos.asp?id=587&idesp=3&ler=s>>. Acesso em: 2 out. 2006.

MAIA, R. M. F.; PEREIRA, G. B. Resina composta para uso em dentes posteriores. **MED CENTER**, 2006. Disponível em: <[www.medcenter](http://www.medcenter.com.br)>. Acesso em: 11 nov.2007.

MANDARINO, F. et al. Efeito da tonalidade de cor sobre a profundidade de polimerização das resinas compostas fotopolimerizáveis. **Revista Brasileira de Odontologia**, Rio de Janeiro, v. 49, n. 5, p. 38-41. 1992.

MANO, E. B. **Introdução a polímeros**. São Paulo: Edgard Blücher, 1985.

MARTIN, E. O. B. et al. Microdureza de resinas em função da cor e luz halógena, **Pesquisa Odontologica Brasileira**, São Paulo, v. 16, n. 3, p. 246-250, 2002.

MARTINS, F. et al. Microhardness of resins as a function of color and halogen light. **Pesquisa Odontologica Brasileira**, São Paulo, v. 16, n. 3, p. 246-250, jul/set. 2002.

MCCABE, J. F. Developments in composite resins. **British Dental Journal**, London, v. 157, n. 12, p. 440-444, 1984.

McMILLAN, J. A. **Paramagnetismo eletrônico**. Washington: Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos, 1975.

MICHELSEN, V. B. et al. Identification of organic eluates from four polymer-based dental filling materials. **European Journal Oral Science**, Copenhagen, v. 111, n. 3, p. 263-271, June 2003.

MILLS, R. W. et al. High power light emitting diode (LED) arrays versus halogen light polymerization of oral biomaterials: Barcol hardness, compressive strength and radiometric properties. **Biomaterials**, Guildford, v. 23, n. 14, p. 2955-2963, July 2002.

MIYAHARA, R. **Aplicações da ressonância magnética nuclear e ressonância paramagnética eletrônica ao estudo de alguns efeitos da água no café arábica**. 1984. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

MOIN-JAN, C. et al. The relationship between leachability of polymerization initiator and degree of conversion of visible light-cured resin. **Journal Biomedical Materials Research**, New York, v. 58, n. 1, p. 42-46, 2001.

MOREIRA, F. A. - **O estudo do efeito de dois modos de fotopolimerização nas propriedades mecânicas e térmicas de duas marcas de resinas dentais comerciais**. 2005. Dissertação (Mestrado em Odontologia) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

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

NIE, J. et al. Effect of peroxides and hydroperoxides on the camphorquinone initiated photopolymerization. **Macromolecular Chemistry and Physics**, Basel, v. 200, p. 1692-1701, 1999.

NOMOTO, R. et al. Light exposure required for optimum conversion of light activated resin systems. **Dental Materials**, Kidlington, v. 22, n. 12, p. 1135-1142, 2006.

OBICI, A. C. et al. Degree of conversion of Z250 composite determined by fourier transform infrared spectroscopy: comparison of techniques, storage periods and photo-activation methods. **Materials Research**, São Carlos, v. 7, n. 4, p. 605-610, 2004.

ORSTERNAK, F. H. R. **Influência da refrigeração na dureza das resinas compostas híbridas e microparticulada**. 2006. Dissertação (Mestrado em Odontologia) - Universidade Católica do Paraná, Curitiba.

ORTON, J. W. **Electron paramagnetic resonance**. London: ILIFFE Books, 1968.
OTTAVIANI, M. F. et al. ESR studies of dental composites: effects of irradiation time, decay over time, pulverization and temperature variations. **Dental Materials**, Kidlington, v. 8, n. 2, p. 118-124, Mar. 1992.

PAKE, G. E. **The physical principles of electron paramagnetic resonance**. 2. ed. Los Angeles: W. A. BENJAMIN, 1973.

PALACIO, R. E. L.; ZAVAGLIA, C. A. C., The monomeric formulation optimization of dental composite: mechanical and kinetic studies. **Artificial Organs**, Cleveland, v. 27, n. 5, p. 419-423, 2003.

PARK, Y. J.; CHAE, K. H.; RAWLS, H. R. Development of a new photoinitiator system for dental light-cure composite resins. **Dental Materials**, Kidlington, v. 15, n. 2, p. 120-127, 1999.

PELÁ, C. A. **Determinação dos parâmetros de acoplamento órbita rede em ligas terras raras e metais nobres através de ressonância paramagnética eletrônica**. 2005. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física “Gleb Wataghin” da Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

PEREIRA, S. G.; TELO, J. P.; NUNES, T. G. Towards a controlled photopolymerization of dental dimethacrylates monomers: EPR studies on effects of dilution, filler loading, storage and aging. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, London, v. 19, n. 9, p. 3135-3144, 2008.

PERFIL Técnico da resina Opallis (FGM). Disponível em:
<http://www.fgm.ind.br/pt/produtos/index.aspx?categoria=pct_5&produto=prd_17&menu=8>. Acesso em: 8 dez. 2008a.

PERFIL técnico da resina Z100 (3M ESPE). Disponível em: <<http://www.z100.com.br>>. Acesso em: 8 dez. 2008b.

PEUTZFELDT, A.; ASMUSSEN, E. Hardness of restorative resins: effect of camphorquinone, amine and inhibitor. **Acta Odontologica Scandinavica**, Oslo, v. 47, n. 4, p. 229-231, Aug. 1989.

PHILLIPS, R. W. **Materiais dentários de SKINNER**. 8.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1986.

PLONKA, P. W. M.; ELAS, M. Application of the electron paramagnetic resonance spectroscopy to modern biotechnology. **Current Topics in Biophysics**, Kraków, v. 26, n. 1, p. 175-189, 2002.

POOLE JUNIOR, C. P. **Electron spin resonance: a comprehensive treatise on experimental techniques**. New York: John Wiley & Sons, 1983.

POOLE JUNIOR, C. P.; FARACH, H. A. **Teoria de la resonancia magnética**. Barcelona: Reverté, 1976.

POULOS, J. G.; STYNER, D. L. Curing lights: changes in intensity output with use over time. **General Dentistry**, Chicago, v. 45, n. 1, p. 70-73, Jan./Feb. 1997.

REITZ, J. R.; MILFORD, F. J.; CHRISTY, R. W. **Fundamentos da teoria eletromagnética**. Rio de Janeiro: Campo, 1982.

REY, L.; GALY, J.; SAUTEREAU, H. Reaction kinetics and morphological changes during Isothermal Cure of Vinyl/Dimethacrylate Networks. **Macromolecules**, Easton, v. 33, p. 6780-6786, 2000.

RODRIGUES, M. R.; NEUMANN, M. G. Fotopolimerização: princípios e métodos. **Polímeros**, São Carlos, v. 13, n. 4, p. 276, 2003.

ROMANI, A.; FAVARO, G.; MASETTI, F. Luminescence properties of camphorquinone at room temperature. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 63, n. 4, p.183-188, 1995.

ROYDHOUSE, R. H. Introdução aos Polímeros. In O'BRIEN, W.J.; RYGE, G. **Materiais dentários de Skinner**. Rio de Janeiro: Interamericana, 1981.

RUEGGERBERG, F. A.; HASHINGER, D. T.; FAIRHURST, C. W. Calibration of FTIR conversion analysis of contemporary composite resins. **Dental Materials**, Kidlington, v. 6, p. 241-249, 1990.

RUEGGERBERG, F.A.; ERGLE, J. W.; LOCKWOOD, P. E. Effect of photoinitiator level on properties of a light-cured and post-cure heated model resin system. **Dental Materials**, Kidlington, v. 13, n. 6, p. 360-364, Nov. 1997.

RUTSCH, W. et al. Recent developments in photoinitiators. **Progress in Organic Coatings**, Lausanne, v. 27, p. 227-239, 1996.

RUYTER, I.E.; OYSAED, H. Conversion in different depths of ultraviolet and visible lightactivated composite materials. **Acta Odontologica Scandinavica**, Oslo, v. 40, p. 179-192, 1982.

SAAD, J. R. C. **Avaliação da microdureza em resinas compostas híbridas: efeito da viscosidade e grau de pigmentação**. 2002. 182 f. Tese (Livre Docência) – Faculdade de Odontologia, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.

SAIFUTDINOV, R. G. et al. **Electron paramagnetic resonance in biochemistry and medicine**. New York: Kluwer Academic Publishers, 2002.

SAKAGUCHI, R. L.; DOUGLAS, W. H.; PETERS, M. C. R. B. Curing light performance and polymerization of composite restorative materials. **Journal of Dental Research**, Washington, v. 20, n. 3, p. 183-188, 1992.

SALGADO JUNIOR, L. P. S. **Avaliação da contração de polimerização de uma resina composta fotopolimerizável de uso universal, variando-se a técnica de inserção do material, medida por picnômetro a gás**. 2004. Dissertação (Mestrado em Dentística) - Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo, São Paulo.

SANO, W.; MELLO, C. B. M. Dureza das resinas odontológicas e quantidade de radicais determinadas por ESR. **Revista Brasileira de Engenharia Biomédica**, Rio de Janeiro, v. 15, n. 1-2, p. 17-20, jan./ago. 1999.

_____. Estudo da fotopolimerização de compósitos odontológicos através de ESR. **Revista de Física Aplicada e Instrumentação**, Rio de Janeiro, v. 11, n. 3, p. 127-130, set. 1996.

_____. Formação de radicais livres durante a fotopolimerização de resinas compostas para restaurações dentárias pela técnica de ESR. **SBPN – Scientific Journal**, São Paulo, v. 5, n. 1, p. 368-369, 2001.

SANTOS, A. B. **Atividade antioxidante de extratos vegetais da flora brasileira**: estudo com ressonância paramagnética eletrônica (RPE) e teoria do funcional da densidade (TFD). 2006. Tese (Doutorado em Física aplicada a Medicina e Biologia) - Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.

_____. **Estudo preliminar de RPE em banda K de esmalte dental e hidroxiapatita sintética irradiados**. 2002. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada a Medicina e Biologia) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.

SANTOS, M. J. M. C.; SOUZA JUNIOR., M. H. S.; MONDELLI, R. F. L. Novos conceitos relacionados à fotopolimerização das resinas compostas. **JBD- Jornal Brasileiro de Dentística & Estética**, Curitiba, v. 1, n. 1, p. 14-21, jan./mar.2002.

SARTORI, J. C. **Construção de um sistema para ressonância paramagnética eletrônica em baixa frequência: banda I e banda S**. 1990. Tese (Doutorado em Física) - Universidade de São Paulo, São Carlos.

SCHENEIDER, L. F. J. **Variações de temperatura ocorridas durante a fotoativação de compósitos odontológicos**. 2005. Dissertação (Mestrado em Odontologia) - Faculdade de Odontologia de Piracicaba, Universidade Estadual de Campinas, Piracicaba.

SCHREIER, S. **Ciências moleculares**. Apostila do laboratório de espectroscopia. jun. 2000. Disponível em: <<http://www.iq.usp.br/wwwdocentes/>>. Acesso em: 1 mar. 2008.

SCHROEDER, W. F.; VALLO, C. I. Effect of different photoinitiator systems on conversion profiles of a model unfilled light-cured resin. **Dental Materials**, Kidlington, 23, p. 1313-1321, 2007.

SCOTT, T. F. et al. ESR spectroscopic studies of the photopolymerization of vinyl ester resins. **Macromolecules**, Easton, v. 36, p. 6066-6074, 2003.

SELLI, E.; OLIVA, C.; GIUSSANI, A. Electron paramagnetic resonance characterization and thermal decay of radicals trapped in a photopolymerized triacrylate monomer. **Journal of Chemical Society: Faraday Transactions**, Cambridge, v. 89, n. 23, p. 4215-4219, 1993.

SHINTANI, H.; INOUE, T.; YAMAKI, M. Analysis of camphorquinone in visible lightcured composite resins. **Dental Materials**, Kidlington, v. 1, n. 4, p. 124-126, Aug. 1985.

SILVEIRA, L. B. **Estudo das propriedades magnéticas de fluidos e nanocompósitos magnéticos biocompatíveis**. 2006. Tese (Doutorado em Física) - Universidade de Brasília, Brasília.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, J. C. Espectrometria no infravermelho. In: _____. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994. Cap. 3, p. 67-135.

SOUZA JUNIOR, M. H. S.; CARVALHO, R. M.; MONDELLI, R. F. L. **Odontologia estética**: fundamentos e aplicações clínicas. São Paulo: Santos-SP, 2000. v.1: Restaurações com resina composta.

SOUZA, A. R. et al. Avaliação do grau de polimerização de duas resinas compostas utilizando luz halógena e dois diferentes tipos de LEDs. **RPG Revista Pós Graduação**, São Paulo, v. 12, n. 4, p. 474-80, 2005.

SPAHL, W.; BUDZIKIEWICZ, H.; GEURTSSEN, W., Determination of leachable components from four commercial dental composites by gas and liquid chromatography/mass spectrometry. **Journal of Dental**, Bristol, v. 26, n. 2, p. 137-145, 1998.

STAHL F. et al. Light-emitting diode (LED) polymerization of dental composites: flexural properties and polymerization potential. **Biomaterials**, Surrey, v. 21, n. 13, p. 1379-1385, 2000.

STANSBURY, F. W. Curing dental resins and composites by photopolymerization. **Journal Esthetic Dentistry**, Hamilton, v. 12, n. 6, p. 300-308, 2000.

STEWARTSON, D. A. et al. Thermal changes and cure depths associated with a high intensity light activation unit. **Journal of Dentistry**, Bristol, v. 32, p. 643-651, 2004.

SUN, G. J.; CHAE, K. H. Properties of 2,3-butanedione and 1-phenyl-1,2-propanedione as new photosensitizers for visible light cured dental resin composites. **Polymer**, London, v. 41, n. 16, p. 6205-6212, 2000.

SUSTERCIC, D. et al. Determination of curing time in visible-light-cured composite resins of different thickness by electron paramagnetic resonance. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, London, v. 8, p. 507-510, 1997.

SUSTERCIC, D.; CEVC, P.; FUNDUK, N. Determination of curing time in visible-lightcured composite resins of different thickness by electron paramagnetic resonance. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, London, v. 8, p. 507-510, 1997.

SUZUKI, S.; LEINFELDER, K. F.; SHINKAI, K. Wear resistance of resin cements. **American Journal of Dentistry**, San Antonio, v. 8, p. 83-7, 1995.

TAIRA, M. et al. Analysis of photo-initiators in visible-light-cured dental composites resins. **Journal of Dental Research**, Chicago, v. 67, n. 1, p. 24-28, Jan. 1988.

TARLE, Z. et al. Composite conversion and temperature rise using a conventional, plasma arc and experimental blue LED curing unit. **Journal of Oral Rehabilitation**, Oxford, v. 29, p. 662-667, 2002.

TESHIMA, W. et al. ESR study of camphorquinone/amine photoinitiator systems using blue light-emitting diodes. **Biomaterials**, Surrey, v. 24, p. 2097-2103, 2003.

TIBA, A.; CULBERTSON, B. M.; BERLINER, L. J. Electron spin resonance (Esr) spectroscopy studies of compomer type dental restoratives. **Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure Applied Chemical**, New York, v. 35, n. 9, p. 1445-1457, 1998.

TRUFFIER-BOUTRY, D. et al. A physic-chemical explanation of the post-polymerization shrinkage in dental resin, **Dental Materials**, Kindlington, v. 22, p. 405-412, 2006.

_____. Identification of free radicals trapped in solid methacrylated resins. **Journal Polymer Science**, New York, v. 41, n. 11, p. 1691-1699, 2003.

TSAI, L.; CHARNEY, E. The Triplet States of α -Dicarbonyls. Camphorquinone. **The Journal of Physical Chemistry**. Ithaca, v. 73, n. 7, p. 2462-2463, July 1969.

TURSSI, C. P.; FERRACANE, J. L.; VOGEL, K. Filler features and their effects on wear and degree of conversion of particulate dental resin composites. **Biomaterials**, Surrey, v. 26, p. 4932-7, 2005.

UHL, A.; MILLS, R. W.; JANDT, K. D., Photoinitiator dependent composite depth of cure and knoop hardness with halogen and LED light curing units. **Biomaterials**, Surrey, v. 24, n. 10, p. 1787-1795, 2003.

VIEIRA, G. F.; MORIMOTO, S.; ARAKAKI, Y. Color stability of three packable composites and two universal composites. **Dental Materials Journal**, Tokyo, v. 11, n. 1, p. 87-98, 2001.

VINAGRE, A. et al. **Diodos emissores de luz (LED) para fotopolimerização**. Disponível em: <<http://www.dentsply.es/Noticias/clinica2709.htm>>. Acesso em: 4 abr. 2008.

VINHA, D.; COELHO, M. T.; CAMPOS, G. M. Eficácia de alguns aparelhos geradores de luz visível na polimerização da resina composta. **Revista Brasileira de Odontologia**, Rio de Janeiro, v. 47, n. 4, p. 10-14, 1990.

WATTS, D. C. Reaction kinetics and mechanics in photo-polymerised networks. **Dental Materials**, Kidlington v. 21, p. 27-35, 2005.

WATTS, D. C.; AMAR, O.; COMBE, E. C. Characteristics of visible-light-activated composite systems. **British Dental Journal**, London, v. 156, n. 6, p. 209-15, 1984.

YOSHIDA, K.; GREENER, E. H. Effect of photoinitiator on degree of conversion of unfilled light-cured resin. **Journal of Dentistry**, Bristol, v. 22, n. 5, p. 296-299, 1994.

_____. Effects of two amine reducing agents on the degree of conversion and physical properties of an unfilled light-cured resin. **Dental Materials**, Kidlington, v. 9, n. 4, p. 246-251, 1993