



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

BRUNO LUIZ SANTANA VICENTIN

**ESTUDO DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO DE
MATERIAIS RESINOSOS ODONTOLÓGICOS COM
RESSONÂNCIA MAGNÉTICA**

Londrina
2015

BRUNO LUIZ SANTANA VICENTIN

**ESTUDO DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO DE
MATERIAIS RESINOSOS ODONTOLÓGICOS COM
RESSONÂNCIA MAGNÉTICA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Física da Universidade Estadual de Londrina para
obtenção do grau de Doutor em Física.
Linha de Pesquisa: Física Atômica e Molecular.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Di Mauro

Londrina
2015

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

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

V633e Vicentin, Bruno Luiz Santana.

Estudo do processo de polimerização de materiais resinosos odontológicos com
ressonância magnética / Bruno Luiz Santana Vicentin. – Londrina, 2015.

153 f. : il.

Orientador: Eduardo Di Mauro.

Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de
Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2015.

Inclui bibliografia.

1. Ressonância paramagnética eletrônica – Teses. 2. Pinos dentários – Teses.
3. Resinas dentárias – Polimerização – Teses. 4. Materiais dentários – Análise –
Teses. I. Di Mauro, Eduardo. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de
Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDU 537.635:616.314



Universidade Estadual de Londrina
Departamento de Física
Programa de Pós-Graduação em Física - Doutorado

Tese intitulada "ESTUDO DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO DE MATERIAIS RESINOSOS ODONTOLÓGICOS COM RESSONÂNCIA MAGNÉTICA", de autoria de Bruno Luiz Santana Vicentin, aprovada pela banca examinadora constituída pelos seguintes professores:

Profª. Dra. Adriana da Silva Fontes
Departamento de Física, Univ. Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão – PR

Prof. Dr. Eduardo Di Mauro
Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Londrina – PR

Prof. Dr. Edwin Fernando Ruiz Contreras
Depto de Odontologia Restauradora, Univ. Estadual de Londrina, Londrina – PR

Prof. Dr. Márcio Grama Hoepfner
Depto de Odontologia Restauradora, Univ. Estadual de Londrina, Londrina – PR

Prof. Dra. Marilene Turini Piccinato
Departamento de Física, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina – PR

Prof. Dr. Eduardo Di Mauro
Coordenador(a) do Programa de Pós-Graduação em Física - UEL
Data de aprovação: Londrina, 05 de março de 2015

Rodovia PR 445, Km 380, Campus Universitário CEP 86.057-970 Londrina, PR,
Brasil - Tel.: (43) 3371-4266

*À Deus, à minha esposa e aos meus
pais, companheiros de todas as horas.*

AGRADECIMENTOS

À Deus, por todas as oportunidades

À minha esposa, Fernanda, pelo amor e pelos incontáveis momentos de dedicação à minha vida para que este trabalho pudesse ser realizado.

Aos meus pais, Wilson e Marli, por todo amor, dedicação, educação e suporte que sempre me deram.

Ao Prof. Dr. Eduardo Di Mauro, pela oportunidade de orientação e também pela amizade.

À Profa. Dra. Adriana da Silva Fontes, pelas preciosas sugestões e participações neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Márcio G. Hoepfner, pelas incontáveis participações, discussões e amizade.

Ao Prof. Dr. Marcello Ferreira da Costa, pelos cálculos de estrutura molecular.

Ao Programa de Pós-Graduação em Odontologia, em especial aos alunos Fábio M. Salomão, Daniel Poletto e Rodrigo F. Perón.

Aos colegas do Depto de Física da UEL e do Laboratório de Fluorescência e Ressonância Paramagnética Eletrônica (LAFLURPE).

À RWTH Aachen University, Alemanha. Em especial ao Netto, por me receber e dar todo o suporte necessário, inclusive nesta pesquisa.

À Bruker BioSpin, Alemanha, pelas medidas em banda-Q e banda-W

À FGM, pelos materiais odontológicos fornecidos.

À CAPES, CNPq e Fundação Araucária, pelo auxílio financeiro.

*Anyone who is not shocked by
quantum theory has not understood it.*

Niels Bohr

VICENTIN, Bruno L. S. **Estudo do processo de polimerização de materiais resinosos odontológicos com ressonância magnética**. 2015. 153 f. Tese de Doutorado (Programa de Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, PR.

RESUMO

Investigamos o processo de polimerização de materiais resinosos utilizados na restauração odontológica, assim como a influência de um pino de fibra de vidro translúcido no grau de polimerização em diferentes profundidades da restauração. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) e simulações computacionais de espectros em bandas-X, -Q e -W permitiram identificar os radicais livres responsáveis pela reação de polimerização da resina fotopolimerizável Z100 (3M ESPE, Campinas, SP, Brasil) e do cimento resinoso dual AllCem (FGM, Joinville, SC, Brasil), revelando que embora os iniciadores e aceleradores são distintos, os radicais livres de propagação são os mesmos. A técnica de RPE associada à Exploração de Superfícies por Ressonância Magnética Nuclear (NMR-MOUSE) permitiu determinar um modelo para o processo de polimerização do cimento resinoso dual levando em conta os dois protocolos de iniciação do cimento: fotopolimerização e autopolimerização. Notadamente existe diferença no tempo de iniciação e tempo necessário para conversão total de monômeros em polímeros entre os protocolos, assim como dependência da taxa de conversão com a profundidade na amostra para o caso de fotopolimerização. Para ambos os casos foi determinada a cinética da reação de polimerização por adição de radicais livres. A influência do pino de fibra de vidro translúcido WhitePost DC (FGM, Joinville, SC, Brasil) na polimerização de um cimento resinoso dual foi estudada avaliando a concentração de radicais livres por RPE em diferentes profundidades de amostras de pino cimentado em um conduto simulado. Os resultados mostram que o pino tem real influência apenas nos primeiros 8 mm de profundidade da restauração, não sendo capaz de fotopolimerizar pontos mais profundos da restauração. Mostra-se que a configuração cilíndrica é capaz de aumentar o grau de conversão em profundidades maiores que a configuração cônica.

Palavras-chave: Cimento resinoso dual. Resina fotopolimerizável. Radicais livres. Pino de fibra de vidro translúcido. NMR-MOUSE.ESR.

VICENTIN, Bruno L. S. **Study of the polymerization process of resin like dental materials with magnetic resonance.** 2015. 153 p. Thesis (Doctoral Program in Physics) - State University of Londrina, Londrina, PR.

ABSTRACT

We investigated the process of polymerization of resin materials used in dental restoration as well as the influence of the translucent fiberglass post in the degree of polymerization at different depths of the restoration. Electron Paramagnetic Resonance spectroscopy (EPR) and computational simulations of spectra in X-, Q- and W-bands allowed to determine the free radicals responsible for the continuation of the polymerization reaction of light-cured resin Z100 (3M ESPE, Campinas, SP, Brazil) and dual-cured cement Allcem (FGM, Joinville, SC, Brazil), revealing that although the initiators and accelerators are different for each material, free radicals are the same. The EPR technique associated with Nuclear Magnetic Resonance (NMR-MOUSE) allowed determine a model for the polymerization process of the dual cured resin cement considering the two initiation protocols, photocuring and autocure. Notably there is a difference in the time of initiation and the time required for complete conversion of monomers into polymers among the protocols, as well as dependence of conversion rate with the depth in the sample for the case of photopolymerization. For both cases is determined the kinetics of the polymerization reaction by addition of free radical. The influence of the translucent fiberglass post WhitePost DC (FGM, Joinville, SC, Brazil) in a dual cured resin cement polymerization was studied by assessing the concentration of free radicals present in the samples at different restoration depths by EPR. The results show that the post has real influence only in the first 8 mm of the restoration, being not able to light cure the deepest points of the restoration. It is shown that the cylindrical configuration is capable of increasing the degree of conversion.

Keywords: Dual cure resin cement. Photopolimerizable dental resin. Free radical. Translucent fiberglass post. NMR-MOUSE. ESR.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1 – a) Antes e b) depois de um caso clínico original restaurado utilizando uma resina fotopolimerizável. Fonte: <http://www.clinicacanova.com.br> (acessado em 24/09/2014) 26
- Figura 2.2 – Processo de cimentação de pino de fibra de vidro translúcido com cimento resinoso e o resultado final após restauração utilizando uma resina fotopolimerizável. Fonte: <http://www.odontocases.com.br> (acessado em 24/09/2014)..... 31
- Figura 2.3 – Pinos pré-fabricados de fibra de vidro translúcidos White Post DC (FGM, Joinville, SC) de diversos números (diâmetros). Fonte: www.casadental.com.br (acessado em 24/09/2014)..... 34
- Figura 2.4 – Esquema representando um pino de fibra de vidro translúcido. Fonte: do autor..... 34
- Figura 3.1 – Indução do metacrilato de metila. Fonte: Rawke & Escjuivel-Upshaw, 1998, pg 148. 37
- Figura 3.2 – Esquema representando a terminação da reação por combinação de dois macrorradicais..... 39
- Figura 3.3 – Representação da ressonância de spin eletrônico em campo magnético variável. Fonte: Do autor..... 44
- Figura 3.4 – Representação da formação do espectro de uma linha de RPE. Fonte: <http://web.nmsu.edu/~snsm/classes/chem435/Lab7/> Acesso: 15/01/2015..... 45
- Figura 3.5 – Representação do espectrômetro de RPE. Fonte: Do autor..... 46
- Figura 3.6 – Representação dos níveis de energia da interação de um elétron desemparelhado ($S=1/2$) com um campo magnético externo e com um núcleo de spin nuclear $I=1/2$. Fonte: PICCINATO, 2009. 49
- Figura 3.7 – Representação do desdobramento da linha de estrutura fina da absorção ressonante de um elétron desemparelhado quando interagindo com um átomo de hidrogênio. Fonte: adaptado de PICCINATO, 2009. 50
- Figura 3.8 – Representação do diagrama de níveis de energia de um elétron desemparelhado na presença de quatro átomos de hidrogênio, relacionando a sobreposição de níveis de energia com a intensidade do sinal de RPE. Fonte: Fontes, 2009..... 51

Figura 3.9 – Representação da magnetização transversal e espalhamento dos vetores de spin no plano transversal devido à defasagem na frequência de precessão. Fonte: http://afni.nimh.nih.gov/sscc/ . Acesso em 04/02/2015	58
Figura 3.10 – Representação do sinal de FID de um pulso de 90°. Em ênfase a modulação da onda seno amortecida. Fonte: lms.mitx.mit.edu	59
Figura 3.11 – Representação de um sinal de FID e a respectiva transformada de Fourier. Fonte: http://ishigirl.tripod.com/pchem/nmr.html . Acesso em 04/02/2015	59
Figura 3.12 – Representação da inversão de orientação dos spins nucleares por um pulso de RF de 180°, recuperação de fase e spin echo. Fonte: Fonte: http://afni.nimh.nih.gov/sscc/ . Acesso em 04/02/2015.....	60
Figura 3.13 – Representação da intensidade dos sinais induzidos de FID na bobina detectora numa sequência de pulsos. Fonte: Do autor.....	61
Figura 3.14 – Sequência de pulsos CPMG. Fonte: MAURI et al., 2011.	61
Figura 3.15 – Esquema básico de um espectrômetro de NMR pulsado. Fonte: http://www2.chemistry.msu.edu/ . Acesso em 04/02/2015	62
Figura 3.16 – Esquema básico de um NMR-MOUSE. Fonte: Do autor.....	63
Figura 4.1 – Molde de teflon com amostra inserida no tubo de quartzo. Fonte: do autor.	65
Figura 4.2 – Cimento resinoso dual Allcem (FGM, Joinville, SC, Brasil) utilizado para preparar as amostras. Fonte: do autor.....	67
Figura 4.3 – Recipiente de vidro confeccionado para acondicionar o cimento resinoso dual. Fonte: do autor.....	67
Figura 4.4 – Amostra de cimento resinoso dual no equipamento NMR-MOUSE prestes a ser irradiada. Fonte: do autor.	67
Figura 4.5 – Representação esquemática do experimento de NMR-MOUSE para a) CRDF e b) CRDQ. Fonte: do autor.	69
Figura 4.6 – Sistema de guias e matrizes. a. Anel de PVC; b. Matriz de poliacetal posicionada sobre o anel de PVC; c. Conjunto anel de PVC, silicone e pino de fibra de vidro White Post DC nº 3, e d. Matriz com conduto simulado. Fonte: Salomão, 2013	70
Figura 4.7 – Matriz utilizada para simulação da cimentação do pino de fibra de vidro. Fonte: Salomão, 2013	71
Figura 4.8 – Representação esquemática das secções do pino de fibra de vidro White Post DC nº 1 (FGM, Joinville, SC, Brasil). Fonte: Salomão, 2013.....	73
Figura 4.9 – Representação esquemática da matriz de PVC. Fonte: Salomão, 2013	75

Figura 4.10 – Representação esquemática da matriz de poliacetal. Fonte: Salomão, 2013.....	75
Figura 4.11 – Sistema de guias e matrizes. a) Anel de PVC; b). Matriz de poliacetal posicionada sobre o anel de PVC; c). Conjunto anel de PVC, silicone e PFVCl-3, d). Matriz com conduto simulado. Fonte: Salomão, 2013	75
Figura 4.12– Representação esquemática das amostras dos PFVCl-1 (G1) e PFVCl-1 (G2). Fonte: Salomão, 2013.	77
Figura 5.1 – Radicais livres gerados durante a fotopolimerização da resina dentária Z100 (3M ESPE), responsáveis pela formação de espectro de RPE. Na figura, A é amina e R é uma mistura de monômeros dimetacrilato de Bis-GMA e TEGDMA. Fonte: Fontes, 2014.	80
Figura 5.2 – Espectro de RPE em banda-X de nove linhas da resina fotopolimerizável Z100 com 9 linhas. Fonte: do Autor.....	81
Figura 5.3 – Diagrama de níveis de energia do Radical I. Fonte: Adaptado de Truffier-Boutry et al, 2003.	82
Figura 5.4 – Diagrama de níveis de energia do Radical III. Fonte: Adaptado de Truffier-Boutry et al, 2003.	82
Figura 5.5 – Hipótese de sobreposição dos níveis de energia para Radical I e Radical III. Fonte: Truffier-Boutry et al, 2003.	83
Figura 5.6 – Simulação de espectro de RPE em banda-X Radical I (a) e radical III (b) da resina composta Z100. Fonte: Fontes et al., 2014.	85
Figura 5.7 – Sobreposição da simulação “RI+RIII” com o espectro de RPE em banda-X da resina Z-100. Fonte: Fontes et al., 2014.	85
Figura 5.8 – Simulação do espectro em banda-Q dos radicais I e III. Fonte: Fontes et al., 2014.	86
Figura 5.9 – Sobreposição do espectro experimental com a soma dos espectros simulados para Radical I e Radical III em banda-Q. Fonte: Fontes et al., 2014.	87
Figura 5.10 – Simulação do espectro em banda-W dos radicais I e III. Fonte: Fontes et al., 2014.	88
Figura 5.11 – Sobreposição do espectro experimental com a soma dos espectros simulados para o Radical I e Radical III em banda-W. Fonte: Fontes et al., 2014.	88
Figura 5.12 – Modelo UB3LYP/6–31 + g(3df) utilizado para os cálculos de DFT. Fonte: Fontes et al., 2014.....	89

Figura 5.13 – Processo de degradação do BPO pela interação com a amina terciária DMPOH. Fonte: do autor.	90
Figura 5.14 – Ativação: Radical benzoilóxi reagindo com a ligação dupla de um monômero metacrilato. Fonte: do autor.	90
Figura 5.15 – Ativação: Radical benzoilóxi realizando abstração de hidrogênio de um monômero metacrilato. Fonte: do autor.	91
Figura 5.16 – Ativação: Radical N-metileno a) interagindo com a ligação dupla do grupo CH ₂ e b) realizando abstração de hidrogênio de um monômero metacrilato. Fonte: do autor.	91
Figura 5.17 – Espectro de RPE em banda-X do CRDQ. Fonte: do autor.	92
Figura 5.18 – Espectro de RPE do CRDQ em a) banda-Q e b) banda-W. Fonte: do autor.	92
Figura 5.19 – Espectros de RPE do CRDF em a) banda-X, b) banda-Q e c) banda-W. Fonte: do autor.	94
Figura 5.20 – Concentração de monômeros no domínio do tempo para CRDQ em diferentes perfis analisados por NMR-MOUSE. Fonte: do autor.	95
Figura 5.21 – Concentração de monômeros no domínio do tempo para CRDF em diferentes perfis analisados por NMR-MOUSE. Fonte: do autor.	96
Figura 5.22 – Ajuste dos modelos cinéticos derivados para a concentração de monômeros em função do tempo para cimento irradiado e para o cimento não irradiado, na profundidade de 7.1 mm. Fonte: do autor.	101
Figura 5.23 – Constantes características da reação de polimerização do CRDQ e CRDF. Fonte: do autor.	102
Figura 5.24 – Espectro de RPE em banda-X do cimento resinoso dual não irradiado (CRDQ) obtido a cada 10 s obtidos entre 1,5 e 6,5 min após a mistura das pastas colocadas lado a lado. Fonte: do autor.	103
Figura 5.25 – Espectro de RPE em banda-X do cimento resinoso dual não irradiado (CRDQ) obtido a cada 10 s entre 7 min e 10 min após a mistura das pastas colocadas lado a lado. Fonte: do autor.	104
Figura 5.26 – Amplitudes do sinal de RPE do CRDQ entre 0 e 10 minutos após a mistura das pastas. Fonte: do autor.	105
Figura 6.1 – Sobreposição de espectros das amostras AC, AM e AA de um pino estudado 10 min após a fotopolimerização.	107

Figura 6.2 – Concentração relativa de radicais livres nos diferentes terços para cada grupo experimental do cimento resinoso via pino de fibra de vidro translúcido. Fonte: do autor.....	108
Figura 6.3 – Sobreposição dos espectros de RPE em banda-X das amostras AC, AM, AP e AA do pino cônico. Fonte. do autor.	109
Figura 6.4 – Concentração relativa de radicais livres nos diferentes terços para o pino cônico (G1) e o pino cilíndrico (G2). Fonte: do autor.....	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Profundidades escolhidas para análise das amostras.....	68
Tabela 4.2 – Grupos experimentais e materiais avaliados	70
Tabela 4.3 – Dimensões dos pinos de fibra de vidro.....	72
Tabela 4.4 – Grupos experimentais	74
Tabela 5.1 – Intensidades das linhas de RPE devido à sobreposição dos radicais I e III.....	83
Tabela 5.2 – Parâmetros da simulação do espectro de RPE para.....	84
Tabela 5.3 – Parâmetros da simulação do espectro de RPE para o Radical I, com $S = \frac{1}{2}, I = \frac{1}{2}$ e $L = 0.5$	86
Tabela 5.4 – Parâmetros da simulação do espectro de RPE para o Radical I, com $S = \frac{1}{2}, I = \frac{1}{2}$ e $L = 0.5$	87
Tabela 5.5 – Valores do ajuste da solução da Eq. 6.7.	101
Tabela 6.1 – Concentração de radicais livres (%) na amostra de cada grupo experimental para os três terços estudados.....	107
Tabela 6.2 – Concentração relativa de radicais livres (%) 10 min após a mistura das pastas nas diferentes profundidades analisadas para o pino cônico (G1) e pino cilíndrico (G2).	109

LISTA DE ABREVIATURAS

AA	Amostra Apical
AC	Amostra Cervical
AM	Amostra Média
AP	Amostra Profunda
Bis-GMA	Bisfenol- A-glicidilmetacrilato
BPO	Peróxido de Benzoíla
CQ	Canforoquinona
CRDF	Cimento Resinoso Dual Irradiado
CRDQ	Cimento Resinoso Dual não Irradiado
DFT	Teoria do Funcional Densidade
DMPOH	4 - (N,N-dimethylamine)phenetyl alcohol
DMT	N,N-dimethyl-p-toluidine
G1	Grupo 1
G2	Grupo 2
NMR	Ressonância Magnética Nuclear
NMR-MOUSE	Explorador Universal Móvel de Superfície por Ressonância Magnética Nuclear
PFVCl-1	Pino de Fibra de Vidro Cilíndrico n°1
PFVCl-3	Pino de Fibra de Vidro Cilíndrico n°3
PFVCn-1	Pino de Fibra de Vidro Cônico n°1
PFVCn-3	Pino de Fibra de Vidro Cônico n°3
PPD	1-phenyl-1,2-propanedione
PVC	Policloreto de Polivinila
RCF	Resina Composta Fotopolimerizável
RI	Radical Livre I
RII	Radical Livre II
RIII	Radical Livre III
RL	Radical Livre
RPE	Ressonância Paramagnética Eletrônica
TEGDMA	Dimetacrilato de Trietilenoglicol
UDMA	Urethane dimethacrylate

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	PROBLEMA	21
1.2	OBJETIVOS.....	22
1.2.1	OBJETIVOS GERAIS	22
1.2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
1.3	JUSTIFICATIVA.....	23
1.4	ESTRUTURA DO TRABALHO	23
2	REVISÃO DA LITERATURA	25
2.1	RESINAS COMPOSTAS FOTOPOLIMERIZÁVEIS	25
2.2	COMPOSIÇÃO BÁSICA DE RESINAS COMPOSTAS	27
2.2.1	Inibidores de Reação	27
2.2.2	Iniciadores de Reação	28
2.2.3	Monômeros	29
2.2.4	Carga.....	29
2.2.5	Silanos – Agentes de União.....	30
2.3	CIMENTOS RESINOSOS PARA RETENÇÃO DE PINOS INTRARADICULARES	31
2.4	COMPOSIÇÃO DE CIMENTOS RESINOSOS	32
2.5	PINOS DE FIBRA DE VIDRO TRANSLÚCIDOS	33
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	35
3.1	INTRODUÇÃO À QUÍMICA DE POLÍMEROS	35
3.1.1	Indução	37
3.1.2	Propagação	38
3.1.3	Terminação	38
3.2	TEORIA DA RESSONÂNCIA MAGNÉTICA.....	40
3.2.1	A Função Hamiltoniana de um Sistema	40
3.2.2	Hamiltoniano de Spin	42
3.3	RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE).....	42
3.3.1	Paramagnetismo e Spin Eletrônico.....	42
3.3.2	Espectroscopia de RPE.....	43
3.3.3	Saturação de Potência e Tempos de Relaxação.....	47

3.3.4	Interações Hiperfinas	48
3.4	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	51
3.4.1	Dinâmica Clássica da Magnetização e Tempos de Relaxação	52
3.4.2	Free Induction Decay (FID) e Espectroscopia de NMR Pulsada	58
3.4.3	O Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear.....	61
3.4.4	Ressonância Magnética Nuclear Móvel de Superfície – NMR-MOUSE	62
4	METODOLOGIA.....	64
4.1	ESTUDO DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO DO CIMENTO RESINOSO DE CURA DUAL.....	64
4.1.1	Espectroscopia de RPE em Banda-X, -Q e -W e Cálculos de Estrutura Molecular Via DFT	64
4.1.2	NMR-MOUSE Para o Cimento Resinoso Dual	66
4.2	ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE UM PINO DE FIBRA DE VIDRO TRANSLÚCIDO NA POLIMERIZAÇÃO DO CIMENTO RESINOSO DUAL.....	69
5	ESTUDO DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO DO CIMENTO RESINOSO DE CURA DUAL.....	79
5.1	IDENTIFICAÇÃO DOS RADICAIS LIVRES GERADOS NO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO DA RESINA COMPOSTA FOTOPOLIMERIZÁVEL	79
5.1.1	Espectro de RPE em Banda-X da Resina Z100.....	81
5.1.2	Espectro de RPE em Banda-Q da Resina Z100.....	85
5.1.3	Espectro de RPE em Banda-W da Resina Z100.....	87
5.1.4	Cálculos Computacionais de Geometria Molecular (DFT).....	89
5.2	PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO DO CIMENTO RESINOSO ODONTOLÓGICO DE CURA DUAL.....	89
5.2.1	Identificação dos Radicais Livres Responsáveis pela Polimerização do Cimento Resinoso de Cura Dual	89
5.2.2	Cinética de Polimerização do Cimento Resinoso Dual	95
6	ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE UM PINO DE FIBRA DE VIDRO TRANSLÚCIDO NA POLIMERIZAÇÃO DO CIMENTO RESINOSO DUAL.....	106

6.1	PROFUNDIDADE DE POLIMERIZAÇÃO DO CIMENTO RESINOSO DUAL VIA PINO DE FIBRA DE VIDRO TRANSLÚCIDO	106
6.2	INFLUÊNCIA DA ANATOMIA DO PINO DE FIBRA DE VIDRO TRANSLÚCIDO	108
7	CONCLUSÕES	112
	REFERÊNCIAS	114
	APÊNDICE A – Artigo I	120
	APÊNDICE B – Artigo II.....	131
	APÊNDICE C – Artigo III.....	144

1 INTRODUÇÃO

A saúde bucal tem papel fundamental não apenas devido ao aspecto estético, mas como fator contribuinte à qualidade de vida. A Odontologia há mais de 150 anos busca formas de restaurar dentes comprometidos, sejam por trauma, cárie ou outros fatores, através de materiais que se assemelhem o máximo possível ao tecido humano. Esta busca por um material definitivo persiste não apenas pela estética de um dente natural, mas também por materiais que tenham comportamento físico e mecânico adequados e parecidos com o dente natural, além de boa interação biológica.

Os primeiros materiais restauradores dentários eram ligas de amálgama. Estas garantiam a recuperação da função mastigatória em molares e pré-molares, por exemplo. Entretanto, para o processo de restauração com amálgama é necessário retirar grande quantidade de tecido sadio, o que acarreta desgaste precoce, além de não possuir módulo de elasticidade bastante distinto do tecido natural e coloração metálica, prejudicando fortemente a estética do resultado final (ANUSAVICE, 2005; SALOMÃO, 2013).

Novos materiais para restauração foram desenvolvidos, a partir da década de 40, com o avanço nas pesquisas em polímeros sintéticos. Neste período, foram lançadas as primeiras resinas sintéticas e, mais tarde, em 1963, Bowen desenvolveu um material composto que conseguia unir estética favorável com propriedades mecânicas adequadas, boa interação biológica, fácil manipulação e baixo custo. O material desenvolvido por Bowen era uma resina composta com matriz monomérica de bisfenol- A-glicidilmetacrilato (Bis-GMA), um dimetacrilato associado a um silano para revestir partículas de carga inorgânicas a fim de obter melhor adesão à dentina (FONTES, 2009). Está presente ainda no compósito um iniciador da reação de polimerização, que depende do método de iniciação (fotocura ou autocura) (ANUSAVICE, 2005).

A restauração da estrutura dentária perdida é possível utilizando um material resinoso que é moldado na forma adequada e unido ao tecido dentinário. Uma vez obtido o formato, o material é polimerizado para tornar-se rígido o suficiente para que seja restaurada a estética e a funcionalidade do dente. A maior parte das resinas compostas odontológicas polimeriza-se por irradiação de luz azul visível que interage com o agente fotoiniciador (canforoquinona, CQ) para dar início à reação em cadeia de adição de monômeros a uma

molécula ativa. O resultado final é uma molécula extensa de alto peso molecular e uma matriz rígida (ANUSAVICE, 2005; SALOMÃO, 2013).

Em dentes tratados endodonticamente, quando há extensa perda coronária em regiões estéticas, é indicada a cimentação de um pino no canal radicular, que auxiliará na retenção do material restaurador. Nestes casos, existem, resumidamente, três materiais envolvidos: o cimento resinoso, utilizado para retenção do pino no canal radicular; o pino que vai servir de “âncora” para a restauração; e a resina composta, a qual substituirá o dente (SALOMÃO, 2013).

Atualmente, os pinos mais utilizados são pré-fabricados, divididos em metálicos e não metálicos. Comparativamente aos tradicionais pinos metálicos fundidos, os pinos pré-fabricados de fibra de vidro ganharam popularidade devido a sua estética, união ao tecido dentinário radicular e material restaurador coronário, baixo custo, ausência de corrosão e, principalmente, devido ao módulo de elasticidade ser semelhante ao da dentina, o que reduz a probabilidade de fratura radicular (CALIXTO, 2012; ANUSAVICE, 2005).

Assim como a resina composta, o cimento é um material resinoso que se polimeriza no interior do canal radicular para retenção do pino. Devido à anatomia do canal radicular, opacidade do material, potência da luz emitida pelo aparelho fotopolimerizador entre outros fatores, a radiação luminosa pode não atingir os pontos mais profundos do canal, o que prejudica todo o processo de cimentação, uma vez que, nestas regiões, não serão gerados radicais livres para dar início à reação em cadeia (ANUSAVICE, 2005). Desta forma, todo o procedimento fica comprometido. A qualidade da polimerização é determinada pelo grau de conversão de monômeros em polímeros indicando a quantidade de grupos metacrilatos reativos, que reagiram uns com os outros (FONTES et al., 2009; FONTES et al., 2014). A baixa concentração de radicais livres (ou seja, baixa taxa de iniciação) está entre as principais causas de insucesso clínico da restauração, tanto na parte estética (alterações de cor e forma) quanto em propriedades mecânicas (baixa resistência, durabilidade), podendo até levar a outras complicações clínicas, como infiltrações marginais (FONTES, 2009).

Considerando a cimentação de um pino, pode-se utilizar um cimento resinoso de dupla cura (dual) que une a capacidade de polimerização por irradiação à polimerização química (autocura), iniciada pela mistura das pastas base e catalisadora. Desta forma, mesmo em regiões onde a potência luminosa não é suficiente (ou até mesmo ausente), o material converterá monômeros em polímeros, resultando em melhor retenção do pino no canal radicular. Alternativamente, tem-se considerado a condução da luz emitida pelo

fotopolimerizador através do próprio pino de cimentação (SALOMÃO, 2013). Pinos de fibra de vidro translúcidos foram desenvolvidos com o intuito de conduzir a luz da porção cervical até a porção apical do canal radicular, na tentativa de aumentar a concentração de radicais livres gerados ao longo de toda a extensão deste e, assim, elevar a qualidade do polímero formado.

Dado a influência que os radicais livres exercem sobre o processo de restauração odontológica, torna-se de extrema relevância o conhecimento dos mecanismos de reação, agentes e fatores que influenciam o processo de geração de radicais livres e a conversão de monômeros em polímeros para o entendimento do problema e busca por materiais mais eficientes. Radicais livres são moléculas que possuem um elétron desemparelhado e, por esta razão, são altamente reativas. A Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) é uma técnica espectroscópica não destrutiva de alta resolução que vem sendo empregada no estudo de radicais livres em diversos ramos da ciência. Com esta técnica é possível identificar e quantificar as espécies paramagnéticas presentes em uma amostra. A espectroscopia de RPE fornece algumas vantagens frente a outras técnicas convencionais de caracterização por permitir o monitoramento completo do processo da cinética de reação de polimerização, sendo aplicável em qualquer que seja o tipo de iniciador da amostra, seja foto, químico ou dual (FONTES, 2009).

Muitos estudos têm sido desenvolvidos em materiais dentários com a utilização de RPE. Os primeiros trabalhos datam de 1964, quando Bullock e Sutcliffe estudaram os efeitos na polimerização de uma resina quando irradiada a diferentes comprimentos de onda (BULLOCK & SUTCLIFFE, 1964). Espectroscopia de RPE também tem sido empregada no estudo da dureza das resinas em comparação com a concentração relativa de radicais (SANO & MELO, 1999), assim como no estudo dos iniciadores (TESHIMA et al., 2003), tempo de cura (OTTAVIANI et al., 1992), desempenho mecânico (FONTES et al., 2009), estrutura molecular dos radicais livres gerados (FONTES et al., 2014), entre outros trabalhos.

Paralelamente, o Explorador de Superfícies Universal Móvel de Ressonância Magnética Nuclear (NMR-MOUSE, na sigla em inglês) detecta a concentração de monômeros em diferentes perfis de profundidade da amostra, e tem se mostrado bastante aplicável ao estudo do processo de polimerização de materiais odontológicos. Netto et al. 2013 estudaram a variação na concentração de monômeros com a profundidade de uma resina composta fotopolimerizável durante a irradiação. Neste trabalho foi possível determinar um

modelo para a cinética de reação em função da intensidade luminosa absorvida a diferentes profundidades (NETTO et. al., 2013).

1.1 PROBLEMA

Não existe um consenso sobre as espécies paramagnéticas envolvidas no processo de polimerização da resina odontológica fotopolimerizável, e muito se discute sobre a formação do espectro de radicais livres. Alguns dados em bandas –Q e –W na literatura (Fontes, 2009) podem auxiliar na determinação da estrutura hiperfina do espectro, mas testes e experimentos complementares são necessários. Alguns autores afirmam que o espectro de RPE de nove linhas obtido em banda-X é devido a somente uma espécie de radical de nove linhas, enquanto outros afirmam tratar-se de uma sobreposição de dois radicais, na forma “5+4” linhas. Outros modelos dão conta de que existem ao menos três espécies distintas em sobreposição com diferentes intensidades (“9+5” linhas), além de considerar uma das quais geradas em baixa quantidade ou com tempo de vida muito curto, não contribuindo para a formação do espectro (FONTES et al., 2014; TRUFIER-BOUTRY et al. 2003).

Com relação ao cimento resinoso, não é conhecido o espectro de RPE deste material para que seja possível dizer com exatidão quais são os radicais livres envolvidos em cada processo de ativação (fotocura/autocura), e apesar de semelhanças na formulação com as resinas compostas, pouca informação é encontrada sobre a cinética de polimerização do cimento resinoso de cura dual. Não existem na literatura dados sobre a concentração de monômeros ou radicais livres em função do tempo que possam demonstrar com clareza o processo de polimerização do material.

Quanto aos pinos de fibra de vidro, estudos óticos apontam translucidez do pino, resistência, longevidade, etc., mas pouco se pode dizer sobre a real influência do pino no processo clínico de cimentação, e a respeito de sua real capacidade de induzir a cura em pontos mais profundos do canal radicular. Existem dúvidas quanto à influência do formato do pino na polimerização do cimento, dado que a anatomia do pino pode ser cilíndrica, cônica, ou de dupla configuração (cilíndrico na primeira porção, e cônico na segunda porção).

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivos Gerais

1. Estudar o processo de polimerização do cimento resinoso odontológico de cura dual pela associação de técnicas espectroscópicas distintas, visando elucidar processos físicos e químicos da reação de polimerização nos dois protocolos de cura do material, assim como determinar a influência de um pino de fibra de vidro translúcido na polimerização do cimento resinoso dual.

1.2.2 Objetivos Específicos

- 1.1 Realizar experimentos de RPE em banda-X, -Q e -W da resina composta fotopolimerizável.
- 1.2 Executar simulações dos espectros em banda-X, Q- e -W e cálculo de geometria molecular da resina composta fotopolimerizável para obter a estrutura hiperfina dos radicais livres gerados.
- 1.3 Confirmar o modelo de sobreposição de dois radicais.
- 1.4 Obter os espectros de RPE em banda-X, -Q e -W do cimento resinoso de cura dual para cada método de iniciação da reação.
- 1.5 Verificar se o modelo de sobreposição de radicais se encaixa no processo de polimerização do cimento dual, para cada protocolo de iniciação.
- 1.6 Obter espectros de NMR-MOUSE em diferentes profundidades de cimento resinoso.
- 1.7 Verificar a dependência temporal da concentração de monômeros (via NMR-MOUSE) em cada processo de ativação e comparar com a dependência temporal da concentração de radicais livres.
- 1.8 Determinar um modelo para a cinética de reação de um cimento resinoso dual.
- 1.1 Demonstrar a aplicabilidade da técnica de RPE como método de avaliação do grau de conversão de materiais restauradores resinosos odontológicos.

- 2.2 Estudar a influência do pino de fibra de vidro translúcido no grau de conversão do cimento resinoso dual.
- 1.2 Determinar a profundidade de polimerização do pino de fibra de vidro translúcido.
- 2.4 Verificar a influência da anatomia do pino de fibra de vidro translúcido na polimerização do cimento resinoso.

1.3 JUSTIFICATIVA

A busca pela melhoria de materiais substitutos de tecidos humanos é de extrema relevância. O processo de restauração odontológica tem sofrido avanços consideráveis graças aos estudos laboratoriais e teóricos, e o entendimento completo do processo e das variáveis que possam influenciar seu desempenho sustenta a iniciativa de realização desta pesquisa. Este trabalho buscará fornecer informações e modelos para o entendimento do processo de polimerização da resina composta odontológica fotopolimerizável e do cimento resinoso de cura dual, assim como melhor entendimento da cimentação do pino intraradicular de fibra de vidro translúcido.

1.4 ESTRUTURA DO TRABALHO

Esta investigação busca associar um estudo de processos físicos e químicos dos materiais de restauração odontológica, fazendo uma ponte entre ciência pura e resultados que possam auxiliar na prática clínica. Desta forma, divide-se a pesquisa em duas vertentes:

- **Estudo do processo de polimerização do cimento resinoso de cura dual.**
- **Avaliação da espectroscopia de RPE como ferramenta alternativa no estudo do grau de conversão de polímeros odontológicos – polimerização via pino de fibra de vidro translúcido**

O trabalho está estruturado da seguinte forma: no Capítulo 2 foi realizada a revisão e discussão sobre resinas e cimentos odontológicos para melhor entendimento dos materiais tratados neste trabalho. No Capítulo 3 foi fornecida toda a fundamentação teórica necessária para o entendimento da metodologia e análise realizadas nesta pesquisa, como conceitos sobre química de polímeros, espectroscopia de RPE, eNMR-MOUSE. No Capítulo 4 apresentaram-se os materiais estudados e a metodologia utilizada em cada experimento e análise.

Com a união dos conceitos obtidos nos capítulos citados, o leitor está apto a compreender o material e as técnicas utilizadas, e, assim, interpretar corretamente os dados obtidos. Os resultados obtidos e análise de dados foram divididos em dois capítulos referentes aos objetivos gerais discutidos acima. O Capítulo 5 apresenta o estudo do processo de polimerização do cimento resinoso. O Capítulo 6 apresenta a aplicação da técnica de RPE no estudo da influência do pino de fibra de vidro translúcido no grau de conversão de um cimento resinoso dual. Finalmente, no Capítulo 7 foi realizada uma sumarização dos resultados e foram apresentadas as contribuições à literatura oferecidas por esta pesquisa.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo é fornecido um panorama geral sobre os materiais restauradores dentários resinosos estudados neste trabalho – a resina composta fotopolimerizável, utilizada para restauração parcial ou completa de dentes, e o cimento resinoso de dupla cura, utilizado para retenção de pino no canal radicular. O pino de fibra de vidro translúcido utilizado na cimentação também é estudado com enfoque na sua influência sobre a profundidade de polimerização por irradiação dentro do canal.

2.1 RESINAS COMPOSTAS FOTOPOLIMERIZÁVEIS

Durante a primeira metade do século XX o silicato era o único material restaurador estético disponível (RAWKE & ESCJUIVEL-UPSHAW, 1998), e há cerca de 150 anos é utilizada a liga de amálgama para restauração odontológica, de modo a reabilitar a função mastigatória em molares e pré-molares. Entretanto, apesar de ser um material de baixo custo e atingir o resultado esperado, o amálgama pode sofrer corrosão, fratura e ainda possui baixa resistência à tração. Além do mais, sua coloração bastante distinta da do dente natural e a grande quantidade de tecido sadio removido para a restauração são desvantagens que levaram à busca por materiais restauradores mais eficientes (BARATIERI et al., 1998). Vários candidatos à substituição do amálgama foram estudados, e, ao final dos anos 40, foram lançadas as primeiras resinas sintéticas destinadas à restauração odontológica. Tal material foi utilizado por ser insolúvel, de baixo custo e de fácil manipulação, porém não apresentava estética favorável. Em 1951, Oscar Hager desenvolveu a primeira molécula de dimetacrilato, fato que permitiu a produção da primeira matriz polimérica cruzada (ANUSAVICE, 2005).

Em 1962, Rafael Bowen desenvolveu o bisfenol- A-glicidilmetacrilato (Bis-GMA), uma extensa molécula que significou a chave para o avanço na química de resinas (BOWEN, 1982). O Bis-GMA é utilizado ainda hoje como base para o desenvolvimento de matérias dentários devido à baixa contração e alta resistência à fratura. Entretanto, o material resultante possui alta viscosidade, o que reduz a quantidade de carga que pode ser incorporada à matriz (BOWEN, 1982). Para reduzir a viscosidade é introduzido o dimetacrilato de Trietilenoglicol (TEG-DMA) como diluente. Esta combinação de monômeros tornou-se a mais popular e mais utilizada matriz monomérica para resinas dentais. Ambos os monômeros

possuem uma ligação dupla reativa e, quando polimerizados, formam ligações covalentes entre as cadeias de polímeros, chamadas de ligações cruzadas (TARLE et al., 2012).



Figura 2.1 – a) Antes e b) depois de um caso clínico original restaurado utilizando uma resina fotopolimerizável. Fonte: <http://www.clinicacanova.com.br> (acessado em 24/09/2014)

Um material restaurador ideal deve apresentar compatibilidade biológica e propriedades físicas similares às do dente natural, facilidade de manipulação, estética favorável, baixo custo e estabilidade química na cavidade oral. A resina deve ser insípida, inodora, atóxica e não irritante..

No sentido mais estrito do termo, *resina dental* (ou *resina odontológica/resina acrílica*) refere-se apenas ao componente metacrilato do material de restauração (Bis-GMA ,por exemplo). O termo *resina composta* surge pelo fato de geralmente terem adicionadas à sua composição uma parte inorgânica (partículas de carga) em suspensão numa matriz de resina para fornecer cor, estabilidade e resistência ao desgaste. Mais especificamente, *compósito* é um material multifase que exhibe as propriedades de ambas as fases (orgânica e inorgânica), as quais são complementares, e resulta em um material com propriedades melhoradas (TARLE et al., 2012).

As resinas compostas possuem três componentes estruturais básicos:

- Matriz – um material resinoso plástico que forma uma fase contínua e se une às partículas de carga.
- Carga – partículas de reforço e/ou fibras que se encontram dispersas na matriz.
- Agente de união (silanos) – agente que promove a adesão entre a carga e a matriz resinosa.

Compósitos naturais também podem ser encontrados. A dentina e o esmalte dentais são exemplos de compósitos encontrados na natureza. O esmalte, por exemplo, possui

95% em peso de estrutura inorgânica, 1% de estrutura orgânica e 4% de água. A dentina possui ao redor de 75% em peso de estrutura inorgânica (a maior parte de cristais de hidroxiapatita), 20% em peso de estrutura orgânica (a maior parte colágeno) e 5% em peso de água (RAWKE & ESCJUIVEL-UPSHAW, 1998). As resinas compostas restauradoras têm ainda outros componentes além dos já citados. Um sistema ativador-iniciador é necessário para converter a pasta plástica modelável em um material duro, resistente e durável. Em geral, resinas odontológicas são fotopolimerizáveis e fornecidas em bisnagas com uma única pasta. Juntamente com a parte orgânica e inorgânica da resina está um agente fotoiniciador, usualmente a canforoquinona, um composto químico capaz de absorver luz no comprimento de onda do azul visível (FONTES, 2009). Na formulação da resina é acrescentado um inibidor de reação para garantir que a resina não polimerize durante o período de armazenagem.

Resinas compostas de autopolimerização também foram desenvolvidas, embora tenham desaparecido gradativamente da prática clínica, nos anos 80, devido à popularidade dos materiais fotopolimerizáveis (TARLE et al., 2012). Mesmo muitos outros materiais e técnicas de polimerização tenham sido desenvolvidos, a maior parte dos compósitos é fotoativada, seja como o único ativador ou em sistema de dupla cura.

2.2 COMPOSIÇÃO BÁSICA DE RESINAS COMPOSTAS.

2.2.1 Inibidores de Reação

Para os materiais que são autopolimerizáveis, ou seja, aqueles que sofrem a cura dentro da cavidade bucal, é necessário que haja tempo hábil para a manipulação do material. Para que a polimerização do material não tenha início imediato após a mistura das pastas do ativador e do iniciador, é necessário um inibidor de reação. A reação também pode ser inibida por impurezas nos monômeros que possam reagir com os radicais livres e retardar a reação (RAWKE & ESCJUIVEL-UPSHAW, 1998). Os inibidores influenciam a duração do período de indução, assim como o grau de conversão.

A adição de um inibidor comum ao monômero, como a hidroquinona, inibe a polimerização espontânea se nenhum iniciador estiver presente e retarda a polimerização na presença de um iniciador. Resinas e cimentos resinosos odontológicos possuem, geralmente, 0,006% ou menos em sua composição de éter de metila de hidroquinona (RAWKE & ESCJUIVEL-UPSHAW, 1998; KONG et al., 2005). Pode ser utilizado ainda o eugenol para

retardar a polimerização por degradação do peróxido de benzoíla (FIJISAWA & KADOMA, 1997; KONG et al., 2005).

2.2.2 Iniciadores de Reação

Um fotoiniciador é uma molécula capaz de absorver luz e gerar radicais livres que iniciam o processo de polimerização (RAWKE & ESCUIVEL-UPSHAW, 1998). O sistema fotoiniciador mais comum é a canforoquinona (CQ), acelerado por uma amina terciária. Algumas formulações comerciais incluem outros fotoiniciadores, como 1-phenyl-1,2-propanedione (PPD), monoacylphosphine oxid (Lucirin TPO), e bisacylphosphine oxid (Irgacure 819), os quais são menos amarelados que CQ (TARLE et al., 2012). A canforoquinona é utilizada na forma de pó amarelado, de forma que sua adição ao compósito dificulta a obtenção de resultados estéticos favoráveis. Entretanto, sabe-se que a concentração inicial de fotoiniciador no compósito influencia o grau de conversão deste. Baixa quantidade de iniciador pode resultar em problemas mecânicos devido à baixa taxa de produção de radicais, enquanto que a alta concentração de iniciador torna o compósito amarelado e libera uma quantidade excessiva de radicais livres, fazendo com que polímeros com baixo peso molecular e cadeia curta sejam formados (STANSBURY, 2000). A quantidade adequada de fotoiniciador deve ser preparada de modo a garantir o maior grau de conversão com menor lixiviação dos componentes (RUEGGBERG; ERGLE; LOCKWOOD, 1997).

Associado ao iniciador está o coiniciador ou acelerador. Os coiniciadores são geralmente aminas terciárias, substância incolor que não interfere nas propriedades estéticas do material final.

As resinas autopolimerizáveis são iniciadas por um sistema de oxirredução, em uma combinação de peróxido de benzoíla (BPO) com N,N-dimethyl-p-toluidine (DMT) (CRAIG, 1997). Mesmo para resinas autopolimerizáveis é necessária a inserção no composto de aminas terciárias para atuar como coiniciador e promover a polimerização do material. (KWON et al., 2012).

2.2.3 Monômeros

Antes da polimerização os monômeros são mantidos unidos por forças de van der Waals com espaços que produzem energia potencial mínima. Como polímero, as unidades monoméricas são unidas por ligações covalentes com um espaço de energia potencial mínima que é aproximadamente 20% da existente entre os monômeros não reagidos, resultando numa contração volumétrica apreciável durante a polimerização. Esta contração produz tensões que não são liberadas da resina a partir do ponto em que começa a endurecer. Essas tensões se concentram na interface dente/compósito e enfraquecem a união, criando fendas nas quais podem aparecer manchas, cáries secundárias e demais problemas clínicos (RAWKE & ESCJUIVEL-UPSHAW, 1998).

Os monômeros dimetacrilatos utilizados nos materiais resinosos mais comuns são Bis-phenol-A-bis(glycidyl methacrylate) (Bis-GMA), e trietilenoglycol dimethacrylate (TEGDMA). Muitas vezes podem ser encontrados o Bis-phenol-A-dimethacrylate (Bis-EMA) e o urethane dimethacrylate (UDMA) (SIDERIDOU; ACHILIAS & KARAVA, 2006).

Como o Bis-GMA e o UDMA possuem cinco vezes (aproximadamente) o peso molecular do metacrilato de metila, a densidade de grupos com ligações insaturadas nos metacrilatos é aproximadamente um quinto maior que nos primeiros monômeros, o que reduz consideravelmente a contração de polimerização (RAWKE & ESCJUIVEL-UPSHAW, 1998). Pode-se aumentar a rigidez e resistência de um polímero utilizando um grupo dimetacrilato, uma vez que este aumenta o número de ligações cruzadas. Monômeros de alto peso molecular melhoram as propriedades mecânicas do compósito, porém elevam a viscosidade do mesmo. A introdução de TEGDMA, altamente fluido, dilui os monômeros de maior peso molecular e conseqüentemente diminui a viscosidade do compósito.

2.2.4 Carga

As partículas de carga fazem parte da fase inorgânica do compósito, e sua inserção no material reflete em aumento das propriedades físicas e mecânicas do material (desde que estas partículas de carga estejam bem unidas à matriz). Os principais benefícios são aumento da resistência ao desgaste e diminuição da expansão térmica e da contração volumétrica (RAWKE & ESCJUIVEL-UPSHAW, 1998; COMBE; BURKE; DOUGLAS,

1999). Os primeiros compósitos tinham como carga fibras de vidro, esferas de vidro, fosfato de cálcio sintético e sílica fundida. Posteriormente, novas técnicas foram desenvolvidas e materiais mais eficientes como sílica coloidal, vidro de bário, boro, zinco, estrôncio, silicato-lítio-alumínio, e vidro de flúor-silicato.

As partículas de carga são obtidas a partir da moagem, ou fresagem, do quartzo ou vidro, para produção de partículas que tenham de 0,1 a 100 μm de tamanho. Partículas de sílica submicrométricas de tamanho coloidal (chamadas de micropartículas, $\sim 0,04\mu\text{m}$) são obtidas por processo pirolítico ou de precipitação (RAWKE & ESCJUIVEL-UPSHAW, 1998).

As resinas compostas também podem ser classificadas de acordo com o tamanho médio das partículas de carga encontradas em maior número (RAWKE & ESCJUIVEL-UPSHAW, 1998).

- Macroparticuladas (15 – 100 μm)
- Híbridas (1 – 5 μm)
- Microhíbridas – combinação de micropartículas ($\sim 0,04\mu\text{m}$) com partículas de tamanho médio de 0,6 a 0,8 μm
- Microparticulada (0,04 μm)
- Nanoparticuladas
- Nanohíbridas

2.2.5 Silanos – Agentes de união

É fundamental que as partículas de carga estejam unidas à matriz resinosa para que a matriz polimérica mais flexível transfira as tensões para partículas de carga, de maior módulo de elasticidade (rígidas). A união adequada entre as fases orgânicas e inorgânicas do compósito é feita através da introdução de agentes de união. Organossilanos como o γ -metacriloxipropil trimetoxissilan são comumente utilizados. Um agente de união adequadamente aplicado pode promover resultados mecânicos melhores e impedir a lixiviação do material, uma vez que impede a penetração de água na interface carga-resina (RAWKE & ESCJUIVEL-UPSHAW, 1998).

2.3 CIMENTOS RESINOSOS PARA RETENÇÃO DE PINOS INTRARADICULARES

Em situações clínicas de grande destruição coronária, seja por cárie ou traumatismo dental, para viabilizar o procedimento restaurador, além do tratamento endodôntico, é necessário utilizar um sistema intraradicular para a retenção do material restaurador.



Figura 2.2 – Processo de cimentação de pino de fibra de vidro translúcido com cimento resinoso e o resultado final após restauração utilizando uma resina fotopolimerizável. Fonte: <http://www.odontocases.com.br> (acessado em 24/09/2014)

Considerando a iniciação da reação de polimerização, a cimentação dos pinos intraradiculares pode ser realizada com cimento resinoso de cura química (autopolimerizável), física (fotopolimerizável) ou de dupla polimerização/dual (física e química) (BRAGA; CESAR; GONZAGA, 2002; ROBERTS et al, 2004). Entretanto, os cimentos foto iniciados sofrem influência direta de fatores como: característica anatômica radicular; potência da luz emitida; distância do aparelho fotopolimerizador em relação ao material a ser fotopolimerizado; grau de translucidez do pino; quantidade e disposição das fibras no pino; quantidade de carga; tipo de monômero e grau de opacidade do cimento (FARIA et al., 2011; CAGIDIACO et al., 2008; YOLDAS & ALAÇAM, 2005), de modo que transmitir a luz às regiões dos terços médio e apical do canal radicular é bastante difícil. Se o grau de conversão não atingir valores satisfatórios, os monômeros não convertidos afetarão as propriedades mecânicas do compósito restaurador no final do procedimento (BRAGA; CESAR; GONZAGA, 2002; BOUILLAGUET et al, 2003; YOLDAS; ALAÇAM, 2005; GALHANO et al., 2008; CALIXTO. et al., 2012).

Embora a utilização de um cimento fotoativado ofereça maior tempo de trabalho, facilidade de manipulação e inserção no canal, as propriedades mecânicas do produto final irão depender da quantidade de radicais livres gerados na iniciação em toda a extensão do canal radicular (PEGORARO et al., 2007).

A proposta do cimento de polimerização dual é obter um material com tempo de trabalho prolongado e capaz de atingir elevado grau de conversão, na presença ou não da luz (BRAGA et al., 2002). Nestes materiais, polimerização química e física são complementares e independentes, havendo componentes ativadores/iniciadores de ambos, de forma que a cura do material ocorrerá mesmo que a potência luminosa não seja suficiente para excitar a canforoquinona (PEDREIRA, 2007). No entanto, alguns cimentos resinosos de polimerização dual apresentam grau de conversão insuficiente quando não irradiados (FARIA-E-SILVA, et al. 2007; SHADMAN, et al. 2012).

2.4 COMPOSIÇÃO DE CIMENTOS RESINOSOS

Compósitos de dupla cura são comercializados embisnagas de corpo duplo que armazenam a pasta base e o catalisador. Após o tempo de preparo (durante o qual radicais livres já estão sendo gerados na amostra), o material pode ser irradiado para dar lugar à fotoativação e assim terminar o processo de polimerização (KWON et al., 2012).

Os cimentos resinosos seguem a mesma estrutura básica das resinas compostas, tendo as fases orgânicas e inorgânicas. Assim como as resinas compostas, as fases são constituídas por:

- Iniciadores
- Monômeros
- Partículas de carga
- Inibidores de reação
- Agentes de união

A diferença reside no fato de a maior parte dos cimentos serem de polimerização dual, unindo a iniciação por degradação do peróxido de benzoíla (iniciação quimicamente induzida) e iniciação por absorção de luz azul visível (fotoiniciação). Os cimentos resinosos contêm maior concentração de inibidores, a fim de garantir que o material não endureça nos primeiros minutos após a mistura das pastas. A matriz monomérica é também à base de Bis-GMA, TEGDMA e UDMA, associada a partículas de carga inorgânica e agentes de união para garantir as propriedades físicas adequadas (KWON et al., 2012).

2.5 PINOS DE FIBRA DE VIDRO TRANSLÚCIDOS

Em situações clínicas de grande destruição coronária é necessário utilizar um sistema de retenção para o material restaurador. A indicação dos pinos intraradiculares é motivo de estudos (SALOMÃO, 2013; FARIA et al., 2011; CAGIDIACO et al., 2008; TAY; PASHLEY, 2007) e, independentemente do tipo de material com que são confeccionados, os mesmos têm por objetivo principal auxiliar na retenção do material restaurador coronário (GOMES et al., 2011; MACEDO; FARIA E SILVA; MARTINS, 2010). Inicialmente, também foi atribuída aos pinos intraradiculares a capacidade de aumentar a resistência do remanescente dental (CASTRO et al., 2012; ZOGHEIB et al., 2008; ASSIF et al., 1993).

Os pinos intraradiculares podem ser divididos em pré-fabricados e não pré-fabricados, e ainda em metálicos e não metálicos. Os pinos não metálicos são subdivididos em rígidos ou flexíveis, e estéticos ou não estéticos (FERNANDES; SHETTY; COUTINHO, 2003; THEODOSOPOULOU; CHOCHLIDAKIS, 2009).

Os pinos metálicos não pré-fabricados foram durante muito tempo os mais utilizados, mas seu emprego é dificultado por problemas clínicos devido ao seu módulo de elasticidade bastante diferente do da dentina, necessidade de desgaste dental, corrosão e necessidade de etapa laboratorial para confecção (HEYDECKE; PETERS, 2002; NUNES et al., 2009). Atualmente, os sistemas mais utilizados são os pinos pré-fabricados estéticos flexíveis, mais especificamente o pino de fibra de vidro pré-fabricado envolto numa matriz resinosa. Estes pinos devem ter a capacidade de transmitir a luz emitida pelo aparelho fotopolimerizador até as porções mais profundas da restauração, garantindo, assim, fotopolimerização uniforme do cimento resinoso utilizado em toda a extensão do canal radicular. Além da propriedade de transmissão de luz, estes materiais possuem propriedades mecânicas mais adequadas, adesão ao substrato dentinário do canal radicular e do material de cimentação, baixo custo e facilidade de manuseio, além de não sofrer corrosão pelos fluidos orais (PONTIUS; HUTTER, 2002; FERNANDES; SHETTY; COUTINHO, 2003; GRANDINI et al., 2005; MAZARO et al., 2006; PLOTINO et al., 2007; MACEDO; FARIA E SILVA; MARTINS, 2010).



Figura 2.3 – Pinos pré-fabricados de fibra de vidro translúcidos White Post DC (FGM, Joinville, SC) de diversos números (diâmetros). Fonte: www.casadental.com.br (acessado em 24/092014).

Os pinos pré-fabricados de fibra de vidro translúcidos tem, em geral, duplaconfiguração anatômica, sendo a primeira parte dos vinte 20 mm cilíndrica e a outra parte cônica.

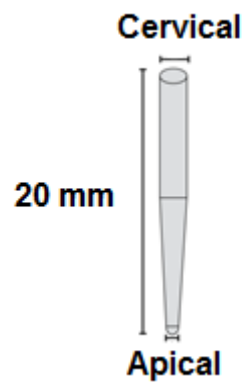


Figura 2.4 –Esquema representando um pino de fibra de vidro translúcido. Fonte: do autor.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo foi realizada a fundamentação teórica sobre o conceito de polímeros e técnicas experimentais utilizadas nesta pesquisa, RPE e NMR-MOUSE.

3.1 INTRODUÇÃO À QUÍMICA DE POLÍMEROS

Um polímero é um composto químico que consiste de grandes moléculas formadas pela união repetida de várias unidades menores, chamadas de monômeros (RAWKE & ESCJUIVEL-UPSHAW, 1998). Os polímeros podem ser classificados em orgânicos e os inorgânicos. Os polímeros orgânicos são formados por estruturas básicas e estáveis bem definidas e relativamente simples. Exemplos de polímeros orgânicos naturais bastante conhecidos são os hidrocarbonetos, como o etileno e o estireno, que podem ser utilizados na fabricação de plásticos (polietileno e poliestireno, respectivamente). Na natureza existem ainda os aminoácidos, que se polimerizam formando as proteínas. Os polímeros inorgânicos têm sido desenvolvidos como novos materiais utilizados na indústria, como alumina, aluminossilicatos. Utiliza-se o termo cura (ou presa) para se referir ao grau em que a polimerização progrediu.

A reação de polimerização pode acontecer por poliadição ou por condensação. Na poliadição, os monômeros são ativados um a cada vez e adicionados em sequência para formar uma longa cadeia de moléculas, chamada macromolécula. Na reação por condensação, as cadeias poliméricas são formadas pela ligação entre duas moléculas bifuncionais (aminoácidos, por exemplo), produzindo, na maior parte das vezes, um subproduto de baixo peso molecular, como água ou álcool.

Compósitos resinosos odontológicos são formados por monômeros orgânicos, os quais polimerizam-se basicamente pelo processo de adição de radicais livres. Um monômero pode ligar-se a outro quando existe a iniciação (através da indução) da reação de polimerização pela liberação de radicais livres (átomo ou grupos de átomos que possuem um elétron não emparelhado). Neste processo, os monômeros de baixo peso molecular são convertidos em materiais com alto peso molecular para obtenção de propriedades desejadas. Na ativação, o iniciador é degradado, gerando radicais livres que vão se unir ao monômero para estabilização. A partir daí tem início a adição sucessiva de monômeros formando uma

longa cadeia. A terminação ocorre quando há estabilização da macromolécula ativa. Desta maneira, a reação de polimerização pode ser dividida em três etapas: *Indução (Ativação e Iniciação)*, *Propagação* e *Terminação*.

Dois processos controlam a *indução* por radicais livres: a *ativação* de radicais e a *iniciação* (RAWKE & ESCJUIVEL-UPSHAW, 1998). A *ativação* de radicais livres pode ocorrer através da aplicação de calor, incidência de luz (fotoniado), ionização, iniciação eletroquímica etc., ou seja, qualquer processo que libere radicais livres na amostra (CARRAHER, 2007). Após a ligação do radical a uma molécula de monômero, a reação está *iniciada*.

Em compostos odontológicos, a fonte mais comum de radicais livres é a Amina. O produto químico formador de radicais não é um catalisador, embora seja muito comumente chamado desta maneira, porque entra na reação química e torna-se parte do composto químico final (RAWKE & ESCJUIVEL-UPSHAW, 1998). É mais correto denominá-lo iniciador (FONTES, 2009).

Em geral, resinas compostas com ativação química e por luz visível são as mais utilizadas na Odontologia. Um dos requisitos dos compostos polimerizáveis por adição de radicais, é a presença de moléculas com um grupo insaturado, ou seja, uma dupla ligação. Durante a excitação, a canforquinona atrai as moléculas de amina terciária ativadora, formando um complexo ativado. Um segundo tipo de indução é quimicamente ativado pela temperatura da cavidade bucal. Tal sistema consiste em pelo menos dois reagentes que quando misturados sofrem uma reação química que libera radicais livres. Estes reagentes são armazenados separadamente para garantir que não haja indução antes do necessário, e, desta forma, os sistemas de ativação química são normalmente constituídos de duas partes separadas na embalagem. Como exemplo de sistema quimicamente induzido tem-se a amina terciária como ativador e o peróxido de benzoíla como iniciador. Estas resinas, e também os cimentos resinosos que utilizam este sistema, são chamados de autoativados (RAWKE & ESCJUIVEL-UPSHAW, 1998).

Após a *ativação*, a *iniciação* se dá quando um radical livre primário aproxima-se de um monômero com ligação dupla de alta densidade de elétrons e um elétron é extraído formando uma ligação entre o monômero e a molécula de radical. Desta maneira, os radicais livres ligam-se a um lado da molécula de monômero deixando um sítio reativo no lado oposto do monômero. A Fig. (3.1) mostra um exemplo da iniciação do metacrilato de metila.

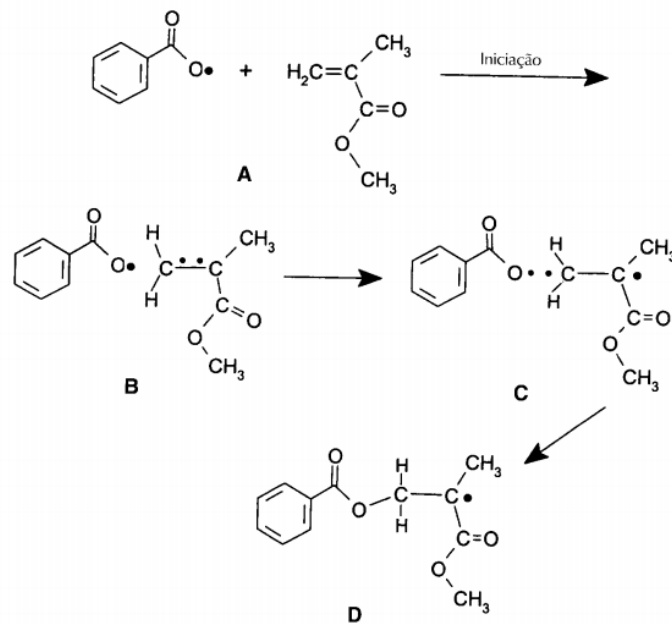


Figura 3.1 - Indução do metacrilato de metila. Fonte: Rawke & Escjuivel-Upshaw, 1998, pg 148.

Na Figura 3.1, a molécula de peróxido de benzoíla (BPO) possui um sítio reativo que ataca a ligação dupla do grupo CH₂ do metacrilato de metila para estabilização (A). Após esta ligação, ocorre a transferência do sítio ativo do oxigênio para o carbono terciário (B e C), transformando o monômero numa molécula ativa (D).

3.1.1 Indução

Em geral, a decomposição de um iniciador (I) pode ser expressa pela seguinte equação



onde k_d é a constante de decomposição e assume-se que o iniciador é decomposto para formar dois radicais, um dos quais é menos reativo. Em termos da taxa de decomposição do iniciador, pode-se escrever a taxa de decomposição como

$$R_d = -\frac{d[I]}{dt} = k_d[I], \quad (3.2)$$

onde R_d é a taxa de decomposição do iniciador e [I] a concentração de iniciador na amostra. O radical mais ativo se une a um monômero, que se torna reativo por ainda carregar um elétron desemparelhado. A iniciação de uma cadeia de radicais começa pela adição de um radical

(R^*) a uma molécula de Amina, a qual irá ligar-se ao monômero metacrilato, onde k_i é a constante de iniciação.



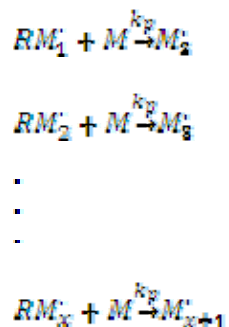
Entretanto, apenas uma fração f (fator de eficiência) de radicais iniciam o crescimento da cadeia. Em termos da constante de iniciação k_i , tem-se a taxa de iniciação R_i dada por

$$R_i = \frac{d[M^*]}{dt} = k_i [R^*] [M] = 2k_d f [I] \quad (3.4)$$

Desta maneira é iniciada a adição de monômeros à cadeia.

3.1.2 Propagação

A propagação é uma reação bimolecular que se dá pela adição de um novo radical livre um uma molécula de monômero através de indefinidas repetições deste passo.



Assumindo que a reatividade é independente do comprimento da cadeia, a velocidade de propagação da cadeia é dada por

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [M] [M^*] \quad (3.5)$$

3.1.3 Terminação

A terminação da polimerização por adição de radicais livres geralmente acontece pela combinação de duas macromoléculas radicalares (macroradicaís). A Figura 3.2 mostra um esquema da terminação por combinação.

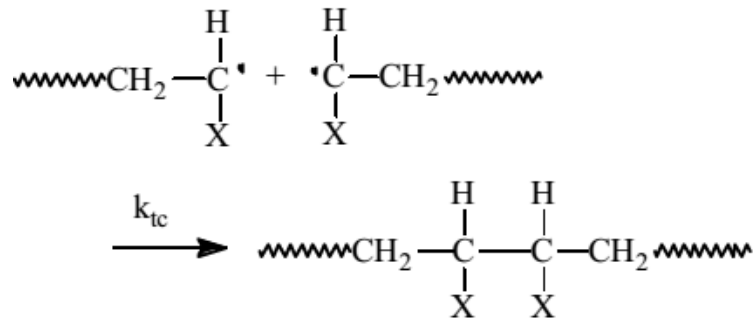


Figura 3.2 - Esquema representando a terminação da reação por combinação de dois macrorradicais. Fonte: do autor

Nota-se que existe uma configuração “cabeça-cabeça” na combinação para formação do “polímero morto”. A taxa de terminação da reação R_t é dada por

$$R_t = -\frac{d[M^\cdot]}{dt} = 2k_t[M^\cdot][M^\cdot] \quad (3.6)$$

Considerando um estado estável na concentração de espécies transientes, $[M^\cdot] = \text{cte}$,

$$\frac{d[M^\cdot]}{dt} = 0, \quad (3.7)$$

o que significa que os radicais são gerados e consumidos à mesma taxa ($R_i = R_t$). Desta forma, obtém-se que

$$2fk_d[I] = 2k_t[M^\cdot]^2 \rightarrow [M^\cdot] = \left(\frac{fk_d[I]}{k_t}\right)^{1/2} \quad (3.8)$$

Sabendo que a taxa de propagação R_p é igual à taxa de polimerização r_p e substituindo o resultado encontrado para $[M^\cdot]$ na taxa R_p , obtém-se

$$R_p = r_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M] \left(\frac{fk_d[I]}{k_t}\right)^{1/2} \quad (3.9)$$

Integrando a equação da taxa de decomposição do iniciador R_d desde um tempo inicial t_0 até um tempo t qualquer se encontra a concentração de iniciadores em função do tempo e da concentração inicial I_0 , dadapor

$$[I] = I_0 e^{-k_d(t-t_0)} \quad (3.10)$$

Substituindo este resultado na Eq. (3.9),

$$r_p = \frac{d[M]}{dt} = -\left(\frac{k_p^2 k_d f I_0}{k_t}\right)^{1/2} \left(e^{-\frac{k_d}{2}(t-t_0)}\right) [M]. \quad (3.11)$$

A Eq. (3.11) é uma Equação Diferencial Ordinária (EDO) de primeira ordem linear e separável. A solução desta EDO é

$$\ln \left[\frac{[M(t)]}{[M_0]} \right] = -2 \left(\frac{k_p^2 f I_0}{k_d k_t} \right)^{1/2} \left(1 - e^{-\frac{k_d}{2} (t-t_0)} \right). \quad (3.12)$$

A Eq. (3.11) fornece a velocidade da reação de polimerização, enquanto a Eq. (3.12) fornece o logaritmo neperiano da razão entre a concentração de radicais num dado tempo e a concentração inicial.

3.2 TEORIA DA RESSONÂNCIA MAGNÉTICA

3.2.1 A Função Hamiltoniana de um Sistema

Para casos onde a energia potencial é independente do tempo, a energia total de um sistema físico pode ser representada por uma função matemática, a função hamiltoniana (POOLE; FARACH, 1976). A energia de um átomo que contenha elétrons desemparelhados ou núcleos de spin não nulo pode ser expressa em termos do operador hamiltoniano

$$H = H_{el} + H_{CF} + H_{LS} + H_{SS} + H_{ze} + H_H + H_{zn} + H_{Hn} + H_Q. \quad (3.13)$$

Pode-se definir e tratar separadamente cada um dos termos desta equação, dentre os quais os três primeiros correspondem à *hamiltoniana atômica* e os seis últimos à *hamiltoniana de spin*.

H_{el} é o operador hamiltoniano eletrônico, que fornece a energia total dos elétrons ao redor do núcleo considerando suas energias cinéticas, energia potencial de cada elétron com respeito aos núcleos e a energia de repulsão dos elétrons entre si, respectivamente, na forma

$$H_{el} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} - \sum_{i,j} \frac{z_n e^2}{r_{ni}} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (3.14)$$

onde n indica soma estendida aos núcleos, i e j indicam somas estendidas aos elétrons, p e m são o momento linear e a massa do elétron, respectivamente, z_n é a carga nuclear do n ésimo núcleo com o qual o elétron i interage, r é a distância e e é a carga do elétron (POOLE; FARACH, 1976).

O termo H_{CF} é a energia do campo cristalino, o qual desloca e desdobra a energia eletrônica e tem sua origem nas cargas eletrostáticas dos íons, por exemplo, e é resultante de um potencial elétrico na forma

$$V = \sum_{i,j} \frac{Q_i}{r_{ij}}, \quad (3.15)$$

com as cargas iônicas dadas por Q_i . Esta expressão leva em conta a aproximação para a carga pontual e geralmente são considerados somente os vizinhos mais próximos. A interação do spin atômico com sua própria órbita é descrita por H_{LS} ,

$$H_{LS} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S}, \quad (3.16)$$

onde λ é a constante de acoplamento spin-órbita, e L e S são os operadores do momento cinético orbital e de spin, respectivamente. A interação spin-spin é dada por

$$H_{SS} = D \left[S_x^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E (S_x^2 - S_y^2). \quad (3.17)$$

Quando há simetria axial $E = 0$ no termo de interação spin-spin, logo o termo de Efeito Zeeman eletrônico é, neste caso,

$$H_{ze} = \beta \vec{H} \cdot (\vec{L} + 2\vec{S}). \quad (3.18)$$

$$H_{ze} = \beta \vec{S} \cdot \vec{g} \cdot \vec{H}. \quad (3.19)$$

O Efeito Zeeman eletrônico geralmente é anisotrópico, e em casos de vários spins a equação acima pode ser escrita em forma de somatório. Quanto ao termo de Zeeman nuclear, este é dado por

$$H_{zn} = \sum_i (g_{ni} \beta_n \vec{H} \cdot \vec{I}_i). \quad (3.20)$$

o qual é três ordens de grandeza inferior ao Efeito Zeeman eletrônico e é geralmente isotrópico. Estes dois termos dão conta, respectivamente, das interações principais em Ressonância de Spin Eletrônico (também conhecida como Ressonância Paramagnética Eletrônica) e da Ressonância Magnética Nuclear. Quanto ao Efeito Zeeman do elétron os níveis de energia podem ainda sofrer separação devido ao campo magnético residual de spins nucleares não nulos dos átomos vizinhos (POOLE; FARACH, 1976). Este efeito é conhecido como interação hiperfina e é definido por

$$H_{HF} = \vec{S} \sum_i \vec{A}_i \cdot \vec{I}_i \quad (3.21)$$

A interação spin-spin nuclear é dada por

$$H_{II} = \sum_{i \neq j} \vec{I}_i \cdot \vec{J}_i \cdot \vec{I}_j \quad (3.22)$$

eo termo de energia quadrupolar principal é dado por

$$H_Q = \frac{e^2 Q}{4I(2I-1)} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right) [3I_z^2 - I(I+1) + \eta(I_x^2 - I_y^2)] \quad (3.23)$$

onde Q é o momento quadrupolar, $\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$ é o gradiente do campo e η é o parâmetro de assimetria.

3.2.2 Hamiltoniano de spin

Para as técnicas de RPE e NMR são tomados somente os termos dos operadores de spin eletrônico (RPE) e de spin nuclear (NMR) para determinação dos níveis de energia e interações do elétron desemparelhado e átomo com spin nuclear não nulo, respectivamente. Simplificadamente pode-se escrever

$$H = H_{ze} + (H_{HF} + H_{SS})(RPE); \quad (3.24)$$

$$H = H_{zn} + [H_{II}] (NMR). \quad (3.25)$$

3.3 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)

3.3.1 Paramagnetismo e spin Eletrônico

O paramagnetismo somente pode ser entendido no contexto da mecânica quântica, a qual postula a existência do spin eletrônico, uma grandeza física quantizada intrínseca das partículas elementares. As espécies paramagnéticas são caracterizadas por possuir um número ímpar de elétrons em seu último orbital, fazendo com que a soma de momentos magnéticos tenha um resultado líquido diferente de zero (ORTON, 1968; PAKE, 1973). Em outras palavras, uma espécie paramagnética possui um elétron desemparelhado, gerando um campo

magnético residual. Os férmions (classe de partículas elementares da qual faz parte o elétron) possuem momento magnético intrínseco definido pelo vetor de spin $\vec{S} = \frac{1}{2}\hbar$. A relação entre o momento magnético e o spin eletrônico é dada por

$$\vec{\mu}_s = -\frac{g\beta}{\hbar}\vec{S}, \quad (3.26)$$

onde g é o fator de Landè e $\beta = \frac{e}{2m}\hbar$ é o magnéton de Bohr. Aplicando-se um campo magnético externo H_0 na direção z sobre um conjunto de elétrons verifica-se experimentalmente que os vetores de spin alinham-se em duas direções, $+z$ e $-z$. Desta forma, a energia do elétron depende da projeção do vetor de spin sobre a componente z , e a teoria quântica estipula que esta componente do spin eletrônico é $S_z = \pm\frac{1}{2}\hbar$, o que significa que o momento magnético do elétron pode assumir apenas duas projeções sobre o campo aplicado, e conseqüentemente $\mu_z = \pm\frac{1}{2}g\beta$.

Sabendo que a energia associada à presença de um dipolo magnético $\vec{\mu}$ em um campo magnético externo \vec{B}_0 é por $E = \vec{\mu} \cdot \vec{B}_0$, os níveis de energia de um elétron desemparelhado na presença de um campo magnético uniforme são

$$E_+ = +\frac{1}{2}g\beta B_0 \text{ (estado up)}; E_- = -\frac{1}{2}g\beta B_0 \text{ (estado down)}. \quad (3.27)$$

Desta forma, a diferença entre os níveis de energia é $\Delta E = E_+ - E_- = g\beta B_0$. A separação dos níveis de energia eletrônicos pela interação com um campo magnético externo é comumente chamada de *interação fina*.

3.3.2 Espectroscopia de RPE

A ressonância, classicamente, é um fenômeno relacionado ao movimento de oscilação/vibração de um corpo com uma força periodicamente aplicada sobre este. Se a força aplicada está em fase com a oscilação do objeto, diz-se que a força e a oscilação do objeto estão em ressonância. Um exemplo muito simples pode ser dado considerando uma criança em um balanço. Intuitivamente, sabe-se que para que a criança vá mais alto (amplitude) é preciso aplicar a força de impulsão no momento em que esta atinge o ponto máximo com o mesmo intervalo de tempo necessário para um movimento completo de oscilação do balanço

(força em fase com o movimento oscilatório). Isto nada mais é que a aplicação do fenômeno de ressonância.

Quanticamente, a ressonância é um pouco diferente. O elétron somente é levado para um estado mais energético, ou seja, uma órbita superior, se este receber quantidade de energia exatamente igual à diferença de energia entre os estados fundamental e excitado, chamado quantum de energia. Quando aplicado um campo magnético externo a degenerescência dos níveis de energia do elétron desemparelhado é removida e os estados *up* e *down* assumem diferença ΔE . Se sobre esta amostra incidir radiação eletromagnética com energia $E = h\nu$ com a mesma intensidade ΔE , o elétron desemparelhado absorverá a energia do campo eletromagnético da radiação incidente e realizará uma transição de estado. Este é o fenômeno de ressonância de spin eletrônico, ou Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) (ORTON, 1968; PAKE, 1973). Com isso, define-se a condição de ressonância entre a radiação incidente e o campo magnético externo aplicado à amostra

$$E_{\text{incidente}} = \Delta E_{\text{eletrônico}},$$

$$h\nu = g\beta E_0. \quad (3.28)$$

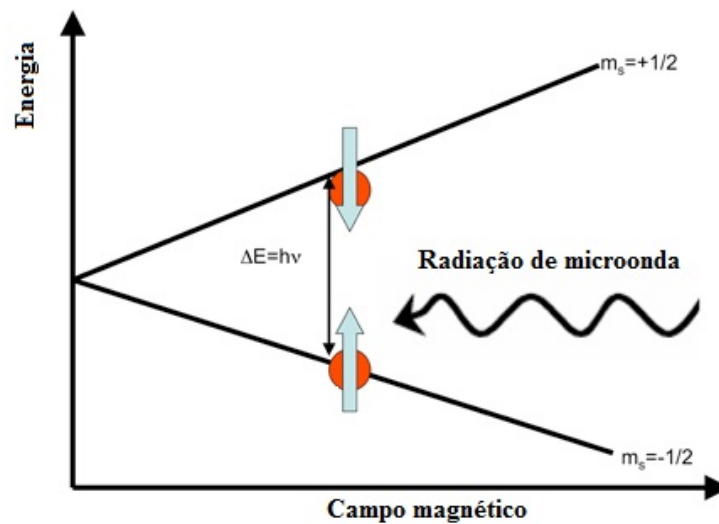


Figura 3.3 - Representação da ressonância de spin eletrônico em campo magnético variável. Fonte: Do autor.

Em suma, a Ressonância Paramagnética Eletrônica consiste em colocar as amostras que contenham elétrons desemparelhados na presença de um campo magnético externo para separar os estados de spin pelo efeito Zeeman, de forma que seja possível promover um estado de spin menos energético para o estado mais energético através da absorção ressonante de radiação eletromagnética (microondas) (ORTON, 1968; PAKE, 1973).

O aparelho emite radiação de microondas em frequência constante sobre a amostra variando o campo magnético aplicado para separação dos níveis de energia eletrônicos. A curva de absorção de microonda somente é detectada quando o campo aplicado é exatamente o necessário para a transição, formando, assim, o espectro de absorção. Na realidade, o espectro de RPE é a primeira derivada da curva de absorção (ORTON, 1968; PAKE, 1973). Na Figura 3.4 pode-se observar que os pontos onde a inclinação da reta tangente muda de sinal correspondem ao pico e ao vale do sinal de RPE. A vantagem da utilização da primeira derivada do sinal de absorção é a facilidade na determinação das larguras de linha, além de fornecer informações mais diretas respeito do tempo de relaxação do sistema de spins.

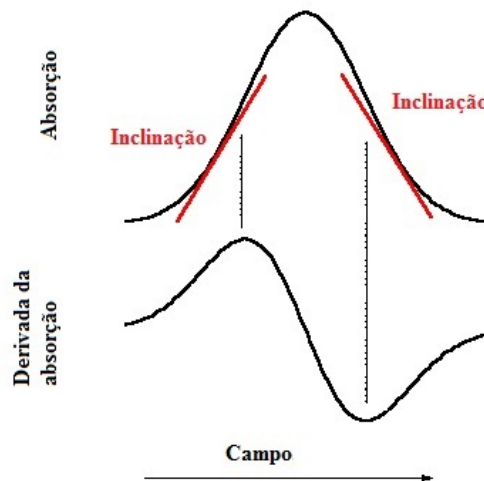


Figura 3.4 - Representação da formação do espectro de uma linha de RPE. Fonte: <http://web.nmsu.edu/~snsn/classes/chem435/Lab7/> Acesso: 15/01/2015

O fator g da condição de ressonância (Eq.3.27) também é conhecido como fator espectroscópico, e indica a “posição” na escala de campo magnético na qual ocorrerá a ressonância. Seu valor reflete o ambiente eletrônico/atômico em torno do elétron desemparelhado, ou seja, a alteração do campo magnético local que o elétron sente devido à presença de outros átomos/núcleos, de forma que cada amostra possui seu próprio fator espectroscópico, o que torna uma grandeza que pode ser utilizada para caracterização da amostra (PLONKA; ELAS, 2002). O fator espectroscópico num sistema ligado é dado pela função de Landè,

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}, \quad (3.29)$$

onde J é o momento angular total, L é o momento angular orbital do elétron e S o momento magnético de spin. Para o caso do elétron livre $g = 2,00232$. O fator g como apresentado na Eq. (3.29) é independente da direção do campo aplicado apenas para sistemas isotrópicos. Em sistemas anisotrópicos as propriedades de ressonância são descritas em termos dos eixos cristalinos (ou moleculares). Se os eixos principais do sistema forem X , Y e Z , o fator g orientado ao longo da direção X será g_{XX} , o fator g orientado em Y será g_{YY} e o fator g orientado em Z será g_{ZZ} . Para um sistema isotrópico $g_{XX} = g_{YY} = g_{ZZ}$, e para um sistema com simetria axial em Z , por exemplo, X e Y são equivalentes e o fator g paralelo à direção do campo é dado por $g_{\parallel} = g_{ZZ}$, e o fator g para o plano perpendicular ao plano de \vec{B} tem-se $g_{\perp} = g_{XX} = g_{YY}$ (ALGER, 1968; PLONKA; ELAS, 2002; ORTON, 1968).

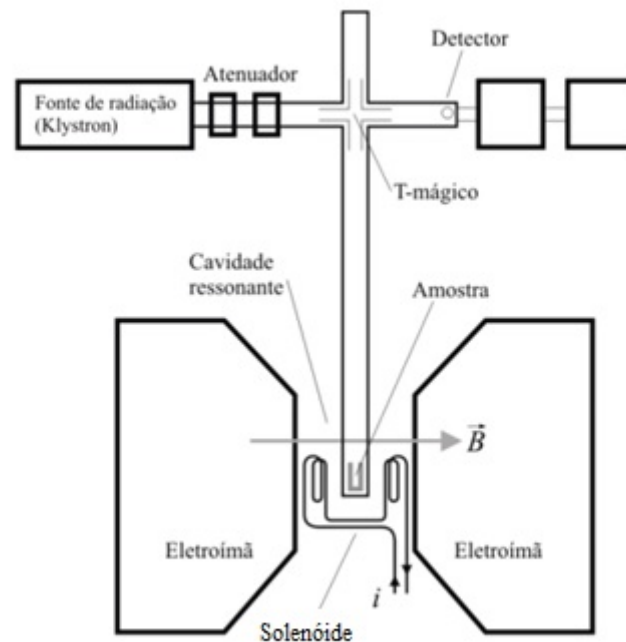


Figura 3.5 – Representação do espectrômetro de RPE. Fonte: Do autor.

A Figura 3.5 apresenta o esquema de um espectrômetro de RPE, com a fonte de microondas, o eletroímã (gerador do campo magnético responsável pela separação dos níveis energéticos), e o conjunto cavidade ressonante – solenóide (campo de modulação). Em um espectrômetro de RPE, a cavidade ressonante estabelece a frequência de microonda incidente, contribui para a sensibilidade do equipamento, além de ser um fator importante na resolução do espectro. A cavidade ressonante possui um fator de qualidade, Q , que é definido como

$$Q = 2\pi \frac{\text{Energia armazenada}}{\text{Energia dissipada por ciclo}}$$

O solenoide é responsável pelo campo de modulação, utilizado para fazer com que a mesma intensidade de campo magnético seja varrida várias vezes. A definição adequada da modulação do campo pode garantir um sinal sem deformações. A melhor condição é obtida quando a modulação é por volta de $\frac{1}{4}$ da largura de linha do espectro obtido (ALGER, 1968).

Existem diversas frequências(bandas) de espectrômetros disponíveis. Os mais utilizados são banda-X (9,75 GHz), banda-Q (35,0 GHz) e banda-W (94,0 GHz). A banda-X é a mais empregada mundialmente, devido aos custos do espectrômetro e maior variedade de tamanhos de amostras possíveis de serem avaliadas. A vantagem do estudo em frequências mais altas reside na possibilidade da separação de espécies paramagnéticas que possam se apresentar sobrepostas em banda-X, uma vez que o fator espectroscópico g depende do campo magnético aplicado.

3.3.3 Saturação de Potência e Tempos de Relaxação

Considerando que um sistema de spins em presença de um campo magnético externo admite dois níveis de energia devido ao Efeito Zeeman, a diferença de população entre os níveis é dada pela distribuição de Boltzmann $\frac{N_-}{N_+} = e^{\epsilon/kT}$, onde N_- e N_+ representam a população nos dois níveis, e $\epsilon = g\beta H$ a diferença de energia entre estes. Para que haja uma absorção detectável de energia de microonda incidente, é necessário que $N_- \neq N_+$. Quando excitados, os spins irão interagir com o ambiente e retornar ao estado fundamental, criando ou espalhando fônons até que seja atingido o equilíbrio térmico. O tempo necessário para o sistema de spins retornar ao estado fundamental e atingir o equilíbrio térmico é chamado tempo de relaxação, e pode ocorrer de duas maneiras (ALGER, 1968).

- Relaxação spin-rede (ou relaxação longitudinal) (T_1): A relaxação ocorre através da transferência de energia de um spin para um modo de vibração da rede
- Relaxação spin-spin (ou relaxação transversal) (T_2): A relaxação ocorre pela interação de spins desemparelhados com outros dipolos magnéticos na vizinhança.

Quando a potência de microonda incidente é alta demais, pode ocorrer a saturação, uma diminuição na intensidade do sinal de RPE relacionada com a diferença de população entre os níveis de energia eletrônicos. Se a potência for grande o suficiente para tornar

$N_{\uparrow} = N_{\downarrow}$, não será observada nenhuma absorção ressonante líquida pela amostra (ALGER, 1968).

Sistemas com alto tempo de relaxação spin-rede saturam facilmente, de forma que é necessário aplicar testes de saturação antes do experimento visando melhor resolução, assim como maior precisão na determinação dos parâmetros espectroscópicos. Para isto, é necessário coletar dados da intensidade do sinal de RPE em função da potência de microonda. Na ausência de saturação, o sinal adquirido no detector é proporcional à raiz quadrada da potência de microondas incidente (ALGER, 1968).

3.3.4 Interações Hiperfinas

Além de interagir com o campo magnético externo aplicado, o elétron desemparelhado interage com o campo magnético gerado por núcleos de spin nuclear não nulo em sua vizinhança, de forma que surge um desdobramento da linha de absorção. Esta interação do elétron desemparelhado com o campo produzido pelo momento magnético nuclear é chamada de *interação hiperfina*.

Considerando \vec{B}_0 o campo magnético externo aplicado e \vec{B}_N o campo magnético gerado pelo momento nuclear, a condição de ressonância torna-se

$$h\nu = g\beta |\vec{B}_0 + \vec{B}_N|, \quad (3.30)$$

com os campos dados na forma vetorial. Um vetor de spin nuclear I pode assumir $2I+1$ valores de momento magnético de spin nuclear (m_I), e a regra de seleção para transições entre níveis de energia no núcleo é tal que a diferença de energia entre os níveis envolvidos na transição seja nula, ou seja, $\Delta m_I = 0$. Para exemplificar, considere um elétron desemparelhado interagindo com um átomo de hidrogênio, cuja abundância na natureza do isótopo com $I=1/2$ é extremamente alta, portanto toma-se como ponto de partida este valor para o spin nuclear. Aplicando-se o campo externo H_0 os níveis de energia do momento magnético de spin do elétron são desdobrados em dois, como mostra a Figura 3.6. Em seguida, cada um dos níveis desdobrados interage com o campo magnético gerado pelo núcleo de hidrogênio, na vizinhança, que por conta do spin nuclear $I=1/2$ possui $2\frac{1}{2} + 1 = 2$ estados

possíveis para m_I , sendo $m_I = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$. Desta forma, cada nível de energia desdobrado pela interação fina se desdobra em mais dois níveis de energia devido à interação hiperfina.

A transição de estados eletrônicos deve obedecer à regra de seleção $\Delta m_I = 0$, portanto apenas duas transições são permitidas para o sistema, de forma que haverá duas linhas de ressonância, uma para quando há a transição do nível $-1/2$ para $-1/2$ e outra de $+1/2$ para $+1/2$ conforme mostra a Figura 3.6. A Figura 3.7 representa o desdobramento da curva de absorção ressonante devido à interação hiperfina, e o respectivo sinal de RPE (primeira derivada da curva de absorção).

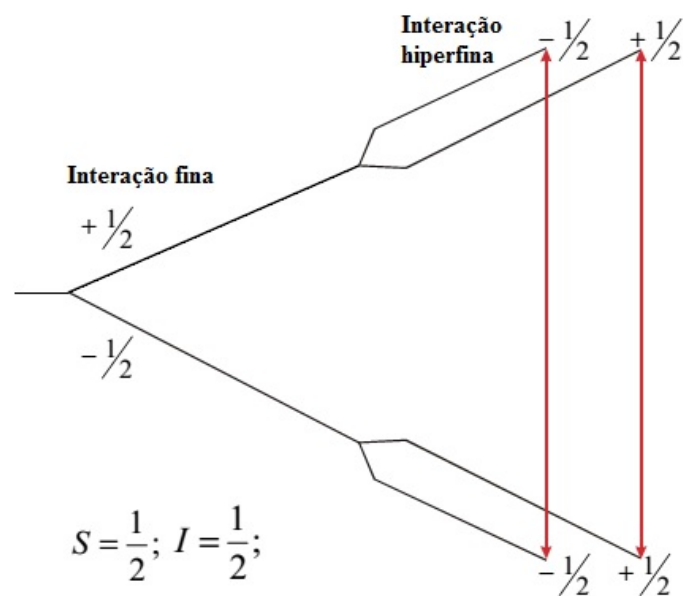


Figura 3.6 – Representação dos níveis de energia da interação de um elétron desemparelhado ($S=1/2$) com um campo magnético externo e com um núcleo de spin nuclear $I=1/2$. Fonte: PICCINATO, 2009.

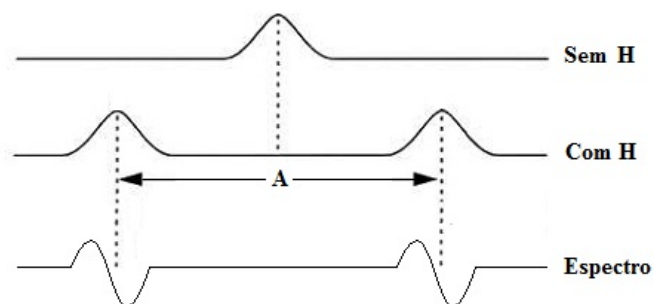


Figura 3.7 Representação do desdobramento da linha de estrutura fina da absorção ressonante de um elétron desemparelhado quando interagindo com um átomo de hidrogênio. Fonte: adaptado de PICCINATO, 2009.

Assim como o parâmetro g rotula a interação do elétron com o campo magnético externo, existe um parâmetro que classifica as interações hiperfinas, chamado de *parâmetro de interação hiperfina* (A) (muitas vezes chamado de *hfcc*, sigla para *hyperfine coupling constant*). O parâmetro *hfcc* pode ser associado à distância (em escala de campo) entre as linhas hiperfinas do espectro de RPE.

Como dito anteriormente, na espectroscopia de RPE os termos da hamiltoniana de spin são suficientes para a descrição do problema. A função hamiltoniana de spin para o sistema com uma interação com spin nuclear como exemplificado acima pode ser escrita como

$$H = (g\beta\vec{B} \cdot \vec{S}) + (A\vec{I} \cdot \vec{S}). \quad (3.31)$$

Quando o elétron desemparelhado interage com mais de um núcleo, há ainda mais desdobramentos, e o espectro pode ter linhas de diferentes intensidades. Por exemplo, se o elétron desemparelhado representa um radical livre com quatro átomos de hidrogênio em sua vizinhança, as linhas vão se desdobrar conforme representa a Figura 3.8 abaixo.

Os números ao lado das barras na Figura 3.8 representam a intensidade do pico resultante devido à sobreposição dos níveis de energia quando desdobrados. Desta forma, verifica-se que o elétron interagiu separadamente com cada átomo de hidrogênio, formando um espectro de RPE de cinco linhas, com a linha central, seis vezes mais intensa que a primeira, e a última linha. Esta análise da estrutura hiperfina do espectro de RPE é bastante interessante e pode auxiliar no estudo de uma estrutura molecular, uma vez que desvendando os parâmetros de interação hiperfina e ordem das interações, entre outros parâmetros, pode-se caracterizar a amostra. Associando os valores obtidos a uma simulação computacional pode-se dizer qual molécula está gerando o sinal de RPE, ou seja, caracterizar a amostra.

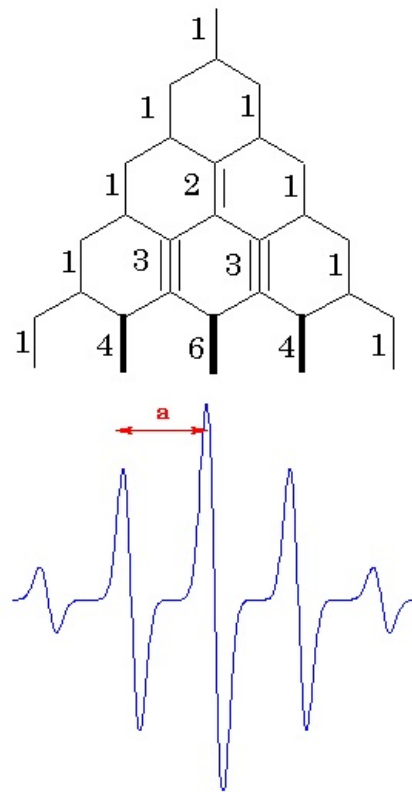


Figura 3.8 – Representação do diagrama de níveis de energia de um elétron desemparelhado na presença de quatro átomos de hidrogênio, relacionando a sobreposição de níveis de energia com a intensidade do sinal de RPE. Fonte: FONTES, 2009.

Quando existe mais de uma interação com spin nuclear, o hamiltoniano do sistema pode ser escrito como

$$H = (g\beta\vec{H} \cdot \vec{S}) + (A_1\vec{I}_1 \cdot \vec{S}) + (A_2\vec{I}_2 \cdot \vec{S}) + \dots + (A_n\vec{I}_n \cdot \vec{S}) \quad (3.32)$$

A amplitude do sinal de RPE depende da concentração de spins, da probabilidade de transição, da temperatura e de condições experimentais, como intensidade do campo magnético aplicado, frequência de microondas, potência da microonda incidente e grau de saturação.

3.4 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

A Ressonância Magnética Nuclear (NMR, na sigla em inglês) é uma técnica espectroscópica amplamente utilizada por pesquisadores das mais diversas áreas, dada a variedade de materiais que podem ser estudados. Espectros de ressonância de sólidos e

líquidos podem dar informações detalhadas sobre a estrutura molecular de uma amostra, assim como propriedades de polímeros. Neste trabalho utilizou-se a técnica de NMR-MOUSE (acrônimo em inglês para Explorador de Superfícies Móvel Universal por Ressonância Magnética Nuclear) para estudo da concentração de monômeros em diferentes profundidades, visando correlacionar os resultados com os dados obtidos por espectroscopia de RPE para a concentração de radicais livres.

Nesta seção foi realizada uma introdução à técnica de NMR, apresentando primeiramente os aspectos teóricos envolvendo a ressonância de radiação eletromagnética com um spin nuclear em campo estático. Posteriormente foram discutidos os métodos experimentais utilizados e os espectros de NMR. Ao final, foi apresentado o esquema de um espectrômetro de NMR e a técnica de NMR-MOUSE.

3.4.1 Dinâmica Clássica da Magnetização e Tempos de Relaxação

Considere uma partícula clássica com momento magnético $\vec{\mu}$ e momento angular \vec{L} em um campo magnético estático \vec{B} . Sabe-se, da teoria eletromagnética, que o momento magnético é proporcional ao momento angular,

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{L}, \quad (3.33)$$

sendo a constante de proporcionalidade γ a *razão giromagnética*. Para uma partícula de massa m e carga q girando em um círculo de raio R , a razão giromagnética é dada por

$$\gamma = \frac{q}{2m}. \quad (3.34)$$

A energia total \mathcal{H} da partícula em presença do campo estático é

$$\mathcal{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu B \cos(\theta). \quad (3.35)$$

Derivando a energia total com relação a θ obtém-se a força generalizada associada a esta coordenada

$$-\dot{p}_\theta = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \theta} = \mu B \sin(\theta) = \vec{\mu} \times \vec{B}, \quad (3.36)$$

que nada mais é que o torque $\vec{\Gamma}$ de \vec{B} sobre o momento magnético. A Segunda Lei de Newton para as rotações diz que a taxa de variação do momento angular é proporcional ao torque exercido sobre o sistema. Deste modo, o torque é dado por

$$\vec{\Gamma} = \frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{B}. \quad (3.37)$$

Multiplicando a Eq. (3.37) por γ obtém-se uma equação de movimento para o momento magnético,

$$\gamma \frac{d\vec{L}}{dt} = \frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\mu} \times \gamma \vec{B}. \quad (3.38)$$

Considerando um campo magnético estático $\vec{B} = B_0 \hat{k}$, as soluções desta equação para os três eixos coordenados são

$$\mu_x(t) = \mu_x(0) \cos(\omega_0 t); \quad (3.39a)$$

$$\mu_y(t) = \mu_y(0) \sin(\omega_0 t); \quad (3.39b)$$

$$\mu_z(t) = \mu_z(0), \quad (3.39c)$$

com $\omega_0 = \gamma B_0$ a frequência de precessão do momento magnético em torno do campo $B_0 \hat{k}$. Em uma amostra com um número N muito grande de momentos magnéticos, a magnetização \vec{M} da amostra é essencialmente a soma vetorial dos momentos individuais,

$$\vec{M} = \sum_i^N \vec{\mu}_i. \quad (3.40)$$

Neste ponto a intuição diz que se deve simplesmente substituir esta soma na Eq. (3.38) para obter algo do tipo

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{M} \times \gamma \vec{B}, \quad (3.41)$$

esperando uma solução do tipo

$$M_x(t) = M_x(0) \cos(\omega_0 t); \quad (3.42a)$$

$$M_y(t) = -M_y(0) \sin(\omega_0 t); \quad (3.42b)$$

$$M_z(t) = M_z(0). \quad (3.42c)$$

No entanto, ao considerar a soma dos momentos magnéticos aleatórios, a magnetização resultante no instante inicial será zero, de modo que após a aplicação do campo a magnetização \vec{M} continuará nula. Quando um campo magnético é aplicado a um conjunto de momentos magnéticos, estes tendem a alinhar-se com o campo aplicado a fim de minimizar a energia do sistema. Para que haja minimização da energia deve haver um “reservatório” capaz de receber o excesso de energia liberada (OLIVEIRA & DE JESUS, 2011). Em uma amostra, cada momento magnético interage em maior ou menor grau com os demais graus de liberdade do sistema, como elétrons atômicos ou de condução, fônons, magnons e entre si. São essas interações que permitem que o momento magnético libere energia para alinhar-se com o campo magnético estático aplicado. Tais graus de liberdade recebem o nome de *rede*, e sem esse mecanismo não há como a energia magnética diminuir, resultando em magnetização nula.

A magnetização leva um tempo característico para se estabelecer, que depende da natureza das interações entre os momentos magnéticos e a rede. Este tempo característico é chamado de *tempo de relaxação spin-rede* T_1 . Para resolver o paradoxo da magnetização de um conjunto de momentos magnéticos com orientação aleatória, deve ser incluído na Eq. (3.41) um termo de relaxação correspondente a T_1 .

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{M} \times \gamma \vec{B} + \frac{\vec{M}_0 - \vec{M}}{T_1} \quad (3.43)$$

Na Eq. (3.43) \vec{M}_0 é a magnetização de equilíbrio, ou seja, a magnetização que surge na direção do campo $B_0 \hat{k}$ após um longo período de tempo. Supondo $\vec{M}_0 = M_0 \hat{k}$, a solução da Eq. (3.43) para $\vec{B} = B_0 \hat{k}$ é

$$M_x(t) = M_x(0) e^{-t/T_1} \cos(\omega_0 t); \quad (3.44a)$$

$$M_y(t) = -M_y(0) e^{-t/T_1} \sin(\omega_0 t); \quad (3.44b)$$

$$M_z(t) = M_0 \left(1 - e^{-t/T_1}\right). \quad (3.44c)$$

Observa-se, do conjunto de soluções, que se $M_x(0)$, $M_y(0)$ e $M_z(0)$ são nulos no instante inicial, não haverá magnetização no plano xy em $t = 0$. É natural que um campo aplicado na direção z não produza magnetização transversal, apenas longitudinal.

Após a aplicação do campo estático \vec{B}_0 na direção z , um segundo campo magnético transversal \vec{B}_1 pode ser aplicado para “projetar” a magnetização no plano xy . Tal magnetização transversal retorna para seu valor de equilíbrio, zero, em um tempo característico que, em princípio, pode ser diferente de T_1 . Por conta disso é introduzido um segundo termo correspondente ao *tempo característico de relaxação spin-spin* T_2 , chamado de *relaxação da magnetização transversal*. Ainda considerando o campo estático \vec{B}_0 ao longo da direção z , a Eq. (3.43) pode ser desmembrada da seguinte forma, para conter os dois tempos de relaxação.

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma B_0 M_y - \frac{M_x}{T_2}; \quad (3.45a)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\gamma B_0 M_x - \frac{M_y}{T_2}; \quad (3.45b)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1}. \quad (3.45c)$$

Em geral, $T_2 \leq T_1$. As soluções para este sistema são:

$$M_x(t) = M_x(0) e^{-t/T_2} \cos(\omega t); \quad (3.46a)$$

$$M_y(t) = -M_y(0) e^{-t/T_2} \sin(\omega t); \quad (3.46b)$$

$$M_z(t) = M_0 \left(1 - e^{-t/T_1}\right). \quad (3.46c)$$

Já foi visto que aplicando um campo magnético estático $B_0 \hat{e}_z$ em um momento isolado este precessará em torno do campo com frequência $\omega_0 = \gamma B_0$. Pode-se associar esta frequência de precessão do sistema momento-campo com a frequência $f = \sqrt{k/m}$ de oscilação do sistema massa-mola. Ou seja, ω é a frequência natural do sistema momento-campo. Aplicando um campo magnético oscilante na mesma frequência, o sistema absorverá energia do campo de forma ressonante (OLIVEIRA & DE JESUS, 2011). Desta forma, o campo \vec{B}_1 aplicado para gerar a magnetização transversal é um campo oscilante, produzido por uma corrente AC percorrendo um solenoide. Tal campo pode ser considerado, por exemplo, linear ao longo da direção x , com $\vec{B}_1(t) = B_1 \cos(\omega t) \hat{e}_x$. Entretanto, a solução da equação diferencial torna-se muito complexa, e é mais simples considerar um “campo girante” no plano xy ,

$$\vec{B}_1(t) = B_1 \cos(\omega t) \hat{e}_x + B_1 \sin(\omega t) \hat{e}_y \quad (3.47)$$

A vantagem da introdução de um campo girante é que se pode introduzir juntamente um sistema de coordenadas que gira com o campo, de forma que é possível descrever as equações de movimento neste referencial. No referencial do sistema girante, o campo \vec{E}_1 aplicado se torna estático. Define-se referencial inercial como o referencial do laboratório.

Com o sistema girante representado com linhas, as relações entre os vetores de base nos dois sistemas são

$$\hat{i} = \cos(\omega t)\hat{i}' - \sin(\omega t)\hat{j}' \quad (3.48a)$$

$$\hat{j} = \sin(\omega t)\hat{i}' + \cos(\omega t)\hat{j}' \quad (3.48b)$$

$$\hat{k} = \hat{k}' \quad (3.48c)$$

Um vetor de magnetização \vec{M} escrito na base do referencial girante é

$$\vec{M} = M_x'\hat{i}' + M_y'\hat{j}' + M_z'\hat{k}' \quad (3.49)$$

As Equações de movimento envolvem derivadas no referencial inercial. Ao derivar a Eq. (3.49) com relação ao observador do laboratório, é preciso lembrar que os vetores de base também variam com o tempo, logo

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \left[\frac{dM_x'}{dt}\hat{i}' + \frac{dM_y'}{dt}\hat{j}' + \frac{dM_z'}{dt}\hat{k}' \right] + \vec{M} \times \vec{\omega} \quad (3.50)$$

com $\vec{\omega} = \omega\hat{k}$. O termo entre colchetes é a derivada da magnetização no referencial girante, que pode ser denotado por $\frac{d'\vec{M}}{dt'}$, levando a

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \frac{d'\vec{M}}{dt'} + \vec{M} \times \vec{\omega} \quad (3.51)$$

No referencial girante, o campo magnético total é estático e igual a $\vec{B} = B_1\hat{i}' + B_0\hat{k}'$. Rearranjando os termos, obtém-se a taxa de variação da magnetização no referencial girante,

$$\frac{d'\vec{M}}{dt'} = \frac{d\vec{M}}{dt} - \vec{M} \times \omega \quad (3.53)$$

Como $\vec{\omega} = \omega\hat{k}$ e $\hat{k} = \hat{k}'$, a Eq. (3.53) torna-se

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\vec{M} \times \omega \hat{k}' + \vec{M} \times \gamma (\mathbf{B}_1 \hat{i}' + B_0 \hat{k}') \quad (3.54)$$

Adicionando os termos de relaxação,

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\vec{M} \times \omega \hat{k}' + \vec{M} \times \gamma (\mathbf{B}_1 \hat{i}' + B_0 \hat{k}') - \frac{M_x \hat{i}' + M_y \hat{j}'}{T_2} + \left(\frac{M_0 - M_z}{T_1} \right) \hat{k}' \quad (3.55)$$

A Eq. (3.55) fornece a taxa de variação da magnetização total após a aplicação de um campo estático $B_0 \hat{k}'$ e um campo oscilante $\vec{B}_1(t) = B_1 \cos(\omega t) \hat{i}' + B_1 \sin(\omega t) \hat{j}'$ no referencial girante. Definindo, daqui por diante, que as equações se referem ao sistema girante, suprime-se a notação com linha. Separando em componentes, obtém-se um conjunto de equações, conhecidas como Equações de Bloch.

$$\frac{dM_x}{dt} = (\omega_0 - \omega)M_y - \frac{M_x}{T_2}; \quad (3.56a)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -(\omega_0 - \omega)M_x + \omega_1 M_z - \frac{M_y}{T_2}; \quad (3.56b)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = -\omega_1 M_y + \frac{M_0 - M_z}{T_1}, \quad (3.56c)$$

com $\omega_1 = \gamma B_1$ a frequência de precessão da magnetização nuclear em torno de \vec{B}_1 . A condição de ressonância do campo oscilante com o sistema nuclear é $\omega = \omega_0$.

As Equações de Bloch descrevem a dinâmica clássica da magnetização nuclear na presença de um campo estático e um campo oscilante transversal, do ponto de vista do observador no sistema girante (OLIVEIRA & DE JESUS, 2011). Desprezando os termos de relaxação, é possível verificar que, na ressonância, a magnetização gira em torno do eixo x com velocidade angular ω_1 . Na ressonância, o campo B_0 desaparece no referencial do sistema girante, de forma que os spins nucleares interagem apenas com B_1 . Neste caso, os momentos magnéticos estão sujeitos a um campo estático efetivo, que possui componente B_1 na direção do eixo x , e componente B_0 na direção do eixo z . O campo efetivo depende da diferença de frequência entre o campo girante e a frequência natural do sistema, como mostra a Eq. (3.57)

$$\vec{B}_{\text{eff}} = B_1 \hat{i} + \left(B_0 - \frac{\omega}{\gamma} \right) \hat{k} \quad (3.57)$$

Aqui, $\frac{\omega}{\gamma}$ é um campo “fictício” no sistema girante, cujo valor é definido por ω .

Existem três tipos básicos de experimentos possíveis de serem realizados em Ressonância Magnética Nuclear: CW (*Continuous Wave*), para o estudo da absorção de RF pela amostra, FID (*Free Induction Decay*), utilizado para estudo de estruturas moleculares e NMR pulsado, utilizado para imageamento através de ecos de spin (*Spin Echoes, SE*), estudo de polímeros, etc. A seguir é feita a descrição detalhada de FID e SE, bases para experimentos de NMR pulsado.

3.4.2 Free Induction Decay (FID) e Espectroscopia de NMR Pulsada

Para um experimento de FID, a amostra é irradiada com um único e curto pulso de rádio frequência (RF) com duração suficiente para realizar a magnetização transversal (90°), e então observa-se o sinal de ressonância magnética nuclear desde a magnetização transversal até o decaimento total no tempo de relaxação T_2 .

Os spins nucleares tendem a alinharem-se com a direção do campo. Devido a diferenças nas interações com vizinhos, alguns conjuntos de spins irão precessar em diferentes frequências em torno do campo B_0 . O pulso de 90° proporciona a magnetização transversal, cuja intensidade decresce à medida que conjuntos de spin precessam mais rapidamente ou mais lentamente que a média. Ou seja, no instante do pulso de RF de 90° os spins nucleares precessam em fase, mas imediatamente começam a defasar pelas interações com vizinhos, diminuindo o sinal de magnetização transversal. A Figura 3.9 representa este processo.

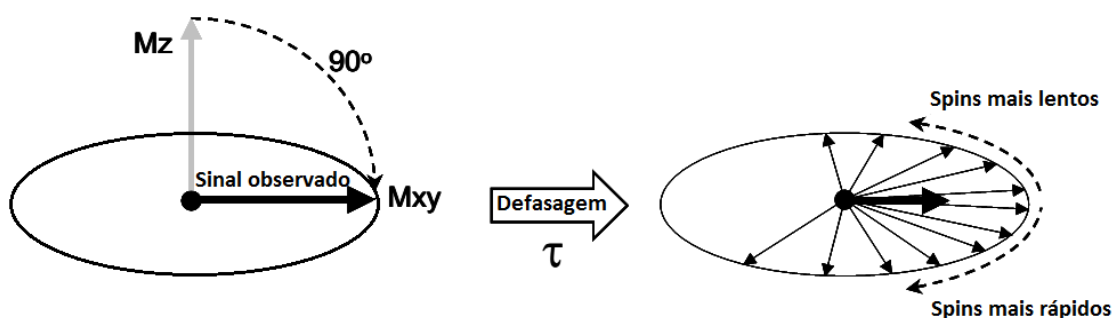


Figura 3.9 - Representação da magnetização transversal e espalhamento dos vetores de spin no plano transversal devido à defasagem na frequência de precessão. Fonte: <http://afni.nimh.nih.gov/sscc/>. Acesso em 04/02/2015

Devido à relaxação da magnetização transversal após cessar o pulso de RF, há variação do fluxo magnético entre as bobinas do detector. A Figura 3.10 representa o sinal de amplitude de corrente elétrica induzida nas bobinas do detector em função do tempo. Pode-se observar que o sinal característico é uma função seno amortecida, e sua amplitude é modulada pela exponencial negativa do tempo de relaxação transversal.

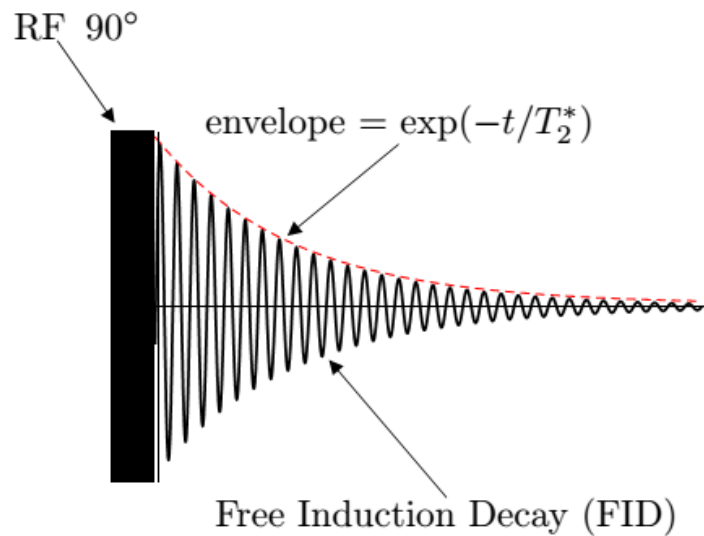


Figura 3.10 - Representação do sinal de FID de um pulso de 90°. Em ênfase a modulação da onda seno amortecida. Fonte: lms.mitx.mit.edu

Utilizando a transformada de Fourier pode-se transformar essa função de tempo em função de frequência (amplitude \times frequência), produzindo os conhecidos espectros de NMR. A Figura 3.11 Representa um sinal típico de NMR utilizando um padrão de tetrametilsilano (TMS), mostrando a existência de um composto CHCl_3 .

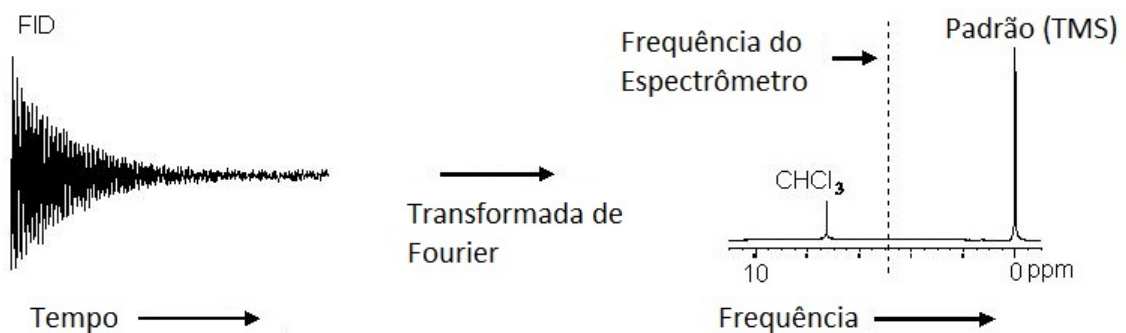


Figura 3.11- Representação de um sinal de FID e a respectiva transformada de Fourier. Fonte: <http://ishigirl.tripod.com/pchem/nmr.html>. Acesso em 04/02/2015

Na técnica de NMR pulsado, a amostra é irradiada com dois ou mais pulsos de RF visando observar um sinal de eco de spin, cujo pico de energia ocorre em algum instante depois dos pulsos de RF. Mais especificamente, inicia-se com um pulso de excitação de 90° , espera-se um período de tempo τ e, em seguida, aplica-se um pulso de 180° .

Um pulso de 180° inverte a orientação dos spins, e a magnetização volta a aparecer com um pico de energia, chamo eco de spin, devido à recuperação de fase. A Figura 3.12 representa a inversão de orientação dos spins e recuperação de fase. Após a recuperação de fase o sinal da magnetização transversal volta para o estado natural de magnetização nula. A Figura 3.13 representa a amplitude dos sinais de magnetização observados, o spin echo, e o tempo τ , que é o intervalo de tempo entre o pulso de 90° e o pulso de 180° . É possível observar que o echo time (tempo necessário para surgimento de um eco após a aplicação do pulso de 90°) é sempre 2τ .

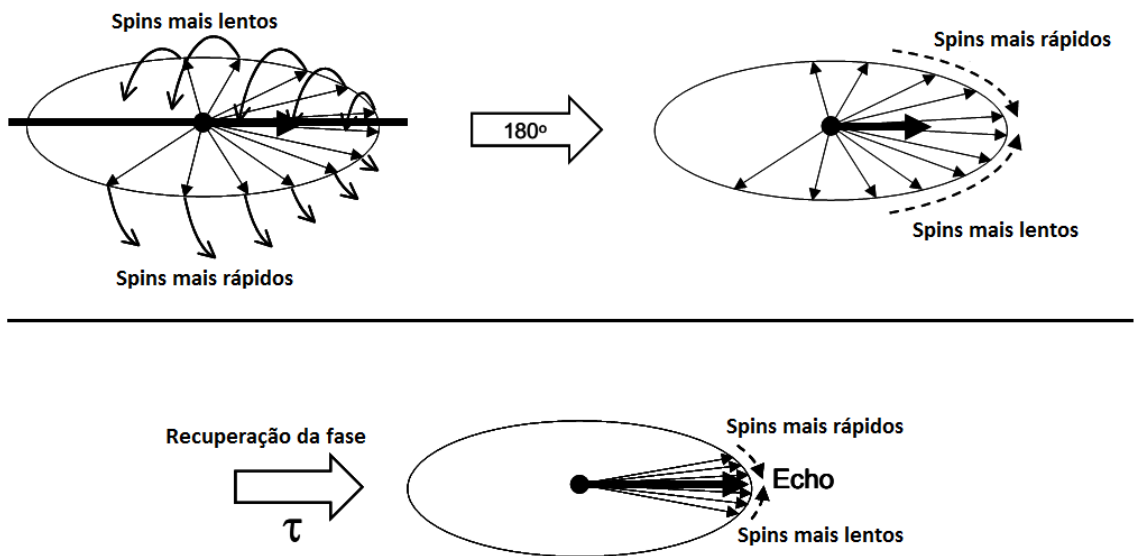


Figura 3.12 – Representação da inversão de orientação dos spins nucleares por um pulso de RF de 180° , recuperação de fase e spin echo. Fonte: <http://afni.nimh.nih.gov/sscc/>. Acesso em 04/02/2015

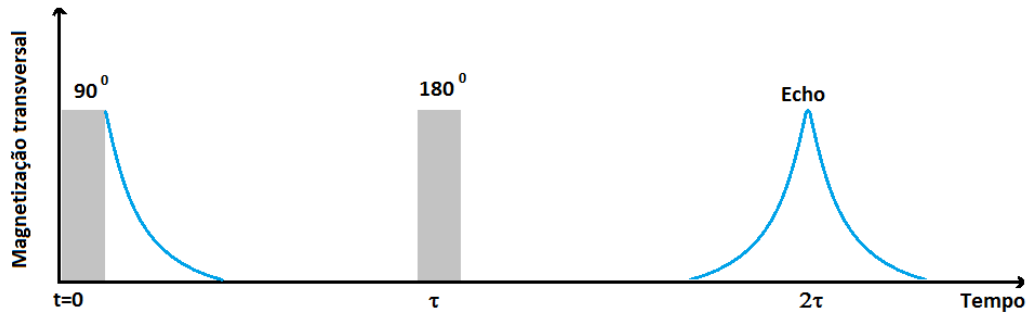


Figura 3.13–Representação da intensidade dos sinais induzidos de FID na bobina detectora numa sequência de pulsos. Fonte: Do autor.

Utiliza-se a sequência de pulsos Carr Purcell Meiboom Gill (sequência CPMG) (CARR; PURCELL, 1954), desenvolvida para medir o tempo de relaxação transversal (ou spin-spin) T_2 . Esta sequência consiste na aplicação de um pulso inicial de 90° seguido de uma sequência de pulsos de 180° igualmente espaçados (mesmo intervalo de tempo). O sinal é medido no tempo médio entre cada pulso de 180° , e a curva de decaimento obtida é plotada contra $\frac{t}{T_2}$. Esta medida é baseada na intensidade total do sinal de FID, e muitos autores na área de ciência de polímeros utilizam o valor de T_2 do próton como indicador dos graus de liberdade do movimento de uma cadeia polimérica (MAURI et al., 2011). A Figura 3.14 representa a sequência CPMG. A medida de T_2 tem sido usada com sucesso na interpretação do grau de conversão de polímeros (LITVINOV; DIAS, 2005; NETTO et. al., 2013)

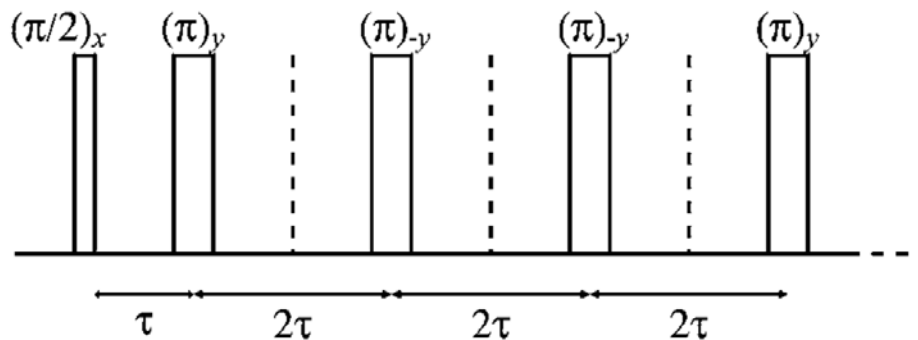


Figura 3.14 - Sequência de pulsos CPMG. Fonte: MAURI et al., 2011.

3.4.3 O Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear

A Ressonância Magnética Nuclear é uma técnica bastante utilizada no estudo das propriedades físicas e químicas da matéria, e é capaz de revelar estruturas espaciais e

eletrônicas de moléculas em líquidos e sólidos, e a estrutura magnéticas de isolantes e metais (OLIVEIRA & DE JESUS, 2011).

Um espectrômetro de NMR é basicamente constituído por um eletroímã, responsável por gerar o campo magnético estático B_0 , uma bobina geradora de campo magnético oscilante em RF na direção transversal, B_1 , uma bobina detectora das variações do fluxo magnético na amostra, um receptor/amplificador do sinal induzido na bobina detectora, e um console de controle/aquisição de dados, além de uma fonte de potência. A Figura 3.15 mostra o esquema básico de um espectrômetro NMR.

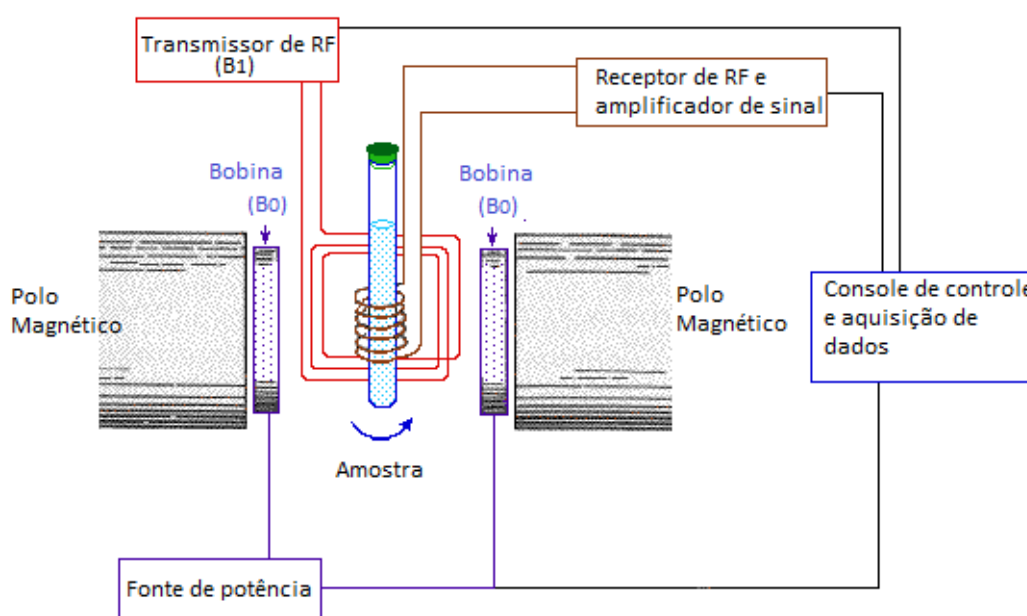


Figura 3.15 – Esquema básico de um espectrômetro de NMR pulsado. Fonte: <http://www2.chemistry.msu.edu/>. Acesso em 04/02/2015

3.4.4 Ressonância Magnética Nuclear Móvel de Superfície – NMR-MOUSE

Em alguns casos o interesse é estudar a superfície de uma amostra, ou pontos específicos dentro desta, com precisão adequada. Para este propósito foi desenvolvido o Explorador de Superfícies Universal Móvel por Ressonância Magnética Nuclear (NMR-MOUSE, no acrônimo em inglês) (PERLO; CASANOVA; BLUMICH, 2005). O NMR-MOUSE pode ser utilizado para determinar perfis de profundidade localizados no objeto variando a distância do sensor ao objeto. Uma bobina de superfície gera um campo magnético B_1 perpendicular ao campo B_0 gerado por ímã permanente. A frequência de RF do NMR-

MOUSE varia de 10 a 30 MHz, com gradientes entre 2 e 35 T / m e um alcance máximo de 25 milímetros.

O NMR-MOUSE foi escolhido para este trabalho por se tratar de uma técnica de alta precisão, que fornece dados sobre a concentração de monômeros na amostra em função do tempo e da possibilidade de estudo em diferentes perfis de uma amostra, ajustando a distância entre o sensor e material a ser estudado. A Figura 3.16 representa o esquema básico de um NMR-MOUSE

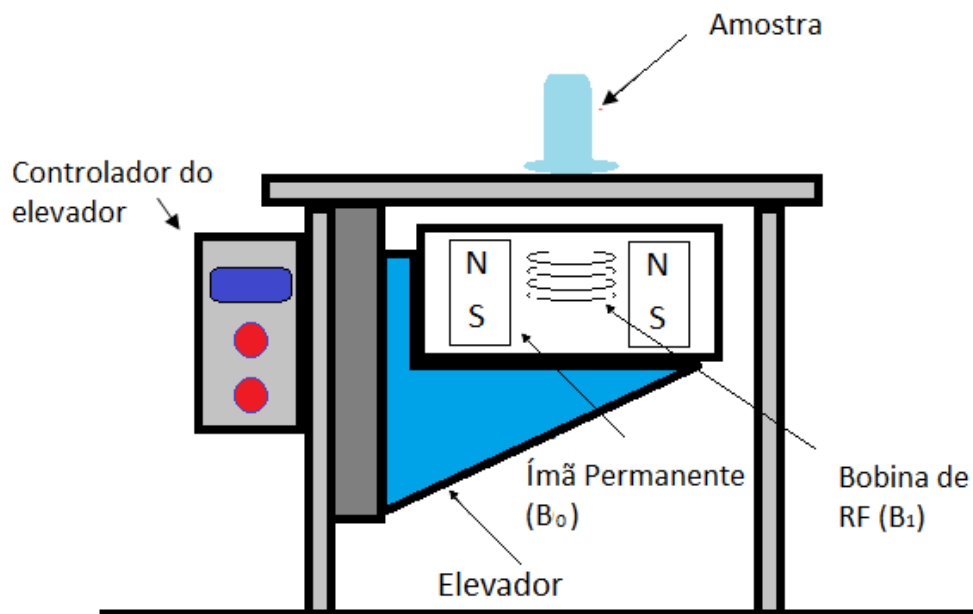


Figura 3.16– Esquema básico de um NMR-MOUSE. Fonte: Do autor.

4 METODOLOGIA

Neste capítulo é mostrada a metodologia utilizada para cada experimento realizado nesta pesquisa. Foram estudados: resina odontológica fotopolimerizável Z100 (3M ESPE, Campinas, SP, Brasil) na coloração A2; cimento resinoso dual Allcem (FGM, Joinville, SC, Brasil) na cor A1, e pino pré-fabricado de fibra de vidro translúcido White Post (FGM, Joinville, SC, Brasil). Estes materiais foram escolhidos por serem comercializados mundialmente e possuírem qualidade e propriedades muito semelhantes a qualquer outro comercializado.

4.1 ESTUDO DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO DA RESINA COMPOSTA E CIMENTO RESINOSO

4.1.1 Espectroscopia de RPE em Banda-X, -Q e -W e Cálculos de Estrutura Molecular Via DFT

Foram obtidos espectros de RPE da resina composta fotopolimerizável (definido aqui como RCF) e do cimento resinoso dual (definido como CRDF para fotocura e CRDQ para autocura do cimento). Para tanto, as amostras foram preparadas, acondicionadas no tubo de RPE e irradiadas fora da cavidade. Para a preparação das amostras foi utilizado um fotopolimerizador LED Emitter A (Schuster, Santa Maria, RS, Brasil) com potência de 492mW/cm^2 . A potência do fotopolimerizador foi medida entre uma amostra e outra para assegurar a conformidade das medidas.

4.1.1.1 Espectros de RPE em banda-X

Os experimentos de RPE em banda-X (~ 9 GHz) foram realizados em espectrômetro JEOL (JES-PE-3X) à temperatura ambiente no Laboratório de Fluorescência e Ressonância Paramagnética eletrônica (LAFLURPE), na Universidade Estadual de Londrina (UEL), Londrina, PR. Para inserir a amostra com segurança no tubo de quartzo, moldes cilíndricos de teflon foram confeccionados com 1 mm de profundidade e 6mm de diâmetro (Figura 4.1). Após a limpeza do molde com álcool 70%, foi inserido neste uma porção de resina/cimento que ocupou todo o seu volume. Posteriormente uma pequena camada de papel

filme (PVC) foi posta sobre o molde para evitar contaminação da amostra e da cavidade do espectrômetro. O molde foi então inserido no tubo de quartzo, como mostra a Figura 4.1.



Figura 4.1 – Molde de teflon com amostra inserida no tubo de quartzo. Fonte: do autor.

O teflon foi o material escolhido para confecção do porta-amostra por se tratar de um material que não apresenta sinal de RPE. Após a inserção no tubo, o conjunto tubo-molde foi irradiado durante 40s com um fotopolimerizador LED Emitter A (Schuster, Santa Maria, RS, Brasil) de potência $492\text{mW}/\text{cm}^2$, e imediatamente inserido na cavidade do espectrômetro. Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente ($\sim 21^\circ\text{C}$) com baixa umidade relativa do ar (inferior a 45%), e a potência de microondas (1mW, definidos após testes de saturação de potência), amplitude de modulação (4,0mT) e frequência de modulação (100 kHz) foram ajustados para evitar saturação do sinal.

4.1.1.2 Espectros de RPE em banda-Q

Os experimentos em banda-Q ($\sim 34\text{ GHz}$) foram realizados na BRUKER BioSpin GmbH (Rheinstetten, Baden-Württemberg, Alemanha). Como a amostra foi inserida na cavidade através de uma sonda TerraFlex (BRUKER BioSpin GmbH, Rheinstetten, Baden-Württemberg, Alemanha), não foi necessária a confecção de moldes, uma vez que a massa de resina/cimento não interfere no tipo do sinal de radicais livres. A resina foi irradiada por 40s fora da cavidade já no interior do tubo de RPE com o aparelho LED Emitter A de potência $492\text{mW}/\text{cm}^2$, e então imediatamente inserida na cavidade ressonante do espectrômetro ELEXSYS-II E 580, operando em ondas contínuas. A potência de microondas (0,5mW) e a amplitude de modulação (4,0mT) foram ajustadas para evitar a saturação do sinal.

4.1.1.3 Espectros de RPE em banda-W

Os experimentos em banda-W ($\sim 94\text{GHz}$) foram realizados nas instalações da BRUKER BioSpin GmbH (Rheinstetten, Baden-Württemberg, Alemanha) em um espectrômetro ELEXSYS-II E 600/680 (BRUKER BioSpin GmbH, Rheinstetten, Baden-

Württemberg, Alemanha) operando em ondas contínuas. A resina/cimento foi irradiada durante 40s fora da cavidade já no interior do tubo de RPE, com fotopolimerizador LED Emitter A de potência 492 mW/cm^2 , e, então, imediatamente inserida na cavidade ressonante do espectrômetro utilizando a sonda TerraFlex (BRUKER BioSpin GmbH, Rheinstetten, Baden-Württemberg, Alemanha). A potência de microondas ($0,5 \text{ mW}$) e a amplitude de modulação ($4,0 \text{ mT}$) foram ajustados para evitar a saturação do sinal.

Os dados obtidos nos experimentos foram tratados com o software Origin 8 (OriginLab). As simulações computacionais dos espectros de RPE nas diferentes bandas foram realizadas através do software WinEPR (BRUKER).

4.1.1.4 Cálculos de estrutura molecular (DFT)

Os cálculos foram realizados utilizando o pacote NWChen (VALIEV et al., 2010), e a otimização de geometria foi feita por UB3LYP/6-31 + g(3df) realizado sem restrições e todas as energias (em $10^{-6} \text{ kcal.mol}^{-1}$) foram dadas como obtidas, com correção de ponto zero. As geometrias foram checadas com cálculos de frequência para confirmar que eram mínimas (zero frequências imaginárias) ou estados de transição (uma frequência imaginária).

4.1.2 NMR-MOUSE para o Cimento Resinoso Dual

O experimento de NMR-MOUSE foi realizado no Institute for Technical and Macromolecular Chemistry (ITMC) da RWTH Aachen University, Alemanha, utilizando um espectrômetro NMR-MOUSE PM 5 (Magritek GmbH, Aachen, Alemanha). Este equipamento detecta sinais de NMR em um perfil 5.0 mm acima da superfície do sensor, e variando a posição do elevador pode-se detectar a concentração de monômeros em diferentes profundidades das amostras (perfis) de CRDF e CRDQ.

Amostras de cimento resinoso dual Allcem (FGM, Joinville, SC, Brasil) na coloração A1 foram utilizadas no experimento. Este material é composto por duas pastas diferentes acondicionadas em uma seringa de corpo duplo (Figura 4.2), e misturadas a partir das pontas misturadoras descartáveis fornecidas pelo próprio fabricante.



Figura 4.2 –Cimento resinoso dual Allcem (FGM, Joinville, SC, Brasil) utilizado para preparar as amostras. Fonte: do autor.

Foram produzidos recipientes de vidro para acondicionar as amostras de cimento resinoso medindo 4.0 mm de diâmetro e 7.6 mm de altura, conforme mostra a Figura 4.3. Utilizando a própria ponta misturadora o cimento foi introduzido no recipiente até ocupar todo o volume, e misturado na proporção 1:1 em peso com o portaamostras já sobre o sensor do equipamento (Figura 4.4).

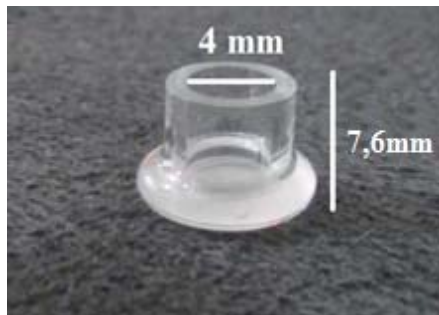


Figura 4.3 –Recipiente de vidro confeccionado para acondicionar o cimento resinoso dual. Fonte: do autor.

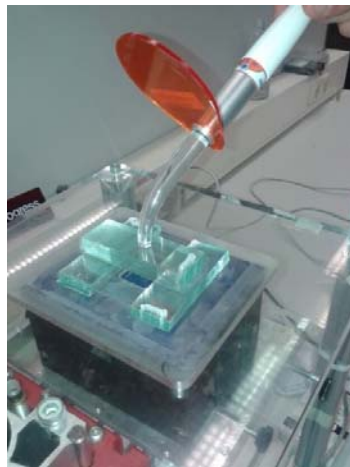


Figura 4.4 –Amostra de cimento resinoso dual no equipamento NMR-MOUSE prestes a ser irradiada. Fonte: do autor.

As medidas em diferentes perfis foram divididas em grupos segundo o processo de iniciação da reação de polimerização.

Tabela 4.1 – Perfis escolhidos para análise das amostras.

Grupo	Protocolo	Perfil (mm)					
CRDF	Irradiado por 40s	5.1	5.6	6.1	6.6	7.1	7.6
CRDQ	Não irradiado	5.1	5.6	6.1	6.6	7.1	7.6

O software e os parâmetros experimentais, como o perfil na amostra foram ajustados antes da injeção do cimento no recipiente. A mistura das pastas base e catalisadora foi realizada com o recipiente de vidro já posicionado sobre o sensor do equipamento, e o início da aquisição de dados ocorreu logo o cimento foi injetado.

Para CRDF foi utilizado o aparelho fotopolimerizador LED Emitter A (Schuster, Santa Maria, RS, Brasil) com potência de 492mW/cm² e pico de emissão em 455 nm (região do azul visível). Sobre a amostra foi colocado um conjunto de 15 lâminas de vidro transparente, que atenuou a potência de luz incidente sobre a amostra em 50%. Mesmo a potência do fotopolimerizador sendo relativamente baixa quando comparada aos utilizados na clínica, este procedimento foi necessário para capturar a curva de decaimento da concentração de monômeros, uma vez que sem essa atenuação o decaimento se torna tão rápido que não se observou variação na concentração de monômeros (NETTO et al., 2013).

Uma bobina de superfície gera um campo magnético B₁ perpendicular ao campo B₀, a frequência da RMN-MOUSE varia de 10 a 30 MHz, com gradientes entre 2 e 35T/m e um alcance máximo de 25 milímetros. Neste caso, o sensor de NMR-MOUSE foi operado por um espectrômetro Bruker Minispec (BRUKER BioSpin GmbH, Rheinstetten, Baden-Württemberg, Alemanha) definido como a frequência de Larmor de 18,1 MHz para o ¹H.

Um perfil inicial mostrou que a configuração fornece 2 milímetros de acesso de profundidade operacional com espaçadores adequadamente colocados entre o ímã e a bobina do NMR-MOUSE. A duração do pulso criado foi 8ms, o tempo de eco foi de 32ms, a janela de aquisição do eco foi de 6ms, e o atraso de reciclagem foi ajustado para 0,15s. Levando em conta o procedimento adotado em um trabalho anterior (NETTO et al., 2013), 15 placas de vidro comuns com espessura de 1mm, foram usados como atenuador de luz, retardando o tempo de cura. Fixando o número de varreduras em 128, uma medição de T₂ leva 25s. As medições contínuas de T₂ são uma média da mudança do sinal durante 25s. Esta aproximação

é aceitável quando as alterações são fracas, por exemplo, durante o estado estacionário de uma reação de fotocura (NETTO et al., 2013).

A escala de espaço é definida a partir do sensor do NMR-MOUSE, como mostra a Figura 4.5, com perfis de medição ajustados para 6,1, 6,6, 7,1 e 7,6mm. Os ecos de RMN surgem apenas a partir dos monômeros móveis presentes na amostra, enquanto que o sinal a partir do polímero sólido relaxa rapidamente em de cerca de 15ms, durante o “tempo morto” do sensor (NETTO et al., 2013).

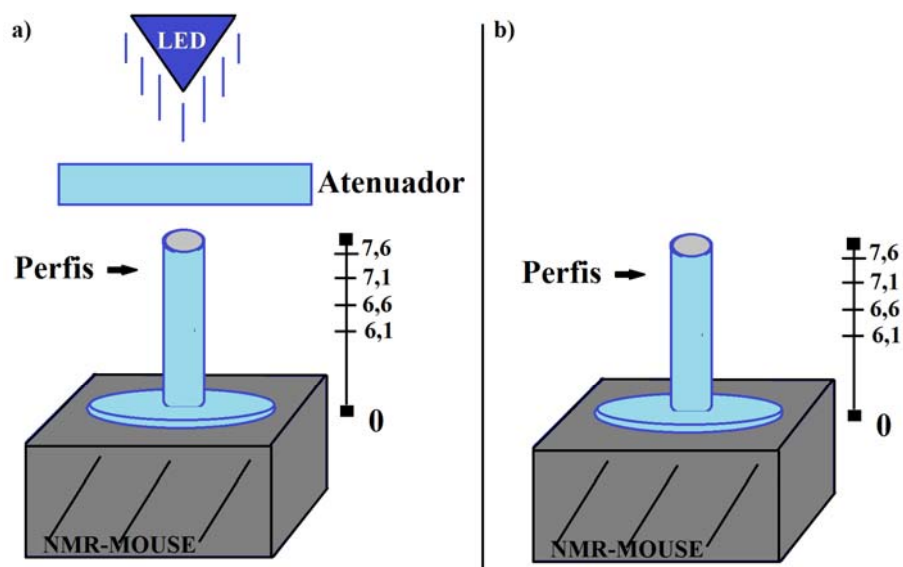


Figura 4.5 - Representação esquemática do experimento de NMR-MOUSE para a) CRDF e b) CRDQ. Fonte: do autor.

4.2 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE UM PINO DE FIBRA DE VIDRO TRANSLÚCIDO NA POLIMERIZAÇÃO DO CIMENTO RESINOSO DUAL

Profundidade de polimerização do pino de fibra de vidro translúcido

Este experimento foi realizado em parceria com o Departamento de Odontologia Restauradora da Universidade Estadual de Londrina. Estudantes do programa de mestrado do curso de Odontologia da UEL prepararam as amostras que foram analisadas (SALOMÃO, 2013).

O fator em estudo deste experimento foi o grau de conversão do cimento resinoso de dupla polimerização Allcem (FGM, Joinville, SC, Brasil), na cor A1, tendo como variável a concentração de radicais livres, conforme apresentado na Tabela 4.2. Todos os passos deste

experimento foram realizados visando simular o processo clínico de cimentação de um pino de fibra de vidro translúcido com a maior fidelidade possível. Para tanto, um canal radicular foi simulado, e um fotopolimerizador de maior potência foi empregado.

Tabela 4.2 Grupos experimentais e material avaliado.

Grupo	Amostra	Tratamento
G1	3 pinos translúcidos de fibra de vidro White Post DC (FGM), número 1	3 secções do terço cervical
		3 secções do terço médio
		3 secções do terço apical
G2	3 pinos translúcidos de fibra de vidro White Post DC (FGM), número 1	3 secções do terço cervical
		3 secções do terço médio
		3 secções do terço apical
G3	3 pinos translúcidos de fibra de vidro White Post DC (FGM), número 1	3 secções do terço cervical
		3 secções do terço médio
		3 secções do terço apical
		Cimento fotopolimerizado por 40 segundos
		Cimento não fotopolimerizado
		Cimento fotopolimerizado por 40 segundos, com bloqueio da linha de interface pino/matriz

Inicialmente um tubo de PVC (policloreto de polivinila) com 18 mm de diâmetro interno, foi seccionado, com auxílio de um torno mecânico para a obtenção de nove anéis de 18 mm de altura (Figura 4.6a).

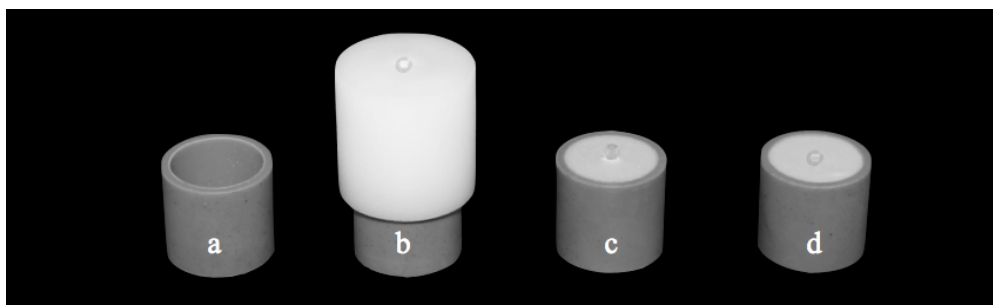


Figura 4.6 - Sistema de guias e matrizes. a. Anel de PVC; b. Matriz de poliacetal posicionada sobre o anel de PVC; c. Conjunto anel de PVC, silicone e pino de fibra de vidro White Post DC nº 3, e d. Matriz com conduto simulado. Fonte: Salomão, 2013

Também, com auxílio de um torno mecânico, foi confeccionada uma matriz de poliacetal com 25 mm de altura e 18 mm de diâmetro interno. No centro da matriz foi

confeccionado um conduto paralelo ao seu eixo com profundidade de 20 mm e diâmetro 2.2mm (Figura 4.7).

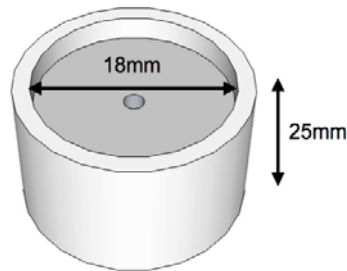


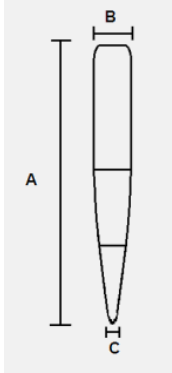
Figura 4.7 -Matriz utilizada para simulação da cimentação do pino de fibra de vidro. Fonte: Salomão, 2013

Na sequência a matriz de poliacetal foi posicionada sobre um anel de PVC e, pela extremidade oposta a que estava posicionada a matriz, foi inserida no interior do anel de PVC a massa do silicone polimerizado por reação de condensação Zetalabor (Hard. 85 shore-A, Zhermack, Badia Polesine, Rovigo, Italia), obtida após a mistura das pastas base e catalisadora de acordo com as recomendações do fabricante. Preenchido todo o espaço interno, o anel de PVC foi posicionado, sob pressão, sobre uma placa de vidro. Antes da polimerização do silicone um pino de fibra de vidro White Post DC nº 3 (FGM, Joinville, SC, Brasil) foi inserido no conduto da matriz de poliacetal com auxílio de uma haste metálica. Todo o sistema: anel de PVC, matriz de poliacetal, silicone de condensação e pino de fibra de vidro foi mantido sobre a placa de vidro até a polimerização final do silicone.

A matriz de poliacetal foi removida, restando o conjunto: anel de PVC, silicone e pino de fibra de vidro. Dos 20 mm de comprimento do pino de fibra de vidro, 18 mm foram introduzidos no material de moldagem e 2 mm permaneceram para fora, simulando, dessa forma, o processo clínico de cimentação de um pino de fibra de vidro no interior do canal radicular de um dente. O pino de fibra de vidro foi mantido em posição por 24 horas.

Com a remoção do pino de fibra de vidro White Post DC nº 3 (FGM, Joinville, SC, Brasil), obteve-se, no silicone de condensação, um conduto para a cimentação do pino de fibra de vidro White Post DC nº 1 (FGM, Joinville, SC, Brasil), com dimensões e formato semelhantes aos do pino de fibra de vidro nº 3 (Tabela 4.3). Na Tabela 4.3, A é o comprimento, B o Diâmetro Cervical e C o Diâmetro Apical. Fonte: FGM, Joinville, SC, Brasil.

Tabela4.3 Dimensões dos pinos de fibra de vidro.

Pino	Dimensões			
	A	B	C	
	WhitePost DC n° 1	20mm	1,6mm	0,85mm
	White Post DC n° 3	20mm	2,0mm	1,25mm

Previamente à cimentação, a superfície de cada pino de fibra de vidro n° 1 foi limpa com álcool 70% e, após sua evaporação, foi aplicado Silano Prosil (FGM, Joinville, SC, Brasil) e aguardado 1 minuto para a secagem do mesmo.

O cimento resinoso utilizado nesse experimento foi o Allcem, na cor A1 (FGM, Joinville, SC, Brasil), de dupla polimerização, composto de duas pastas: base e catalisador. Para a sua mistura, foram utilizadas pontas descartáveis de automistura, que acompanha o cimento, na proporção indicada pelo fabricante do material (1:1, em peso). A mistura obtida foi inserida no interior do conduto do silicone com auxílio de uma seringa Centrix (DFL, Rio de Janeiro, RJ, Brasil) montada com a ponta descartável de inserção Accudose Agulha. Posteriormente, o pino WhitePost DC n° 1 (FGM, Joinville, SC, Brasil) foi inserido (cimentado) no conduto do silicone por condensação de forma centralizada em relação ao eixo. O cimento extravasado foi removido com um micro aplicador descartável Cavibrush n° 2 (FGM, Joinville, SC, Brasil).

Após a cimentação dos pinos dos grupos 1 e 3, o cimento resinoso foi fotopolimerizado por 40 segundos com um aparelho fotopolimerizador LED Raddi Plus(SDI®, São Paulo, SP, Brasil) com potência de 1.500mW/cm². Aqui foi escolhido um fotopolimerizador de maior potência para obter uma simulação mais próxima possível com o processo clínico. O fotopolimerizador permaneceu encostado à extremidade do pino de fibra de vidro que ficou exposto (2 mm). Já no G3 a linha de cimentação formada entre a interface pino e silicone foi previamente protegida com o propósito de impedir a passagem de luz durante os 40 segundos de irradiação da amostra. No G2 o cimento resinoso não foi fotopolimerizado após a cimentação dos pinos.

Transcorridos 10 minutos a partir do início da mistura das pastas do cimento resinoso, o conjunto pino de fibra de vidro White Post DC nº 1 e cimento Allcem foi removido do silicone, e com um disco diamantado dupla face de granulação fina (Microdont, Socorro, SP, Brasil) em baixa velocidade os 2 mm do pino que permaneceram para fora do silicone foi seccionado, restando então 18mm correspondentes à parte cimentada. A parte do pino cimentada foi dividida em três terços de 6 mm cada: terço cervical (mais próximo a superfície externa do silicone), terço médio e terço apical (mais distante da superfície externa do silicone). Em seguida, de cada terço foi obtida uma amostra aproximada de 2 mm: amostra do terço cervical (AC), amostra do terço médio (AM) e amostra do terço apical (AA) (Figura 4.8).

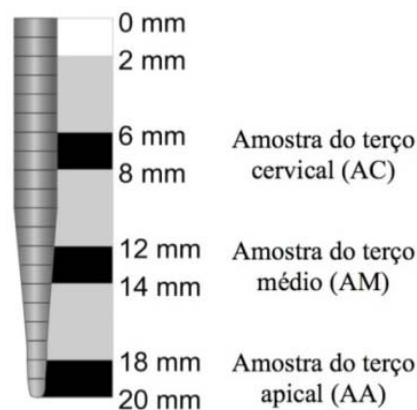


Figura 4.8 - Representação esquemática das secções do pino de fibra de vidro White Post DC nº 1 (FGM, Joinville, SC, Brasil). Fonte: Salomão, 2013

Os radicais livres foram estudados por RPE em um espectrômetro JEOL (JES-PE-3X), operando em banda X (~9 GHz), com potência de irradiação de microonda de 1mW, amplitude 2.0 mT e frequência de modulação 100 kHz.

As amostras de 2 mm, provenientes de cada terço dos pinos de fibra de vidro, foram inseridas em tubos de quartzo fundido com 3mm de diâmetro e analisadas por RPE com varredura de 2 minutos, em temperatura ambiente e humidade relativa do ar menor que 40%. Para determinação das concentrações de radicais livres foi utilizado como padrão de intensidade o óxido de magnésio dopado com manganês (MgO:Mn^{2+}). As mesmas amostras foram analisadas 10 minutos (T0) e 24 horas (T1) após a mistura do cimento, sendo entre T0 e T1 armazenadas em envelopes de alumínio para descartar qualquer influência de radiação externa. Os dados obtidos foram tratados utilizando-se um software Origin 8 (OriginLab) e EasySpin (MatLab) para tratamento dos espectros de RPE.

Análise da influência da anatomia do pino de fibra de vidro translúcido.

O fator em estudo deste experimento foi a concentração de radicais livres em amostras de cimento resinoso de dupla polimerização Allcem (FGM, Joinville, SC, Brasil), na cor A1, tendo como variável a configuração anatômica de um pino de fibra de vidro translúcido, conforme apresentado na Tabela 4.4 (SALOMÃO, 2013).

Tabela 4.4 – Grupos experimentais.

Grupo	Amostra	Tratamento
G1	3 pinos cilíndricos	3 secções do terço cervical
		3 secções do terço médio
		3 secções do terço profundo
		3 secções do terço apical
G2	3 pinos cônicos	3 secções do terço cervical
		3 secções do terço médio
		3 secções do terço profundo
		3 secções do terço apical

Para a obtenção das amostras, três pinos de fibra de vidro com dupla configuração anatômica (cilíndrico e cônico) White Post DC (FGM, Joinville, SC, Brasil), número 1 de 20mm de comprimento foram seccionados transversalmente com um disco diamantado de dupla face de granulação fina (Microdont, Socorro, SP, Brasil) em baixa velocidade, de forma a obter três pinos cilíndricos número 1 (PFVCI-1) e três de configuração cônica número 1 (PFVCn-1), de 9,5mm de comprimento.

Da mesma forma, para a confecção do conduto simulado para a cimentação dos pinos, três pinos de fibra de vidro translúcido de dupla configuração anatômica (cilíndrico e cônico) White Post DC (FGM, Joinville, SC, Brasil), número 3 de 20mm de comprimento foram seccionados para a obtenção de três pinos de fibra de vidro cilíndricos número 3 (PFVCI-3) e três cônicos número 3 (PFVCn-3), cada um com 9,5mm de comprimento.

Um tubo de policloreto de polivinila (PVC), com 18mm de diâmetro externo foi seccionado com auxílio de um torno mecânico hidráulico a fim de obterem-se seis anéis de 8mm de altura (Figura 4.9).

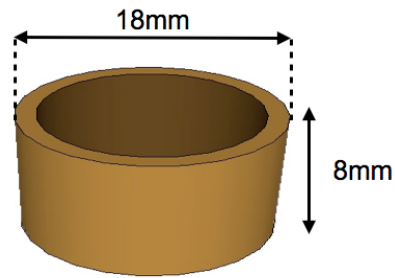


Figura 4.9 - Representação esquemática da matriz de PVC. Fonte: Salomão, 2013

Também com auxílio de um torno mecânico hidráulico foi confeccionada uma matriz de poliacetal com 25mm de altura e 18mm de diâmetro interno. No centro da matriz foi confeccionado um conduto, paralelo ao seu longo eixo, com profundidade de 10mm e 2,2mm de diâmetro (Figura 4.10).

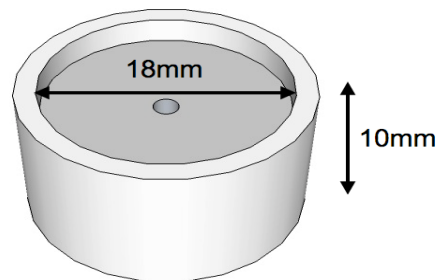


Figura 4.10 - Representação esquemática da matriz de poliacetal. Fonte: Salomão, 2013

Na sequência a matriz de poliacetal foi posicionada sobre o anel de PVC (Figura 4.11b) e, no interior deste foi inserida a massa densa do silicone de polimerização por condensação Zetalabor (Hard. 85 shore-A, Zhermack, Badia Polesine, Rovigo, Italia) pela extremidade oposta.

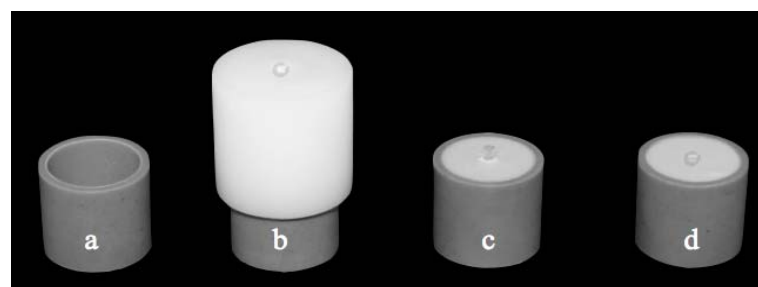


Figura 4.11 - Sistema de guias e matrizes. a) Anel de PVC; b). Matriz de poliacetal posicionada sobre o anel de PVC; c). Conjunto anel de PVC, silicone e PFVCl-3, d). Matriz com conduto simulado. Fonte: Salomão, 2013

Preenchido todo o espaço interno com o referido material de moldagem, o anel de PVC foi posicionado, sob pressão, em uma placa de vidro. Posteriormente, um PFVCl-3 foi inserido no conduto da matriz de poliacetal. Com auxílio de uma haste metálica

foi introduzido o pino no silicone. Todo o sistema: anel de PVC, matriz de poliacetal, silicone de condensação e PFVCl-3 foi mantido sobre a placa de vidro até a polimerização final do silicone. Ao final dessa etapa, a matriz de poliacetal foi removida, restando o conjunto: anel de PVC, silicone e PFVCl-3 (Figura 4.11c).

Do comprimento total do PFVCl-3, 8mm foram introduzidos no material de moldagem e 1,5mm permaneceu para fora, simulando, dessa forma, o processo clínico de cimentação de um pino de fibra de vidro no interior do canal radicular de um dente. O PFVCl-3 foi mantido em posição por 24 horas (Figura 4.11d.). O mesmo foi feito para os outros dois PFVCl-3 e para os três PFCn-3.

Após a remoção do PFVCl-3, obteve-se, no silicone de condensação, condutos para a cimentação simulada dos PFVCl-1. Da mesma forma, após a remoção dos PFCn-3, obteve-se condutos para a cimentação simulada dos PFCn-1.

Previamente à cimentação os pinos PFVCl-1 e PFCn-1 foram limpos com álcool 70%, e após a evaporação foi aplicado Silano Prosil (FGM, Joinville, SC, Brasil) e aguardado 1 minuto para a secagem do mesmo.

O cimento resinoso utilizado foi o Allcem na cor A1 (FGM, Joinville, SC, Brasil) de dupla polimerização, composto de duas pastas: base e catalisador. Para a mistura foram utilizadas pontas descartáveis de automistura na proporção indicada pelo fabricante do material (1:1, em peso). A mistura obtida foi inserida no interior do conduto do silicone com auxílio de uma seringa Centrix (DFL, Rio de Janeiro, RJ, Brasil), montada com a ponta descartável de inserção Accudose Agulha. Posteriormente, os PFVCl-1 e PFCn-1 foram cimentados no conduto do silicone por condensação, de forma centralizada em relação ao eixo deste. O cimento extravasado foi removido com um micro aplicador descartável Cavibrush nº 2 (FGM, Joinville, SC, Brasil).

Após a cimentação dos pinos, o cimento resinoso foi fotopolimerizado por 40 segundos com um aparelho fotopolimerizador de LED Rádii Plus (SDI®, São Paulo, SP) de potência $1.500\text{mW}/\text{cm}^2$ encostado na extremidade do pino que ficou exposta. Transcorridos 10 minutos a partir do início da mistura das pastas do cimento resinoso o conjunto PFVCl-1 ou PFCn-1 e cimento Allcem foi removido do silicone. Com um disco diamantado dupla face de granulação fina (Microdont, Socorro, SP, Brasil), em baixa velocidade, o excedente de cada pino que permaneceu para fora da matriz de silicone foi seccionado, restando 8mm, correspondente a parte cimentada. Da parte cimentada do pino foram obtidas amostras de 2

mm: amostra cervical (AC, correspondente a parte do pino mais próxima ao aparelho fotopolimerizador), amostra média (AM), amostra profunda (AP) e amostra apical (AA, correspondente a parte mais distante do aparelho fotopolimerizador), sendo as amostras do PFVCI-1 referente ao Grupo 1 (G1) e as amostras do PFCn-1 ao Grupo 2 (G2) (Figura 4.12).

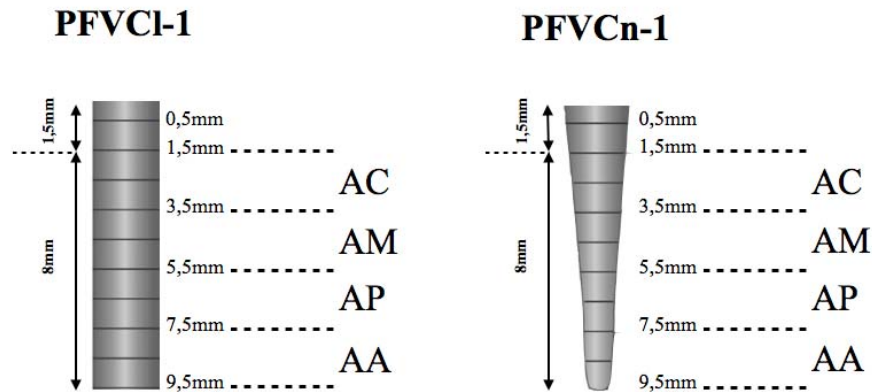


Figura 4.12 - Representação esquemática das amostras dos PFVCI-1 (G1) e PFCn-1 (G2).
Fonte: Salomão, 2013.

Espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica foram obtidos em um espectrômetro JEOL (JES-PE-3X) operando em banda-X (~9 GHz), com potência de irradiação de microonda de 1mW, amplitude 2.0 mT e frequência de modulação 100 kHz no Laboratório de Fluorescência e Ressonância Paramagnética Eletrônica (LAFLURPE) da Universidade Estadual de Londrina.

As amostras de 2mm foram inseridas em um tubo de quartzo fundido com 3mm de diâmetro. Para obtenção dos espectros o experimento foi realizado em temperatura ambiente com varredura de 2 min e umidade relativa do ar menor que 40%. Uma vez que a intensidade do sinal de RPE é proporcional à quantidade de espécies paramagnéticas presentes na amostra, pode-se verificar o decaimento na intensidade do sinal como forma de avaliar diferenças na incidência de luz em cada região do pino. Utilizou-se como padrão óxido de magnésio dopado com manganês (MgO:Mn^{2+}), cuja intensidade de sinal é estável e seus parâmetros espectroscópicos são bem conhecidos. Pode-se obter as variações na concentração de RL na amostra à partir da comparação entre as amplitudes do sinal de RL e do MgO:Mn^{2+} . Cada amostra foi analisada 10 minutos (T0) e 24 horas (T1) após a mistura do cimento, sendo, entre T0 e T1, armazenadas em envelopes de alumínio para assegurar que não houve nenhuma interferência de luz exterior.

É necessário esclarecer ao leitor que os equipamentos utilizados para fotopolimerização, em cada vertente do trabalho, foram diferentes. Para a análise do processo de polimerização do cimento resinoso e da resina composta, foi utilizado um aparelho de menor potência para que fosse possível obter dados passíveis de análise da cinética de polimerização, uma vez que a reação é extremamente rápida. Mesmo assim, foi necessário, em alguns casos, atenuar a potência do fotopolimerizador utilizando lâminas de vidro. Quanto à análise da influência do pino na polimerização do cimento resinoso, o intuito foi simular de forma mais fidedigna possível o processo de cimentação, por isso a utilização de um aparelho mais recomendado para o procedimento. Este procedimento não traz prejuízos aos resultados obtidos.

5 ESTUDO DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO DO CIMENTO RESINOSO DE CURA DUAL

Uma vez determinados os radicais livres responsáveis pela cura da resina composta fotopolimerizável, mais claro é o caminho para o estudo do processo de polimerização do cimento resinoso dual. Desta forma, primeiramente é estudada a resina composta fotopolimerizável na seção 5.1, e posteriormente o cimento resinoso nas seções 5.2 e 5.3.

5.1 IDENTIFICAÇÃO DOS RADICAIS LIVRES GERADOS NO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO DA RESINA COMPOSTA FOTOPOLIMERIZÁVEL

Estudos têm sido feitos para elucidar o bem conhecido, mas não plenamente interpretado, espectro de RPE de nove linhas obtido na banda X para os radicais de monômeros de metacrilato. Diversos autores atribuíram a formação do espectro à apenas uma espécie de radical em seus primeiros estudos (PEREIRA et al., 2008; FISCHER, 1964; IWASAKI & SAKAI, 1969; LANGEL & LOURO, 1986; 2008; BULLOCK & SUTCLIFFE, 1964). Atualmente é aceito que este espectro é a sobreposição de ao menos dois tipos diferentes de radicais livres que devem ocorrer simultaneamente nas amostras (TRUFFIER-BOUTRY et al., 2003), e alguns estudos afirmam que o espectro de RPE é formado pela soma "5 + 4" linhas de ressonância (OTTAVIANI et al., 1992; LAPCIK JR et al., 1998; TESHIMA, 2003). No entanto, as intensidades das linhas obtidas utilizando este modelo são diferentes daquelas verificadas experimentalmente. Truffier-Boutry et al. (2003) propõem um modelo onde três espécies diferentes de radicais livres são geradas, o radical de propagação (chamado pelos autores de RI) com 9 linhas, o radical metacrilato (RII), que decai muito rapidamente ou é gerado em baixa quantidade, e o radical alílico (RIII), com 5 cinco linhas. Desta maneira, o espectro resultante é formado pela sobreposição de "9 + 5" linhas resultando num espectro de 9 linhas (TRUFIER-BOUTRY et al., 2003).

O modelo de Truffier-Boutry (2003) foi adotado nesta pesquisa como ponto de partida para o estudo das espécies de radicais. Em todos os trabalhos supracitados foram feitos estudos em banda-X, e existem poucos dados em bandas-Q e -W sobre a resina composta (FONTES, 2009), o que pode facilitar o entendimento da formação do espectro através da "abertura" das linhas de ressonância. Além disso, não existem dados na literatura sobre a formação do espectro de cimentos resinosos e quais os radicais livres gerados.

A figura abaixo apresenta o modelo utilizado neste trabalho para as espécies de radicais livres gerados no processo de irradiação.

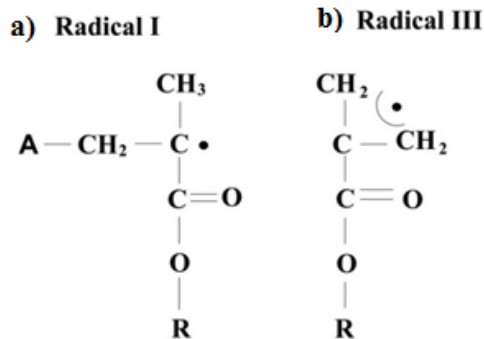


Figura 5.1 – Radicais livres gerados durante a fotopolimerização da resina dentária Z100 (3M ESPE), responsáveis pela formação de espectro de RPE. Na figura, A é amina e R é uma mistura de monômeros dimetacrilato de Bis-GMA e TEGDMA. Fonte: Fontes, 2014.

O espectro de RPE em banda X da resina Z100 (3M ESPE) é idêntico ao observado para os sistemas de metacrilato e é, portanto, atribuído à soma de dois tipos diferentes de radicais, os radicais de "propagação" e o radical alílico (TRUFFIER-BOUTRY et al., 2003). Além disso, tais radicais não são dependentes da quantidade ou tipo de substâncias aditivas utilizadas para controle de cor e translucidez, assim como independem de cargas inorgânicas ou da fonte de luz (FONTES et al., 2009).

As alterações no ambiente de polimerização têm um efeito significativo sobre os espectros de RPE, que são observados como uma função do grau de polimerização. Inicialmente, observa-se um espectro de 13 linhas correspondente aos radicais livres num ambiente semelhante a um líquido móvel. No entanto, com o progresso da polimerização o sinal muda para um espectro de 9 linhas atribuído às mesmas espécies dentro de uma rede de mobilidade restrita (SANO; MELLO, 1999; LEPRINCE et al., 2009). Os radicais livres produzem um sinal de RPE com estrutura hiperfina e o espectro resultante mostra um sinal intenso que permanece detectável até três meses após o início do processo de polimerização, dependendo do ambiente de armazenamento e da concentração relativa gerada (FONTES et al., 2009).

5.1.1 Espectro de RPE em Banda-X da Resina Z100

A Figura 5.2 mostra o espectro obtido em banda-X para a resina Z100 irradiada fora da cavidade, obtido em temperatura ambiente.

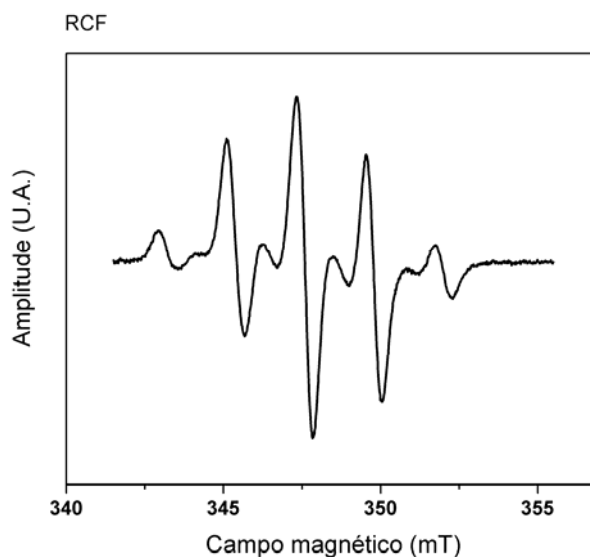


Figura 5.2 – Espectro de RPE em banda-X de nove linhas da resina fotopolimerizável Z100 com 9 linhas. Fonte: do Autor

Analisando o Radical I na Figura 5.1a, verifica-se que o elétron desemparelhado interage com dois grupos diferentes: CH₃ e CH₂. Construindo um diagrama de níveis de energia para a interação com três átomos de hidrogênio na mesma proporção, e posteriormente dois átomos de hidrogênio com interação menos intensa (menor espaçamento entre os níveis, em escala de campo), é possível obter o número esperado de linhas do espectro de RPE e as intensidades das linhas para este radical. A Figura 5.3 apresenta o diagrama para o Radical I. Nota-se que existem nove níveis de energia com intensidades diferentes.

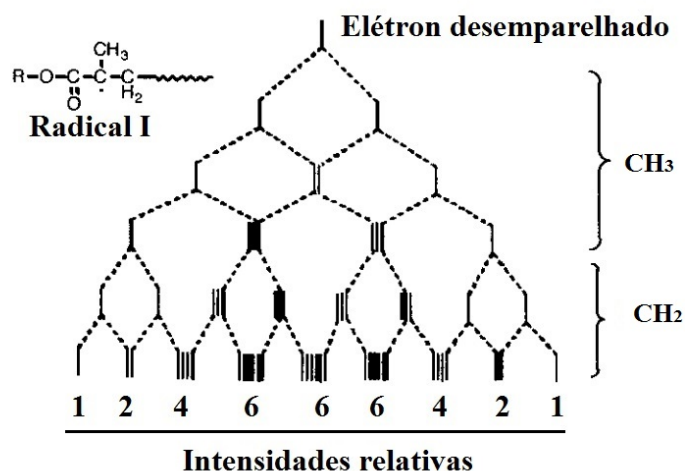


Figura 5.3 – Diagrama de níveis de energia do Radical I. Fonte: Adaptado de Truffier-Broutry et al, 2003.

A Figura 5.4 mostra um diagrama de níveis de energia da estrutura hiperfina do Radical III, onde se pode notar claramente que, após a interação com dois grupos CH₂ na mesma proporção obtém-se um conjunto de 5 níveis de energia com intensidades diferentes.

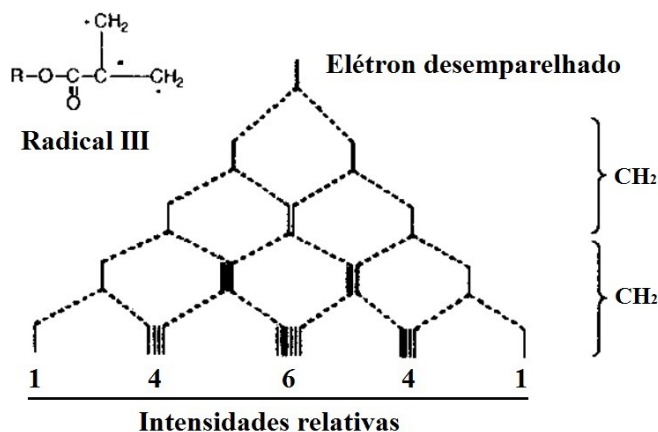


Figura 5.4 – Diagrama de níveis de energia do Radical III. Fonte: Adaptado de Truffier-Boutry et al, 2003.

A Figura 5.5 representa a sobreposição dos diagramas dos níveis de energia para o Radical I e Radical III considerando coincidentes, em escala de campo, a primeira linha de cada radical com o parâmetro de interação hiperfina b (Radical III) sendo da ordem do dobro do parâmetro a (Radical I).

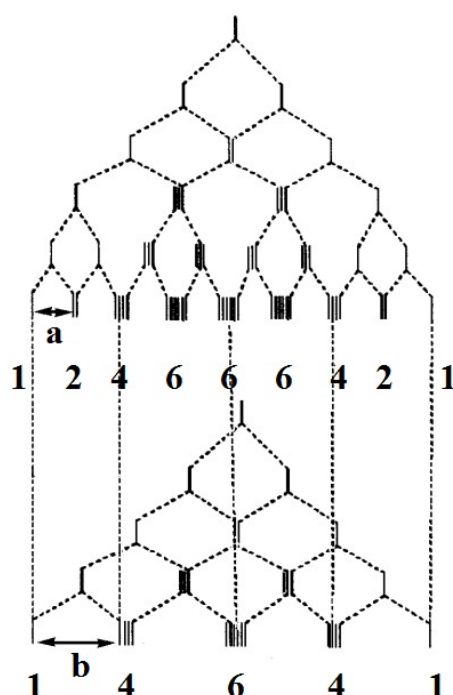


Figura 5.5 – Hipótese de sobreposição dos níveis de energia para Radical I e Radical III. Fonte: Truffier-Boutry et al, 2003.

Levando em conta os parâmetros a e b da figura 5.5, é possível, através do espectro de RPE em banda-X da resina Z100, obter as intensidades dos picos para cada radical (FONTES, 2009; FONTES et al., 2014). A medida da distância (mT) entre a primeira e a terceira linha é de aproximadamente 2,17mT, enquanto que a distância entre a primeira e segunda linha é de aproximadamente 9 mT. Sabendo que a sobreposição se dá conforme o diagrama apresentado na Figura 5.5, é possível fazer uma estimativa das intensidades de cada pico resultante após a sobreposição das linhas, conforme mostra a tabela abaixo.

Tabela 5.1- Intensidades das linhas de RPE devido à sobreposição dos radicais I e III

	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9
Radical I ($a=9$)	1	2	4	6	6	6	4	2	1
Radical III ($b=21.7$)	1	--	4	--	6	--	4	--	1
Sobreposição	$1(a+b)$	$2a$	$4(a+b)$	$6a$	$6(a+b)$	$6a$	$4(a+b)$	$2a$	$2(a+b)$
Intensidades (I)	30,7	18	122,8	54	184,6	54	122,8	18	30,7
*Intensidades/30.7	1		4		6		4		1
*Intensidades/18		1		3		3		1	

*Normalização das intensidades com a primeira linha do grupo.

Da análise da tabela acima, verifica-se que após a sobreposição dos espectros surgem dois grupos - um de quatro linhas (intensidades 1, 3, 3, 1), e outro de cinco linhas (intensidades 1, 4, 6, 4, 1). O hamiltoniano de spin para os radicais I e III pode ser representado como

$$H_I = g\beta HS + [AIS + BIS + B'IS] \quad \text{(RI)}$$

$$H_{III} = g\beta HS + [AIS + BIS] \quad \text{(RIII)}$$

onde $g\beta HS$ é o efeito Zeeman, AIS , BIS e $B'IS$ são as interações hiperfina de primeira e segunda ordens, respectivamente (FONTES, 2009; FONTES et al., 2014). A estrutura hiperfina com nove linhas foi simulada em termos de uma interação do elétron desemparelhado com três prótons equivalentes do grupo CH_3 e dois prótons não equivalentes do grupo CH_2 , e para o Radical III foi feita com dois grupos CH_2 (FONTES, 2009; FONTES et al., 2014). Os parâmetros obtidos são apresentados na Tabela 5.2. Em relação à simulação do espectro, formas de linha Lorentziana e Gaussiana foram consideradas, uma vez que estas duas formas de linha são frequentemente observadas em RPE (LEVÊQUE et al., 2012).

A Tabela 5.2 mostra os parâmetros utilizados para a simulação do espectro de cada radical e a Figura 5.6 mostra a forma do espectro simulado. Observa-se que, com os parâmetros adotados para a interação hiperfina, obtém-se os dois grupos (um de 9 linhas e outro de 5 linhas), que, quando sobrepostos (Figura 5.7), apresentam a forma de dois grupos de 5 e 4 linhas. Da Figura 5.7 é possível notar que a simulação do espectro de RPE em banda-X tem grande semelhança com os dados experimentais, de maneira que o modelo teórico se encaixa bem no espectro de RPE obtido (FONTES, 2009; FONTES et al., 2014). O espectro de RPE de resinas odontológicas baseadas em radicais metacrilatos é então formado pela sobreposição dos sinais de dois radicais gerados em diferentes concentrações (FONTES, 2014), o radical de “propagação” e o radical alílico, conforme previsto por Truffier-Boutry et al (2003).

Tabela 5.2 Parâmetros da simulação do espectro de RPE para

Radical	Spin eletrônico	Spin nuclear	g	A/g β (mT)	B/g β (mT)	B'/g β (mT)	Forma de linha (L/G)
RI	½	½	2,0051	2,17	1,40	0,85	0,5
RII	½	½	2,0051	2,17	2,17	--	0,5

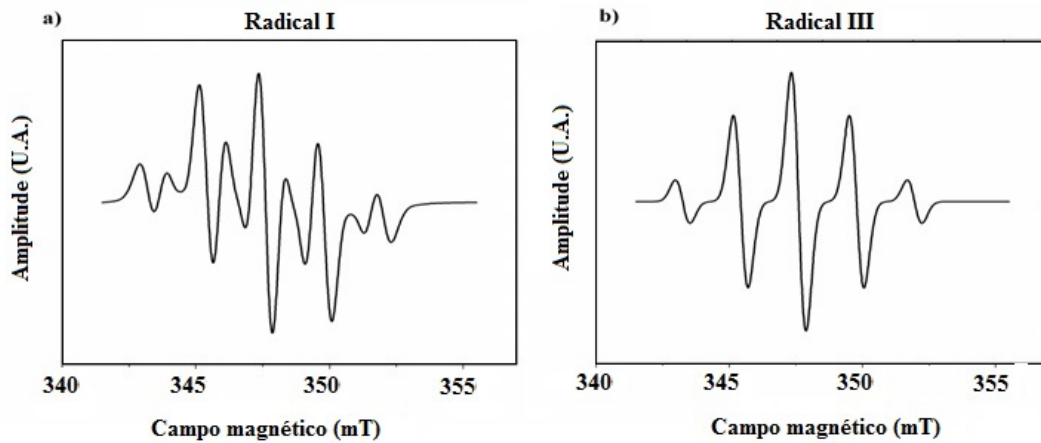


Figura 5.6– Simulação de espectro de RPE em banda-X Radical I (a) e radical III (b) da resina composta Z100. Fonte: Fonteset al., 2014.

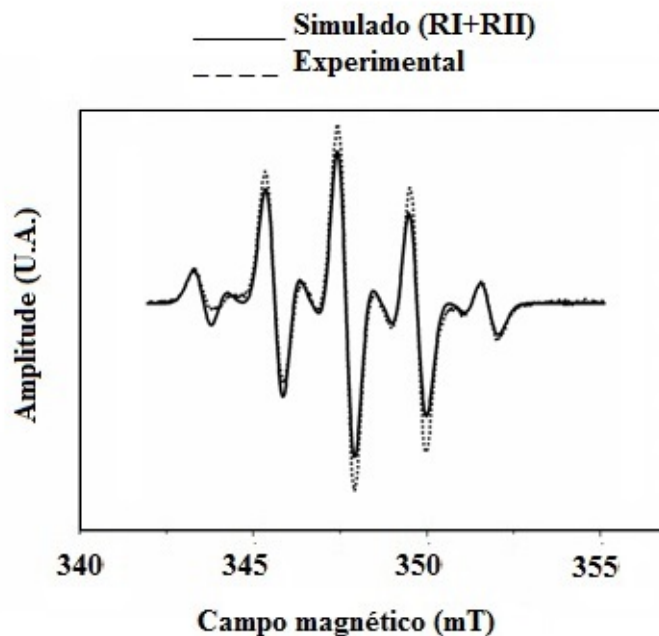


Figura 5.7 –Sobreposição da simulação “RI+RIII” com o espectro de RPE em banda-X da resina Z-100. Fonte: Fonteset al., 2014.

Como forma de verificar a validade do modelo, foram realizados experimentos em outras bandas. A ressonância paramagnética eletrônica em campos mais altos pode levar a uma resolução das linhas em banda-X (separação de linhas que estariam superpostas), e pode facilitar o entendimento do problema.

5.1.2 Espectro de RPE em Banda-Q da resina Z100

A Figura 5.8 mostra as simulações do espectro da resina odontológica Z100 considerando o modelo adotado neste trabalho. Para esta simulação, o sistema foi considerado

como anisotrópico e os parâmetros das interações hiperfinas, fator espectroscópico e larguras de linhas são mostrados na Tabela 5.3 para cada radical (Fontes, 2009; Fontes et al., 2014).

Tabela 5.3 Parâmetros da simulação do espectro de RPE para o Radical I, com $S = \frac{1}{2}$, $I = \frac{1}{2}$ e $L = 0,5$

	g	A/g β (mT)	B/g β (mT)	B'/g β (mT)	Largura de Linha (mT)
Radical I					
CH3x	2,0015	2,32	1,30	0,95	0,59
CH3y	2,0023	2,32	2,00	0,75	0,59
CH3z	2,0023	2,33	1,60	0,93	0,60
Radical III					
CH2x	2,0020	2,34	2,34	--	0,55
CH2y	2,0020	2,34	2,34	--	0,55
CH2z	2,0020	2,34	2,34	--	0,61

Utilizando os valores acima apresentados, obtêm-se os espectros simulados da Figura 5.8.

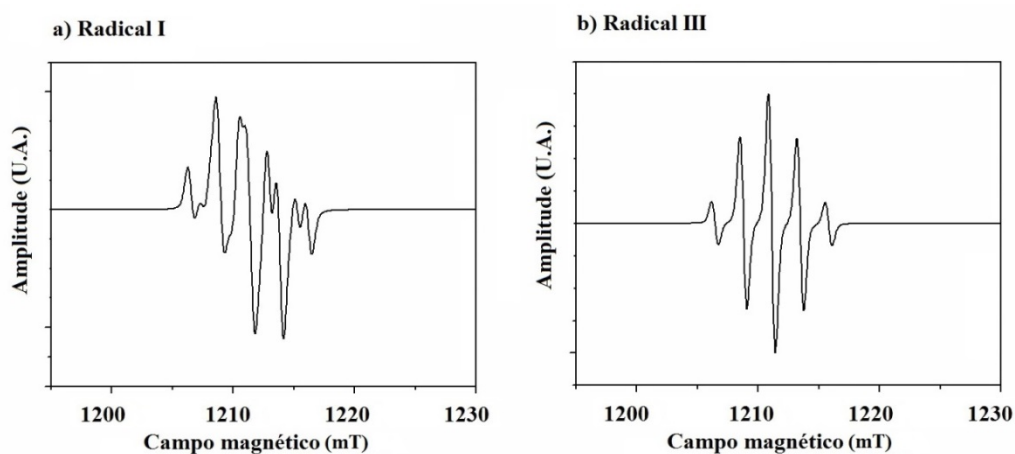


Figura 5.8 – Simulação do espectro em banda-Q dos radicais I e III. Fonte: Fontes et al., 2014.

A sobreposição dos espectros simulados é mostrada na Figura 5.9, juntamente com o espectro obtido em banda-Q.

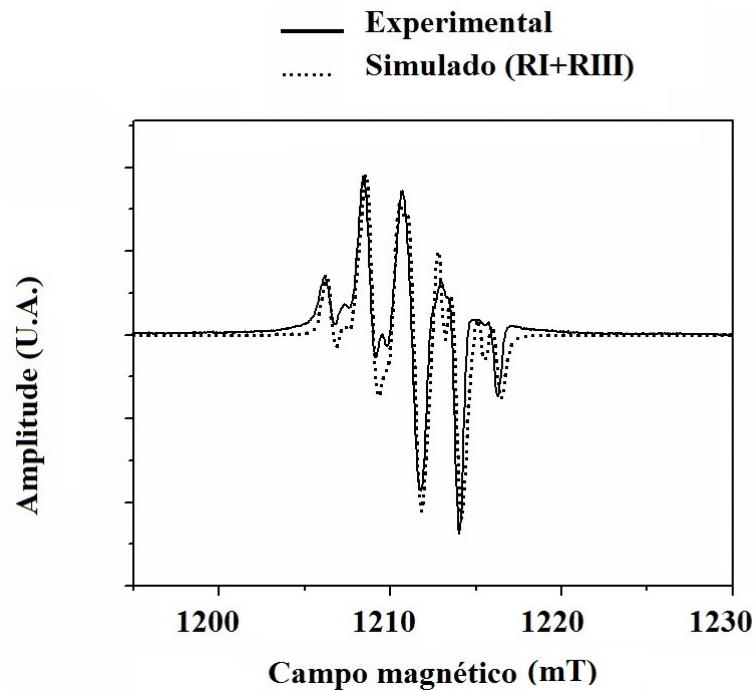


Figura 5.9 – Sobreposição do espectro experimental com a soma dos espectros simulados para Radical I e Radical III em banda-Q. Fonte: Fontes et al., 2014.

5.1.3 Espectro de RPE em Banda-W da Resina Z100

A Tabela 5.4 mostra os parâmetros utilizados na simulação em banda-W, cujos resultados são apresentados na Figura 5.10. A Figura 5.11 mostra a sobreposição de (RI + RIII) com o espectro em banda-W. Os valores utilizados para simulação são dispostos na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 Parâmetros da simulação do espectro de RPE para o Radical I, com $S = \frac{1}{2}$, $i = \frac{1}{2}$ e $L = 0,5$

	g	A/gβ (mT)	B/gβ (mT)	B'/gβ (mT)	Largura de Linha (mT)
Radical I					
CH3x	2,0007	2,46	1,30	0,95	0,59
CH3y	2,0028	2,48	1,40	0,75	0,59
CH3z	2,0023	2,50	1,45	0,90	0,60
Radical III					
CH2x	2,0020	2,34	2,34	--	0,55
CH2y	2,0020	2,34	2,34	--	0,55
CH2z	2,0020	2,34	2,34	--	0,61

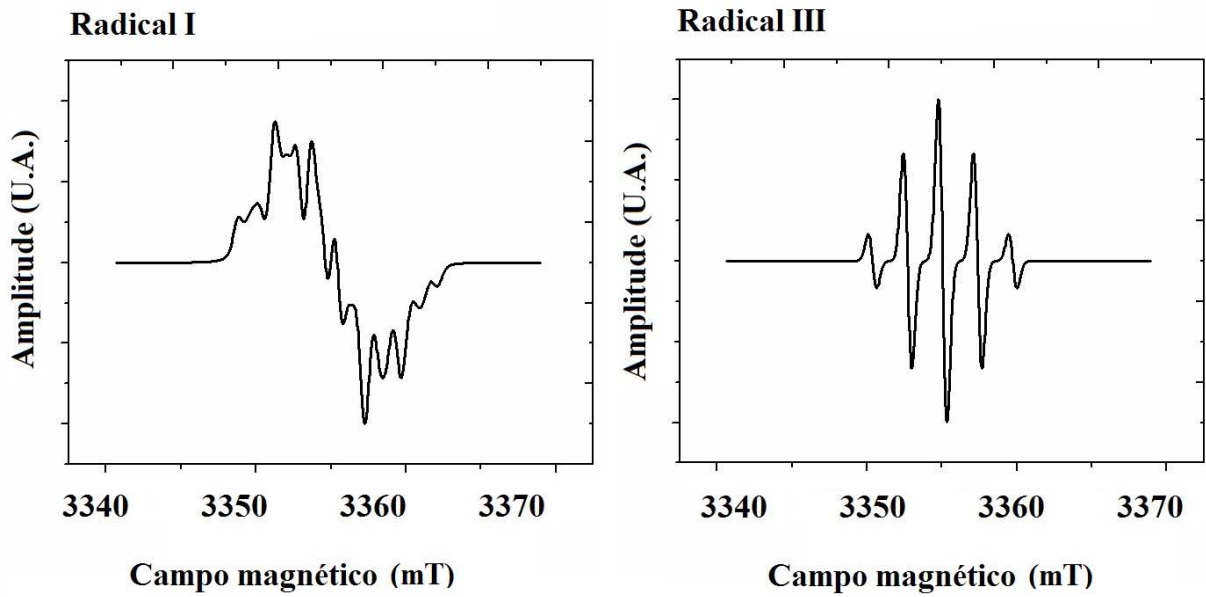


Figura 5.10 – Simulação do espectro em banda-W dos radicais I e III. Fonte: Fontes et al., 2014.

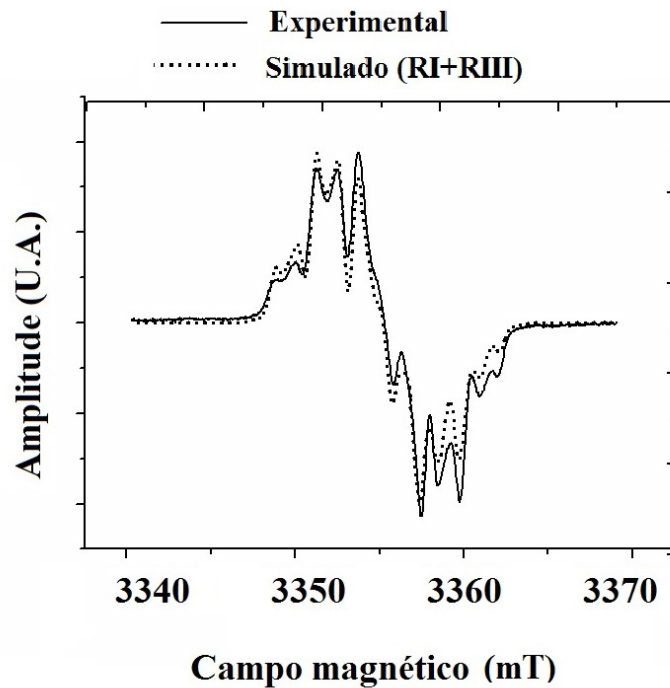


Figura 5.11 – Sobreposição do espectro experimental com a soma dos espectros simulados para o Radical I e Radical III em banda-W. Fonte: Fontes et al., 2014.

Assim como nas outras bandas, verifica-se grande concordância entre a simulação de linhas de RPE em banda-W utilizando o modelo proposto por Truffier-Boutry e os dados experimentais.

5.1.4 Cálculos Computacionais de Geometria Molecular (DFT)

Cálculos computacionais de geometria molecular através de DFT mostraram resultados bem próximos para as energias de interação obtidas via simulação de espectros. De acordo com os cálculos, as constantes hiperfinas B e B' são respectivamente 1,48 mT e 0,72mT, enquanto que A = 2,08 mT. A Figura 5.12 representa o modelo UB3LYP/6–31 + g(3df) utilizado para os cálculos de DFT (FONTES et al., 2014).

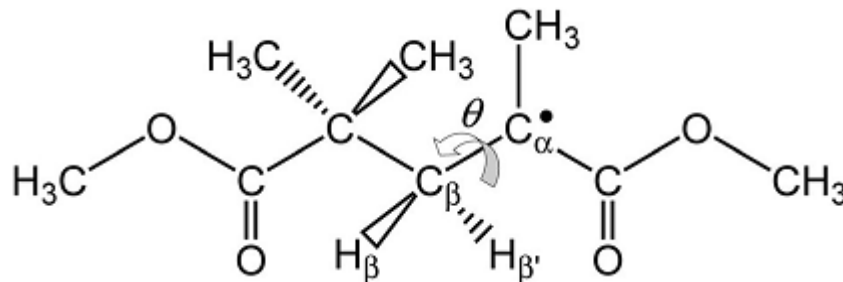


Figura 5.12 - Modelo UB3LYP/6–31 + g(3df) utilizado para os cálculos de DFT. Fonte: Fontes et al., 2014.

Em suma, através de simulações de espectro em bandas-X, -Q e -W e cálculos DFT da energia de interação do elétron desemparelhado com os prótons considerando o modelo de dois radicais proposto por Truffier-Boutry et al. (2003), é possível interpretar corretamente o espectro de ressonância paramagnética, e identificar os radicais livres gerados quando da ativação da reação em cadeia de polimerização através da irradiação de luz azul visível (FONTES et al., 2014).

5.2 PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO DO CIMENTO RESINOSO ODONTOLÓGICO DE CURA DUAL

5.2.1 Identificação dos Radicais Livres Responsáveis pela Polimerização do Cimento Resinoso de Cura Dual

5.2.1.1 Cimento resinoso dual não irradiado (CRDQ)

Os cimentos resinosos são fornecidos em seringas de corpo duplo com duas pastas diferentes, que quando misturadas dão início ao processo de polimerização. É utilizado como iniciador o peróxido de benzoíla (BPO), o qual interage com a amina terciária (coincidiador),

esta sendo responsável por acelerar o processo (ACHILIAS; SIDERIDOU, 2004). O processo de polimerização acontece nas etapas de Iniciação/Ativação, Propagação e Terminação.

No processo de iniciação o BPO é degradado liberando dois radicais primários. A Figura 5.13 representa a degradação do BPO pela interação com a amina terciária 4-(N,N-dimethylamine)phenetyl alcohol (DMPOH)(ACHILIAS; SIDERIDOU, 2004).

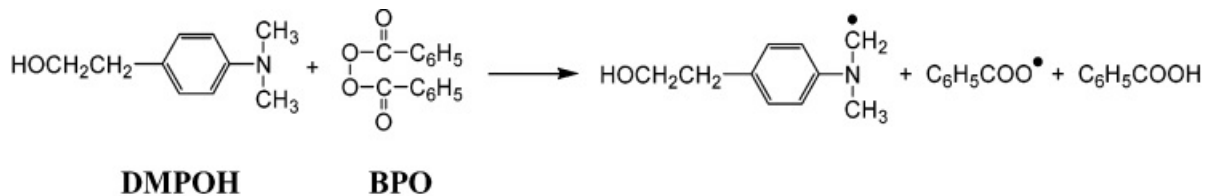


Figura 5.13 – Processo de degradação do BPO pela interação com a amina terciária DMPOH. Fonte: do autor.

Na Figura 5.13 aparecem, respectivamente, o radical N-metileno, radical benzoilóxi, e o ácido benzênico (produto inerte). Os radicais primários podem reagir com os monômeros dimetacrilatos presentes na amostra, levando a uma unidade monomérica ativada.

De acordo com o mecanismo de reação, durante a iniciação duas espécies diferentes de radicais primários são formadas, as quais podem reagir com uma ligação dupla monomérica e dar início á adição sucessiva de monômeros à cadeia (ACHILIAS; SIDERIDOU, 2004). A Figura 5.14 mostra a reação do radical benzoilóxi com a ligação dupla de um monômero metacrilato, levando a uma molécula reativa com um elétron desemparelhado próximo ao grupo CH₂ e ao grupo CH₃.

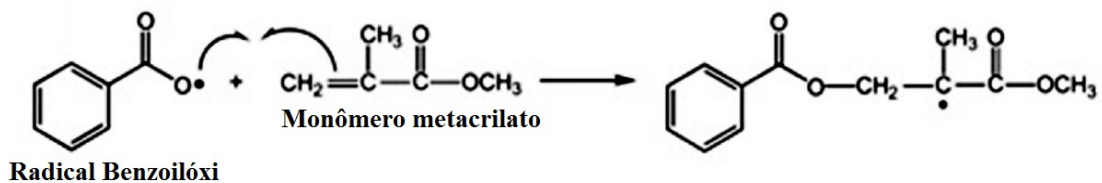


Figura 5.14 – Ativação: Radical benzoilóxi reagindo com a ligação dupla de um monômero metacrilato. Fonte: do autor.

Pode ocorrer ainda a abstração de um hidrogênio do grupo CH₃ do monômero metacrilato, resultando num monômero ativo com elétron desemparelhado na vizinhança de dois grupos CH₂ e um ácido benzênico, como mostra a Figura 5.15.

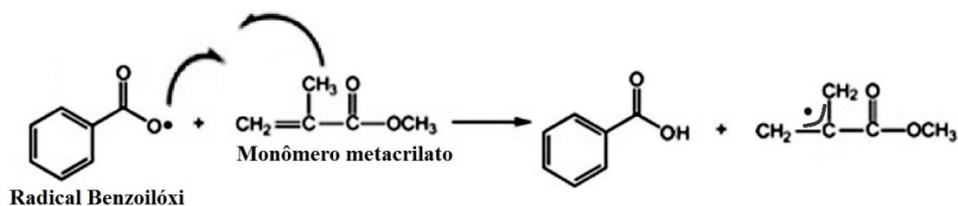


Figura 5.15 – Ativação: Radical benzoilóxi realizando abstração de hidrogênio de um monômero metacrilato. Fonte: do autor.

Da mesma forma, o radical primário N-metileno reage com o monômero metacrilato através do rompimento da ligação dupla ou abstração de hidrogênio, resultando em um monômero ativo. Neste processo, dois radicais livres são gerados, assim como no caso anterior, onde um radical tem como vizinhos próximos um grupo CH_3 e um grupo CH_2 , e o outro radical dois grupos CH_2 distintos, como mostra a Figura 5.16.

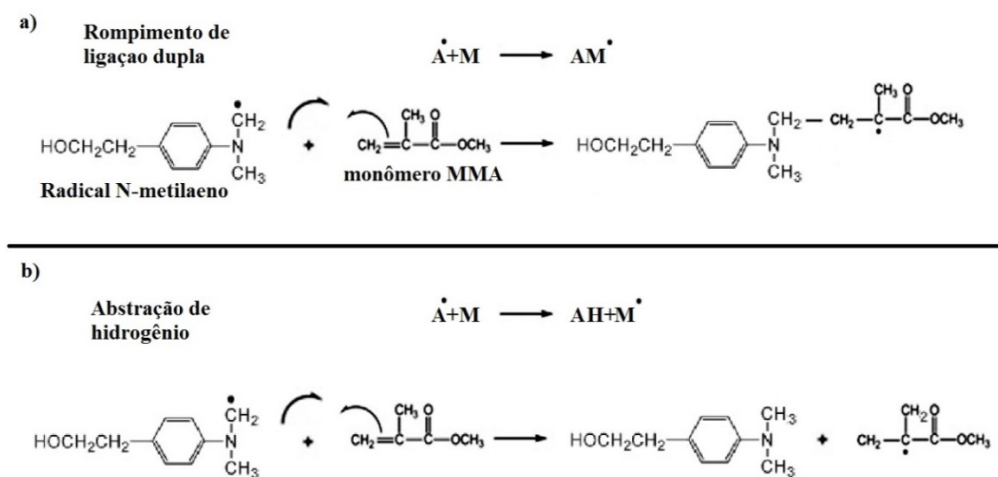


Figura 5.16 – Ativação: Radical N-metilaeno a) interagindo com a ligação dupla do grupo CH_2 e b) realizando abstração de hidrogênio de um monômero metacrilato. Fonte: do autor.

Ambos radicais primários geram, como produtos, dois tipos de radicais metacrilatos, um com vizinhança $\text{CH}_3-\text{C}^*-\text{CH}_2$, e o outro com vizinhança $\text{CH}_2-\text{C}^*-\text{CH}_2$, que são os mesmos obtidos pelo modelo de Truffier-Boutry et al. (2003). Desconsiderando a parte de iniciador acoplada à molécula, é de se esperar que o espectro de RPE em banda-X do CRDQ seja muito semelhante àquele da RCF, uma vez que o elétron livre interage com os mesmos vizinhos. A Figura 5.17 mostra o espectro obtido em temperatura ambiente em banda-X do CRDQ.

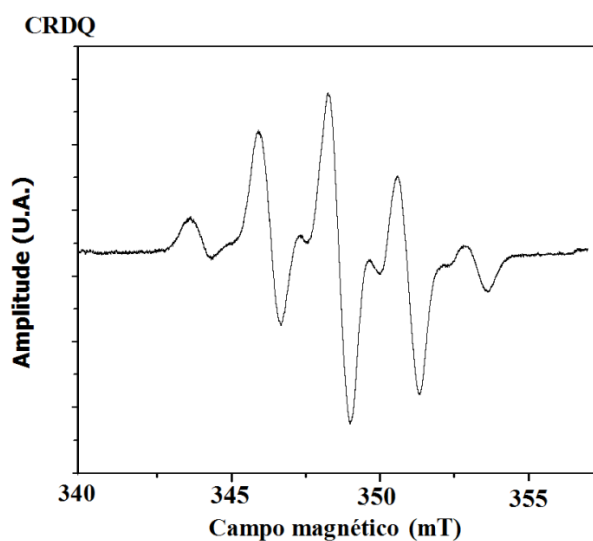


Figura 5.17 – Espectro de RPE em banda-X do CRDQ. Fonte: do autor.

O espectro da Figura 5.17 é semelhante ao da Figura 5.7, onde foi simulada a estrutura de dois radicais distintos sobrepostos para RCF e obteve-se uma boa relação entre a teoria e experimento. Como mostrado nesta seção através da análise do mecanismo de reação, os radicais metacrilatos gerados no CRDQ são os mesmos daqueles gerados na RCF, o que pode ser verificado comparando-se os espectros das figuras 5.17 e 5.2.

Medidas em banda-Q e banda-W foram realizadas para CRDQ a fim de verificar a existência de alguma estrutura não percebida ou considerada. Os resultados são mostrados na Figura 5.18. Pode-se afirmar que o modelo proposto dá conta de explicar a formação do espectro do CRDQ, verificando a semelhança entre estes resultados com os espectros em banda-Q e banda-W da RCF.

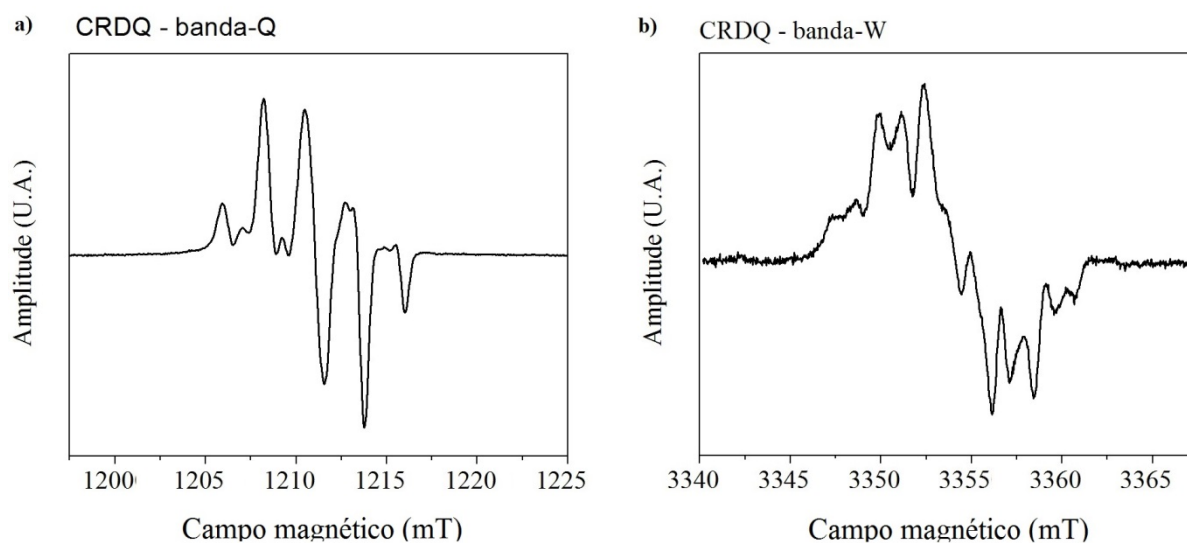


Figura 5.18 – Espectro de RPE do CRDQ em a) banda-Q e b) banda-W. Fonte: do autor.

5.2.1.2 Cimento resinoso dual irradiado (CRDF)

A iniciação do cimento resinoso dual pode ser feita por irradiação, através de absorção de luz azul visível pela canforquinona (CQ). Ao atingir o estado excitado, a CQ reage com uma amina terciária, resultando em um radical primário. O radical primário irá reagir com monômeros metacrilatos, atacando sua dupla ligação ou realizando abstração de hidrogênio. Desta forma, a estrutura do radical livre responsável pela adição de monômeros à cadeia é exatamente a mesma daquela do radical gerado pela decomposição do peróxido de benzoíla. Por este motivo, o sinal de RPE em bandas-X, -Q e -W deverá ser o mesmo do CRDQ, de maneira que a irradiação tenha influência apenas na amplitude do sinal, uma vez que dois processos de iniciação estão sendo aplicados simultaneamente à amostra e mais radicais são gerados.

A Figura 5.19 mostra os espectros em bandas-X, -Q e -W para CRDF, que apresentam a mesma estrutura daqueles observados para CRDQ e RCF, mostrando que, independentemente do processo de iniciação da reação de polimerização, os radicais livres gerados no cimento são os mesmos.

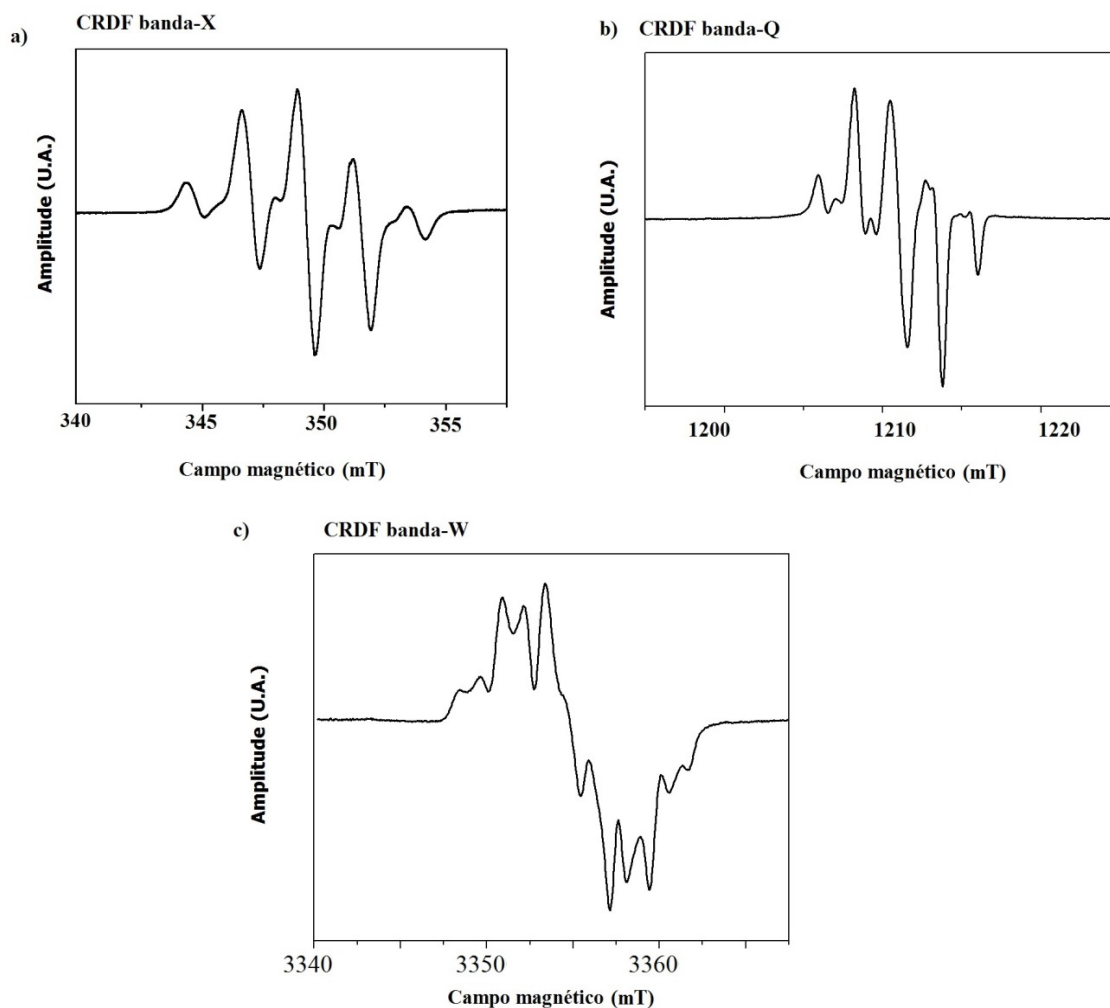


Figura 5.19 – Espectros de RPE do CRDF em a) banda-X, b) banda-Q e c) banda-W. Fonte: do autor.

Com base nos resultados, pode-se concluir que o modelo proposto para a sobreposição de espectros é suficiente para explicar a formação dos espectros de RPE para RCF e CRDF, e a hipótese de existência de outras espécies radicais nas amostras pode ser abandonada. O modelo ainda é aplicável ao caso do CRDQ, iniciado pela degradação do BPO, uma vez que os radicais detectados na espectroscopia de RPE são os radicais em propagação e não os radicais primários, sendo que estes são distintos para cada processo de iniciação. O tempo de vida dos radicais primários é demasiado curto, sendo impossível a detecção de seu sinal de RPE nas condições utilizadas nesta pesquisa.

5.2.2 Cinética de Polimerização do Cimento Resinoso Dual

Nesta pesquisa a concentração de monômeros foi monitorada em diferentes profundidades da amostra para CRDF e CRDQ, com o objetivo de determinar:

1. diferenças no processo de conversão de monômeros em função do protocolo de iniciação.
2. um modelo para a concentração de monômeros em função do tempo em cada protocolo de iniciação.

A Figura 5.20 mostra a concentração de monômeros no domínio do tempo para as profundidades 6.1, 6.6, 7.1 e 7.6mm do CRDQ, e a Figura 5.21 os valores nas mesmas profundidades para CRDF.

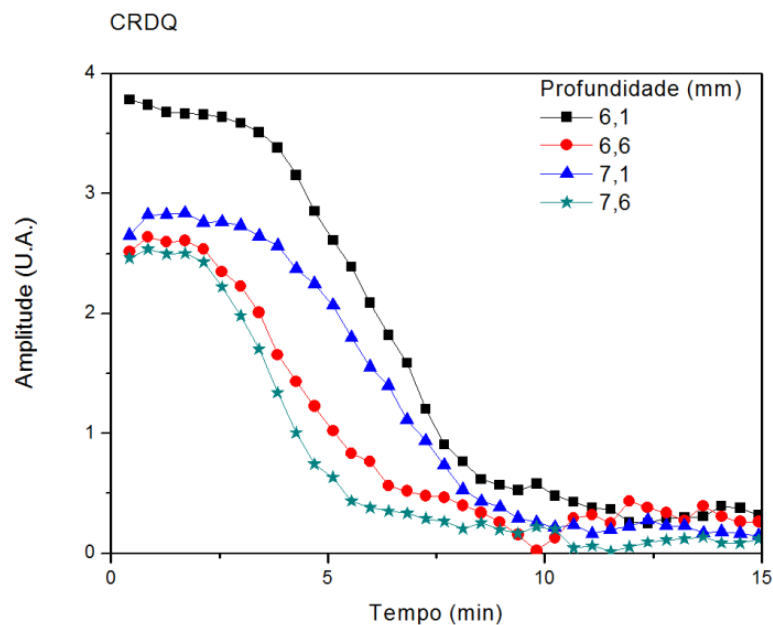


Figura 5.20 - Concentração de monômeros no domínio do tempo para CRDQ em diferentes perfis analisados por NMR-MOUSE. Fonte: do autor.

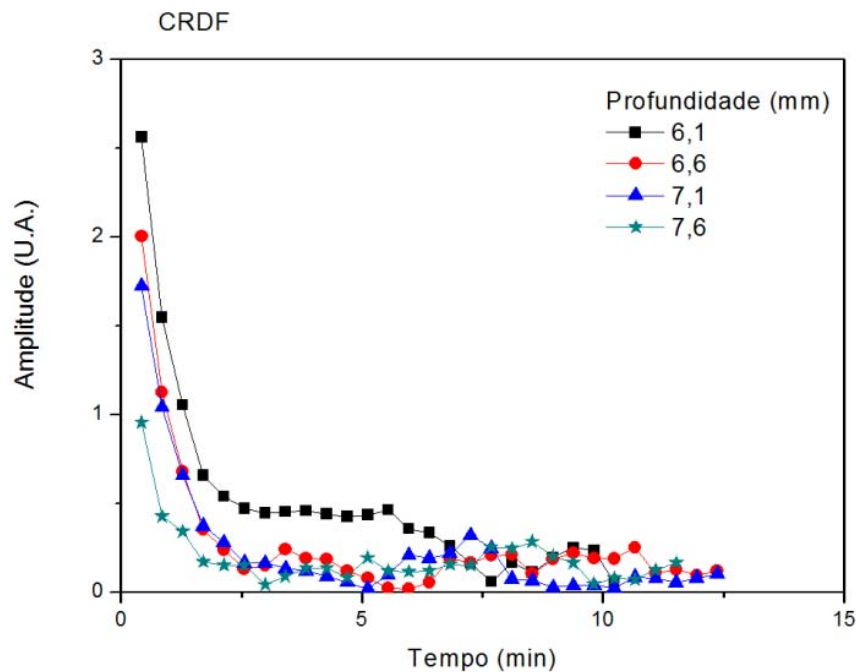


Figura 5.21 - Concentração de monômeros no domínio do tempo para CRDF em diferentes perfis analisados por NMR-MOUSE. Fonte: do autor.

Verifica-se claramente que o CRDQ possui um atraso no início do processo de conversão de monômeros em cadeias poliméricas quando comparado com CRDF. Isto se deve à presença do inibidor de reação na composição do cimento. A partir da mistura das pastas tem início a degradação do BPO, gerando o radical primário. Entretanto, este radical primário reage com a molécula de inibidor (ou oxigênio presente na amostra) de modo que os monômeros metacrilatos presentes na amostra permanecem inertes.

Com o decorrer da reação, a concentração de radicais na amostra aumenta, enquanto a concentração de inibidores diminui até desaparecer. Quando não há mais inibidores disponíveis, os radicais livres primários gerados podem reagir com os monômeros e dar início à reação em cadeia, que por sua vez acarreta o decréscimo na concentração de monômeros até a terminação. Entretanto, se o cimento resinoso é irradiado, a taxa de produção de radicais primários é bastante elevada, de tal maneira que a concentração de inibidores tende à zero num tempo muito curto, fato que explica o rápido decréscimo na amplitude do sinal de NMR-MOUSE da Figura 5.21.

Na Figura 5.21 verifica-se decréscimo na amplitude inicial do sinal de NMR-MOUSE em função da profundidade. Isto ocorre porque a profundidade é relativa à distância do sensor localizado abaixo da amostra. Com isto, 7.6mm é, na verdade, a parte mais próxima

da superfície e do aparelho fotopolimerizador, e 6.1mm é a posição mais próxima ao sensor, porém, mais distante do fotopolimerizador, de modo que há mais massa de cimento impedindo a passagem de luz. Devido às características do experimento, não é possível obter dados em $t=0.0$ min, e, por este motivo, quando o primeiro dado experimental é adquirido (por volta de 50s) para a posição 7.6mm a maior parte dos monômeros já havia reagido, o que explica o fato de o ponto inicial da curva de decaimento ter amplitude inicial inferior à registrada em 6.1mm. Entretanto, como a concentração inicial de monômeros na amostra ($t=0.0$ min) deve ser a mesma, considerando as curvas partindo do mesmo ponto na origem do sistema é possível verificar que a taxa de decaimento na concentração de monômeros é mais elevada para pontos mais próximos do fotopolimerizador, ou seja, a taxa de conversão de monômeros com o tempo depende da profundidade na amostra, de modo que a massa de cimento impede a passagem da luz.

Netto et al. (2013) verificaram este mesmo comportamento para a resina composta fotopolimerizável e obtiveram uma função que se ajusta muito bem à cinética de polimerização do material, considerando a profundidade na amostra e a variação na mobilidade molecular (relacionada à temperatura). Entretanto, naquele trabalho utilizou-se para o experimento um sistema que retardava grandemente a reação de fotopolimerização, num tempo muito diferente daquele utilizado na prática clínica.

Para determinar um modelo para a cinética da reação, primeiramente é preciso lembrar que esta ocorre nas etapas de iniciação/ativação, propagação e terminação segundo mecanismos bem específicos, que serão definidos a seguir, para excitação da canforoquinona e degradação do peróxido de benzoíla, ambos reagindo com aminas terciárias.

5.2.2.1 Cinética de polimerização do cimento resinoso dual irradiado (CRDF)

Segundo Netto et al.(2013), a iniciação ocorre pela adição de um radical (R^{\bullet}) a uma molécula de amina, que vai se ligar ao monômero metacrilato. A maior parte dos monômeros é consumida no estado estável, quando a taxa de iniciação é igual à taxa de terminação. Postulando a taxa de variação na concentração de monômeros com o tempo durante a iniciação dada por

$$R_i = -\frac{d[M]}{dt} = k_i I_0 \alpha t e^{-\mu d}, \quad (5.1)$$

onde k_i a constante de iniciação, I_0 a intensidade da luz absorvida na superfície, t o tempo de reação e α um termo relativo à eficiência do iniciador, φ o coeficiente de extinção e d a distancia entre o fotopolimerizador e o ponto na amostra. Desta forma tem início a adição de monômeros à cadeia (propagação). Assumindo que a reatividade é independente do comprimento da cadeia, a velocidade de propagação da cadeia é dada por

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M][M'] \quad (5.2)$$

onde k_p é a constante de propagação. A taxa de terminação da reação R_t é dada por

$$R_t = -\frac{d[M']}{dt} = 2k_t[M'][M'] \quad (5.3)$$

Considerando um estado estável na concentração de espécies transientes, $[M'] = \text{cte}$, logo $\frac{d[M']}{dt} = 0$, o que significa que os radicais são gerados e consumidos à mesma taxa ($R_i = R_t$). Desta forma, obtém-se que

$$k_i \alpha I_0 e^{-\varphi d} = 2k_t[M']^2 \rightarrow [M'] = \sqrt{\frac{k_i \alpha I_0 t}{2k_t}} e^{-\varphi d} \quad (5.4)$$

Sabendo que a taxa de propagação R_p é igual à taxa de polimerização r_p , e substituindo o resultado encontrado para $[M']$ na taxa R_p , obtém-se

$$R_p = r_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p \sqrt{\frac{k_i \alpha I_0 t}{2k_t}} e^{-\varphi d} \sqrt{[M]} \quad (5.5)$$

$$\frac{d[M]}{dt} = -K \sqrt{[M]}, \quad (5.6)$$

onde $K = \sqrt{\frac{k_p^2 k_i \alpha I_0}{2k_t}} e^{-\varphi d}$. A Eq. (5.6) é uma Equação Diferencial Ordinária (EDO) de primeira ordem linear e separável. Como se trata de um sistema fotopolimerizado, passa-se a partir deste ponto a utilizar a notação $[M_F]$ para a concentração de monômeros. A solução desta EDO é

$$[M_F](t) = [M_F]_0 e^{-\frac{2}{K} \left(\frac{t-t_0}{\tau_p(d)} \right)^{\frac{3}{2}}}, \quad (5.7)$$

que é a concentração de monômeros dependente do tempo na amostra com o tempo inicial de reação t_0 e a concentração inicial de monômeros $[M]_0$, e $v_p(d) = K^{-\frac{1}{2}}$ é a constante característica da reação dependente da profundidade, para um sistema com iniciação por canforoquinona.

5.2.2.2 Cinética de polimerização do cimento resinoso dual não irradiado (CRDQ)

Aqui é feita a derivação de um modelo para a concentração de monômeros para CRDQ em função do tempo que se encaixe nos resultados experimentais obtidos por NMR-MOUSE postulando a taxa de variação da concentração de monômeros na iniciação dependente do tempo e de um fator de eficiência do iniciador.

A iniciação de uma cadeia de radicais começa pela adição de um radical (R^*) a uma molécula de amina, que vai se ligar ao monômero metacrilato. A maior parte dos monômeros é consumida no estado estável, quando a taxa de iniciação é igual à taxa de terminação. Postulando a taxa de variação na concentração de monômeros com o tempo durante a iniciação dada por

$$R_i = -\frac{d[M]}{dt} = k_i t^\alpha, \quad (5.8)$$

com k_i a constante de iniciação, t o tempo de reação e α um termo relativo à eficiência do iniciador e coeficiente de extinção, tem início a adição de monômeros à cadeia, ou seja, a propagação. Assumindo que a reatividade é independente do comprimento da cadeia, a velocidade de propagação da cadeia é dada por

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [M][M^*] \quad (5.9)$$

A taxa de terminação da reação R_t é dada por

$$R_t = -\frac{d[M^*]}{dt} = 2k_t [M^*][M^*] \quad (5.10)$$

Considerando um estado estável na concentração de espécies transientes, $[M^*] = \text{cte}$, logo $\frac{d[M^*]}{dt} = 0$, o que significa que os radicais são gerados e consumidos à mesma taxa ($R_i = R_t$). Desta forma, obtém-se que

$$k_t \alpha = 2k_t [M']^2 - [M'] = \sqrt{\frac{k_t \alpha}{2k_t}} \sqrt{t} \quad (5.11)$$

Sabendo que a taxa de propagação R_p é igual à taxa de polimerização r_p , e substituindo o resultado encontrado para $[M']$ na taxa R_p , obtém-se

$$R_p = r_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p \sqrt{\frac{k_t \alpha}{2k_t}} \sqrt{t} [M], \quad (5.12)$$

$$\frac{d[M]}{dt} = -K \sqrt{t} [M], \quad (5.13)$$

onde $K = \sqrt{\frac{k_p^2 k_t \alpha}{2k_t}}$. A Eq. (5.13) é uma Equação Diferencial Ordinária (EDO) de primeira ordem linear e separável. Como se trata de um sistema ativado pela decomposição do peróxido de benzoíla, utiliza-se, a partir deste, ponto a notação $[M]_0$ para denotar a concentração de monômeros. A solução desta EDO é

$$[M]_0(t) = [M]_0 e^{-\frac{K}{2} \left(\frac{t-t_0}{\tau}\right)^{\frac{3}{2}}}, \quad (5.14)$$

que é a concentração de monômeros dependente do tempo na amostra com o tempo inicial de reação t_0 e a concentração inicial de monômeros $[M]_0$, e $\tau = K^{-\frac{2}{3}}$ é a constante característica da reação.

Partindo das Eqs. (5.7) e (5.14) é possível verificar a validade deste modelo através do ajuste com os dados experimentais, e assim obter a constante de decaimento $\tau = K^{-\frac{2}{3}}$ em cada processo. Como a reação dos radicais primários somente acontece quando extinguir-se a concentração de inibidores, o modelo para CRDQ é aplicado a partir do ponto onde ocorre o decréscimo na concentração de monômeros, como pode ser visto na Figura 5.22. Analisando a figura o resultado da aplicação dos modelos teóricos para 7.1mm nas amostras CRDF e CRDQ, conclui-se que o modelo teórico se ajustou bem nos resultados experimentais para ambas as amostras, assim como mostra NETTO et al. para a resina fotopolimerizável (NETTO et al., 2013).

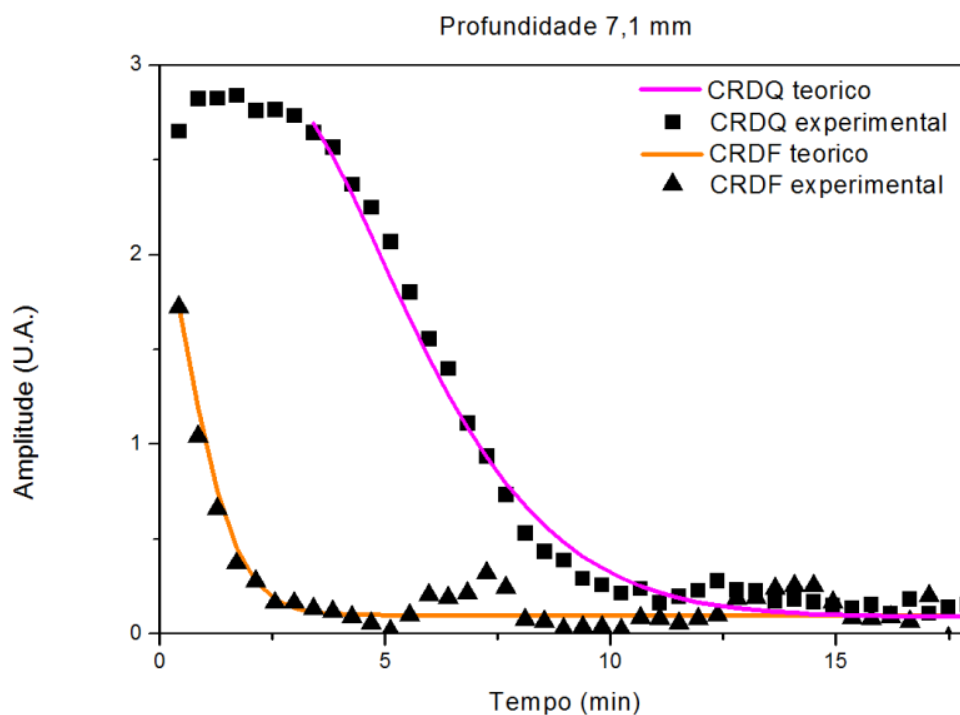


Figura 5.22 – Ajuste dos modelos cinéticos derivados para a concentração de monômeros em função do tempo para cimento irradiado e para o cimento não irradiado, na profundidade de 7.1mm. Fonte: do autor.

A Figura 5.22 mostra que os modelos propostos para a concentração dos monômeros em função do tempo representados pelas Eqs. (5.7) e (5.14) se ajustam bem nos dados experimentais e descrevem completamente o processo de polimerização por adição de radicais livres. Com relação ao CRDF pode-se encontrar a constante de decaimento dependente da profundidade na amostra. Fazendo o ajuste da Eq. (5.7) e Eq. (5.14) para as profundidades 6.1, 6.6, 7.1 e 7.6mm, os valores para a constante característica $\tau_F(\alpha)$ são mostrados na Tabela 5.5 para CRDF e CRDQ.

Tabela 5.5 – Valores do ajuste da solução da Eq. 5.7 para o CRDF.

Amostra	Perfil	$[M_{0Q}]$	$\tau_F(\alpha)$	t_0	X
CRDF	6,1	2,59	0,99	0,42667	0,3
CRDF	6,6	2,50	0,80	0,42667	0,1
CRDF	7,1	2,20	0,75	0,42667	0,1
CRDF	7,6	1,25	0,62	0,42667	0,1
CRDQ	6,1	2,51	3,15	3,41333	0,15
CRDQ	6,6	2,50	2,50	2,13333	0,14
CRDQ	7,1	2,70	2,65	3,41333	0,13
CRDQ	7,6	2,50	2,20	2,13333	0,05

Na Tabela 5.5, a coluna X mostra os valores de uma correção devido a erros experimentais. Analisando esta tabela verifica-se que quanto mais próximo o ponto estudado da fonte de luz, menor é a constante característica $\tau_p(d)$, o que faz com que a curva tenha uma taxa mais acentuada. A Figura 5.23 mostra um gráfico das constantes características para cada profundidade.

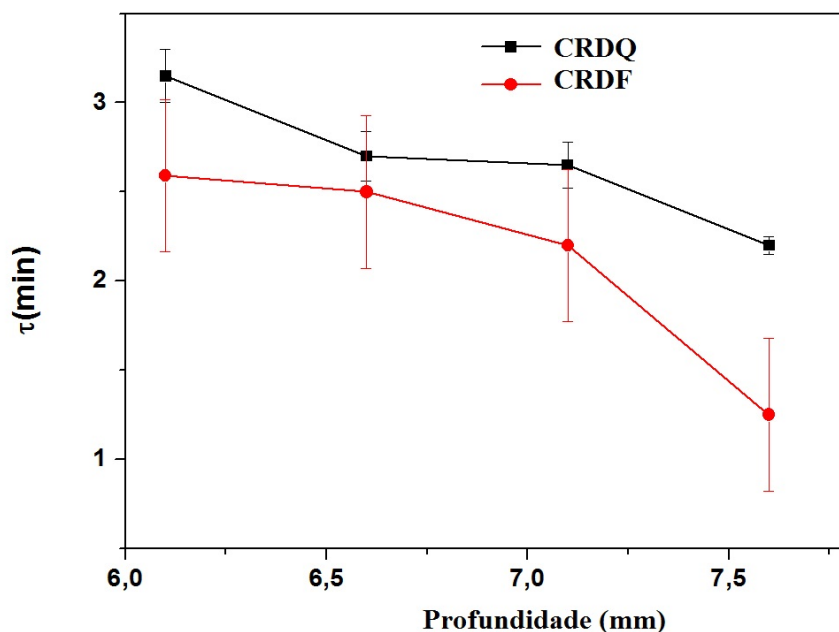


Figura 5.23 – Constantes características da reação de polimerização do CRDQ e CRDF. Fonte: do autor.

Para confrontar os dados da cinética de polimerização obtidos pela análise da concentração de monômeros, é interessante verificar como varia a concentração de radicais livres no tempo. Isto pode ser feito realizando um experimento de RPE em banda-X em diferentes intervalos de tempo, e verificando a variação na intensidade do sinal. A Figura 5.24 mostra o espectro de RPE para CRDQ obtido a cada 10s colocados lado a lado em escala de tempo, e a Figura 5.25 mostra espectros de RPE de 7 a 10 min da amostra de CRDQ.

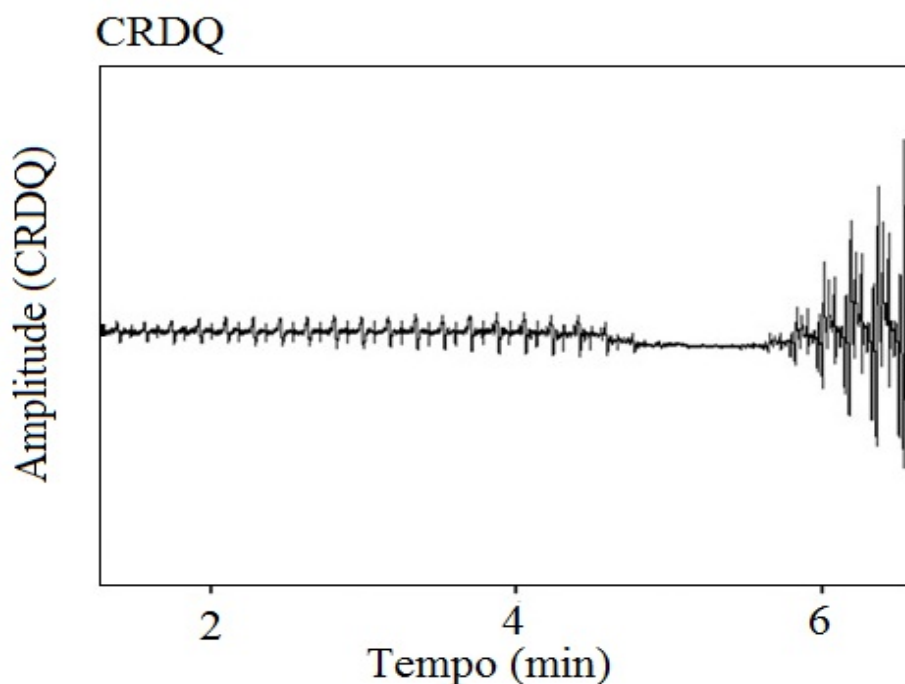


Figura 5.24 – Espectro de RPE em banda-X do cimento resinoso dual não irradiado (CRDQ) obtido a cada 10s obtidos entre 1,5 e 6,5 min após a mistura das pastas colocadas lado a lado. Fonte: do autor.

Na figura 5.24 verifica-se que o sinal de RPE surge a partir de ~1 min e 20 s, o tempo necessário para preparar a amostra, inserir na cavidade ressonante e fazer a sintonia do espectrômetro. Espectros foram obtidos até aproximadamente 6 min e 30 s devido à amplitude utilizada, uma vez que após este tempo o sinal de RPE torna-se tão intenso que incapacita a coleta e análise de dados.

Nos primeiros 4,5 min, radicais livres estão sendo gerados na amostra devido à degradação do peróxido de benzoíla na forma de radicais primários, que reagem com o inibidor de reação fazendo com que a concentração de monômeros permaneça constante neste período, como mostra a Figura 5.20. Uma vez que a concentração de iniciadores é maior que a concentração de inibidores, todos os inibidores serão consumidos e a partir deste instante os radicais livres gerados podem reagir com a amina ativadora, dando início à reação de polimerização. Neste momento, a reação é acelerada pela amina terciária ativadora, de forma que a concentração de radicais livres decresce muito rapidamente no mesmo período em que a concentração de monômeros diminui (Figura 5.20) (ACHLIAS & SIDERIDOU, 2002; SIDERIDOU et al., 2006; FGM, perfil técnico All Cem).

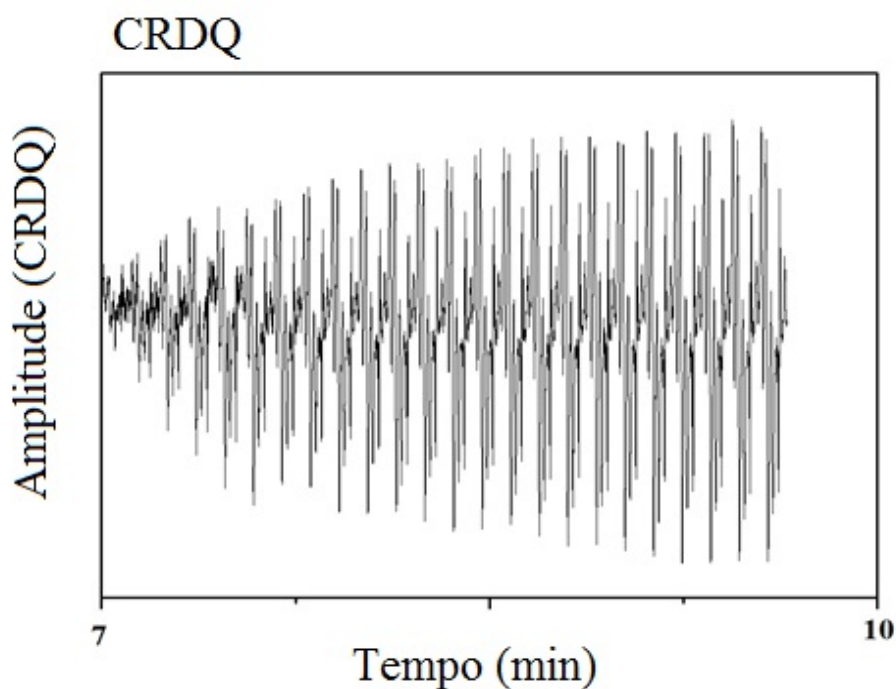


Figura 5.25 – Espectro de RPE em banda-X do cimento resinoso dual não irradiado (CRDQ) obtido a cada 10s entre 7 min e 10 min após a mistura das pastas colocadas lado a lado. Fonte: do autor.

À medida que o tempo de reação passa, os monômeros são consumidos até a concentração ser nula. A partir de aproximadamente 7 min a concentração de radicais livres aumenta vertiginosamente, pois os radicais gerados neste ponto não reagem com inibidor (ou monômero). Pode-se dizer que neste estágio o CRDQ atingiu a cura, e tem-se uma amostra rígida. Este é o tempo de polimerização indicado pelo fabricante, chamado tempo de trabalho.

A Figura 5.26 mostra a amplitude do espectro de RPE entre 0 e 10min para o CRDQ. A elevada concentração de radicais livres após 7min pode ser atribuída tanto ao esgotamento da concentração de iniciadores, quanto à vitrificação da amostra (LEPRINCE et al., 2010), uma vez que diminuem a mobilidade das moléculas.

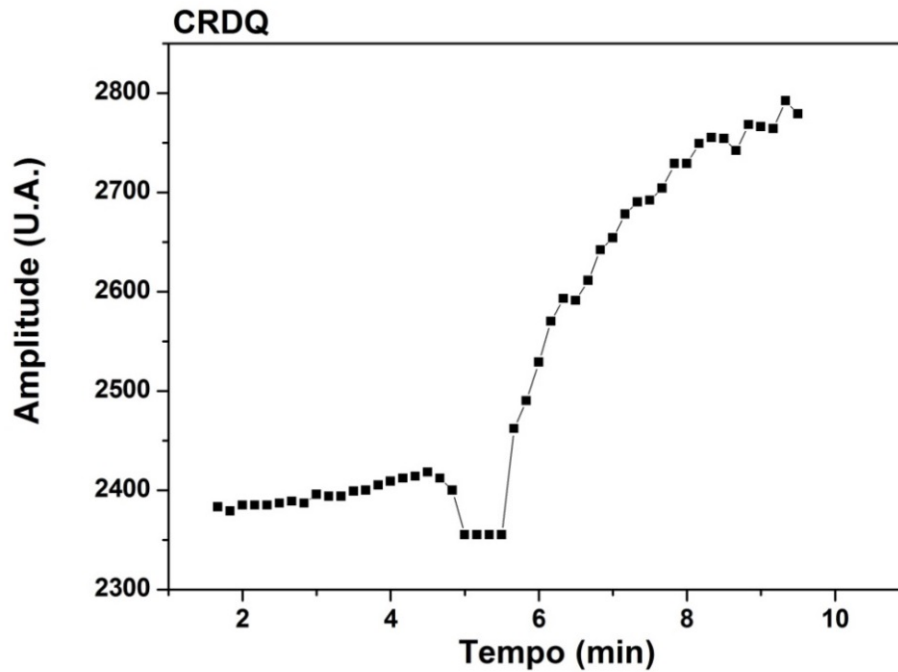


Figura 5.26–Amplitudes do sinal de RPE do CRDQ entre 0 e 10 minutos após a mistura das pastas. Fonte: do autor.

É evidente que o material estudado possui alta concentração de iniciadores, os quais continuarão gerando radicais livres mesmo após a amostra ter atingido a cura completa.

A determinação da cinética e do processo de polimerização do cimento resinoso de cura dual é de extrema importância para aplicações industriais e clínicas. Conhecendo o comportamento dos agentes de polimerização, fica mais claro o entendimento do processo, assim como modificações e desenvolvimento de materiais mais eficientes.

6 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE UM PINO DE FIBRA DE VIDRO TRANSLÚCIDO NA POLIMERIZAÇÃO DO CIMENTO RESINOSO DUAL

6.1 PROFUNDIDADE DE POLIMERIZAÇÃO DO CIMENTO RESINOSO DUAL VIA PINO DE FIBRA DE VIDRO TRANSLÚCIDO

Em relação à cinética de polimerização do cimento resinoso avaliado, embora a cura química ocorra independentemente da física, o grau de polimerização evidenciado nesse experimento, com base na concentração de radicais livres analisados por meio do espectro de RPE, mostra dependência do grau de conversão de monômeros em polímeros em função da metodologia de irradiação da amostra (Tabela 6.1) (SALOMÃO, 2013). A Figura 6.1 mostra uma sobreposição dos espectros de AC, AM e AA de um pino estudado 10min após a fotopolimerização, através do qual pode ser medida a intensidade relativa dos sinais de RPE. O erro estimado na medida da intensidade do pico de RPE no software Origin, devido ao ruído no sinal, é de $\pm 6\%$.

Na Tabela 6.1, verifica-se maior concentração de radicais livres em G1, e menor concentração de radicais livres é encontrada em G2. Selando a interface do cimento com o pino para a irradiação da amostra (G3) verifica-se um decréscimo da ordem de 13% na concentração de radicais livres 10 min após a mistura das pastas em relação à amostra com interface não selada (G1) (SALOMÃO, 2013). Isto se deve ao fato de a luz não ser transmitida pela superfície externa do pino e pelo cimento devido à selagem, ficando a foto iniciação restrita à luz transmitida pelo pino (FARIA-E-SILVA et al., 2007; MORGAN et al., 2008). Resultado semelhante foi relatado por LEPRINCE et al. (2012) na avaliação da concentração de radicais livres em resina composta com diferentes protocolos de polimerização utilizando RPE. Para a AM e AA não foi verificada variação na concentração relativa de radicais livres em relação ao protocolo de irradiação. Verifica-se que o método de iniciação da reação influencia o grau de conversão apenas nos primeiros 8 mm da restauração. Esses resultados são corroborados por Mallman et al. que observaram maior força de união no terço cervical radicular comparado aos terços médio e apical, quando utilizaram pinos de fibra de vidro translúcido e opaco (MALLMAN et al., 2007).

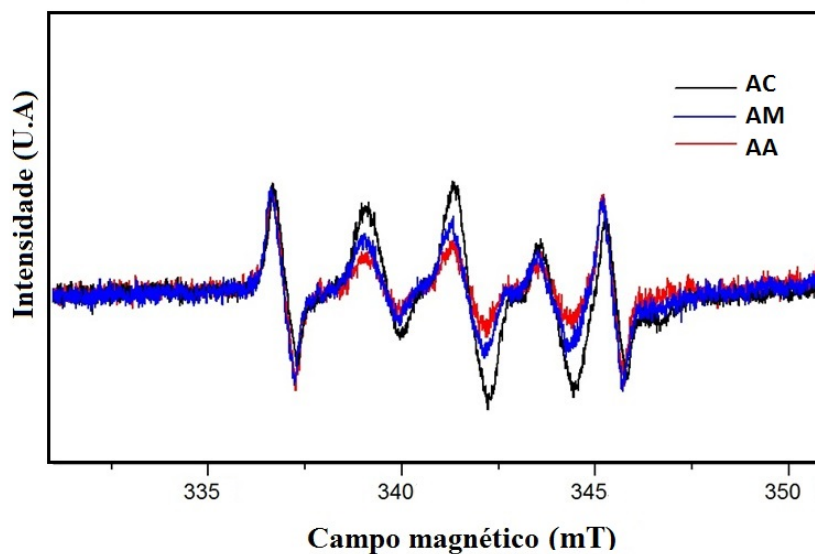


Figura 6.1 – Sobreposição de espectros das amostras AC, AM e AA de um pino estudado 10 min após a fotopolimerização. Fonte: do autor.

Tabela 6.1 - Concentração de radicais livres (%) na amostra de cada grupo experimental para os três terços estudados. Obs.: A comparação só é válida dentro da mesma coluna.

Grupo	AC (6-8mm)	AM(12-14mm)	AA(18-20mm)
G1 (irradiado)	100± 6%	100± 6%	100± 6%
G2 (não irradiado)	53± 6%	100± 6%	100± 6%
G3 (selado e irradiado)	87± 6%	100± 6%	100± 6%

Foi avaliada ainda a diferença na concentração de radicais livres em função da profundidade de restauração em cada grupo, ou seja, qual a influência da translucidez do pino na geração de radicais livres em cada método de polimerização (Figura 6.2). Analisando a Figura 6.2 é possível verificar que há decréscimo na concentração relativa de radicais livres com o aumento da profundidade do ponto avaliado. Foi observado decréscimo da concentração de radicais livres na AM (12-14 mm) e AA (18-20 mm), em relação a AC (6-8 mm), no G1 e G3, onde o cimento foi fotopolimerizado por 40 segundos. Por sua vez G2 não apresentou diferença no decaimento na AC, AM e AA, pois a polimerização do cimento, em todas as secções, foi exclusivamente química (SALOMÃO, 2013). Este decréscimo indica que o pino não foi capaz de transmitir a luz e influenciar no grau de polimerização, na profundidade a partir de 12 mm. Yoldas e Alaçam observaram fotopolimerização da resina composta Tetric Ceram (Ivoclar Vivadent, Scgaan, Liechtenstein) à profundidade de 10 mm, quando fotoativada via um pino de fibra (Postec nº 1, Ivoclar Vivadent, Scgaan,

Liechtenstein) com um aparelho fotopolimerizador na potência de $460\text{mW}/\text{cm}^2$, durante 90s, tempo maior do que utilizado nesse experimento (YOLDAS & ALAÇAM, 2005).

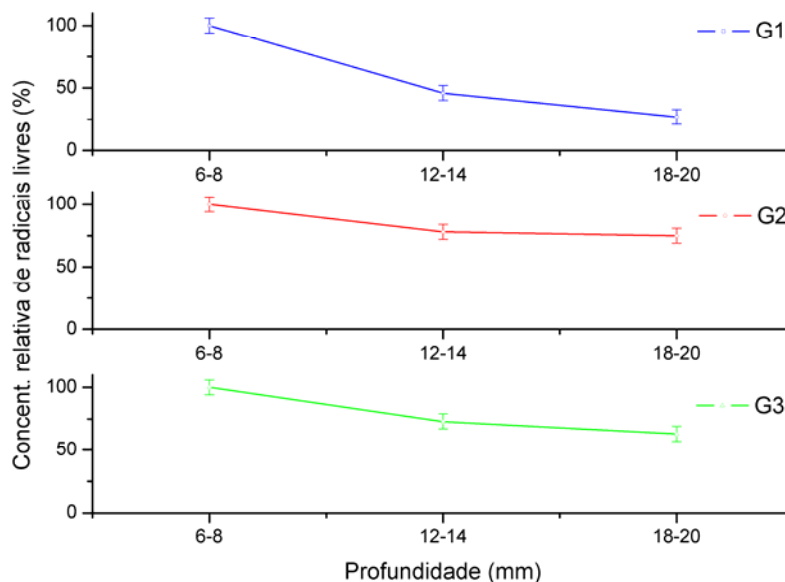


Figura 6.2 – Concentração relativa de radicais livres nos diferentes terços para cada grupo experimental do cimento resinoso via pino de fibra de vidro translúcido. Fonte: do autor.

O tempo de fotopolimerização, a potência da luz emitida pelo aparelho e a distância deste em relação à região irradiada influenciam diretamente no grau de conversão e, consequentemente, nas propriedades mecânicas do cimento e na força de união do pino de fibra de vidro à dentina radicular (MORGAN et al., 2008; ROBERTS et al., 2004; LEPRINCE et al., 2012). Outras variáveis que podem influenciar a quantidade de radicais livres gerados e o grau de conversão são o diâmetro do pino, disposição das fibras, a composição e grau de translucidez, e a espessura da linha de cimentação (CEBALLOS et al., 2007; RICKETTS et al., 2005). No presente experimento, potência ($1.500\text{mW}/\text{cm}^2$) e tempo de irradiação (40s) foram mantidos constantes, assim como a distância da ponta do aparelho em relação ao pino cimentado. Porém, com base nos resultados observados, quanto ao decaimento do grau de conversão da AM e AA, do G1 e G3 (Figura 6.2), fica evidente a redução da intensidade luminosa dentro do canal simulado com o aumento da profundidade.

6.2 INFLUÊNCIA DA ANATOMIA DO PINO DE FIBRA DE VIDRO TRANSLÚCIDO

A intensidade do sinal de RPE das amostras do G2 foi normalizada com relação à quantidade de massa do cimento, pois o volume de cimento resinoso não foi o mesmo entre as amostras deste grupo. Devido à conicidade do pino há uma redução do diâmetro no sentido

cervico-apical. Essa normalização não foi necessária no G1, pois sendo o pino cilíndrico a interface de cimento é a mesma ao redor do mesmo (SALOMÃO, 2013).

Para a análise foi estabelecido o valor de 100% para AC de G1 e G2, pois apresentaram sinal de RPE mais intenso e, conseqüentemente, maior concentração de RL. Com isto foi obtida a porcentagem relativa da concentração de RL das outras amostras, para cada grupo (Tabela 6.2). A Figura 6.3 mostra uma sobreposição dos espectros em banda-X obtidos em temperatura ambiente das amostras AC, AM, AP e AA do pino de cônico, exemplificando como foi feita a medida de decréscimo na intensidade de sinal de RPE. O erro estimado na medida da intensidade do pico de RPE no software Origin, devido ao ruído no sinal, é de $\pm 6\%$.

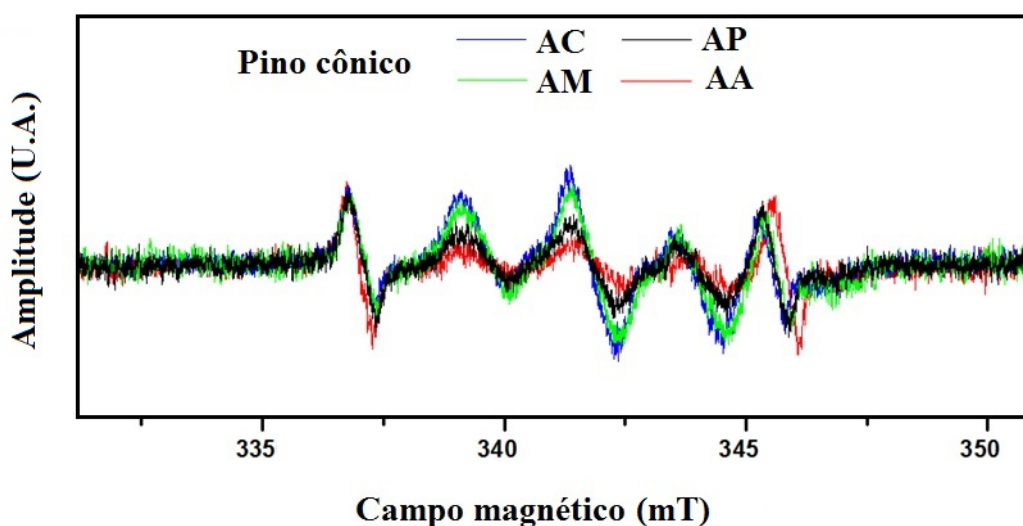


Figura 6.3 – Sobreposição dos espectros de RPE em banda-X das amostras AC, AM, AP e AA do pino cônico. Fonte: do autor

Tabela 6.2 – Concentração relativa de radicais livres (%) 10 min após a mistura das pastas nas diferentes profundidades analisadas para o pino cônico (G1) e pino cilíndrico (G2).

Grupo	AC(1,5-3,5mm)	AM(3,5-5,5mm)	AP (5,5-7,5mm)	AA (7,5-9,5mm)
G1	100 \pm 6%	100 \pm 6%	84 \pm 6%	70 \pm 6%
G2	100 \pm 6%	89 \pm 6%	57 \pm 6%	28 \pm 6%

Concentração relativa de radicais livres nos diferentes terços para o pino cônico (G1) e o pino cilíndrico (G2). Verifica-se que a AM do pino cônico (G1) não apresentou variação na concentração de radicais livres com relação a AC, por esse motivo, constata-se que em profundidades de até 5,5mm houve transmissão da luz incidente pelo pino de fibra de vidro translúcido. Na AP a concentração de radicais livres foi 84 \pm 6 % da observada em AC, e a AA 70 \pm 6 %, ou seja, nas distâncias de 5,5-7,5mm e 7,5-9,5mm a concentração de radicais

livres caiu 16% e 30 ± 6 % respectivamente, indicando que houve diminuição na intensidade de luz nestes pontos. A Figura 6.4 representa graficamente estes dados.

Com relação ao pino cônico (G2) foi observado que a concentração relativa de radicais livres em todos os quartos apresentou decréscimo na concentração relativa de radicais livres de 11 ± 6 %, 41 ± 6 % e 72 ± 6 % para AM, AP e AA, respectivamente, em comparação com AC. Desta forma pode-se afirmar que dois fatores afetam a concentração de radicais livres na cimentação do pino de fibra de vidro translúcido em canal radicular simulado: a profundidade e a anatomia do pino. Verifica-se dos resultados que o pino de configuração cônica obteve maior eficiência na condução de luz nos primeiros 5,5mm de profundidade.

Em G1 o diâmetro é constante em toda a extensão do pino, portanto, o volume de resina epóxi e de fibra de vidro também. Entretanto, no G2 o diâmetro varia de 1,6mm na extremidade cervical a 1,25mm na extremidade apical, com redução do diâmetro de 0,075mm a cada milímetro. Dessa forma evidencia-se a relevância do diâmetro do pino na transmissão da luz e, por consequência, na concentração de radicais livres no cimento resinoso. Estes resultados estão em concordância com o estudo de Lui, que avaliou a influência do diâmetro do pino em relação à profundidade de polimerização de uma resina composta híbrida, inserida no interior de um canal radicular simulado (LUI, 1994). No referido trabalho, os resultados mostraram que quanto maior o diâmetro do pino, melhor a polimerização da resina composta em profundidade.

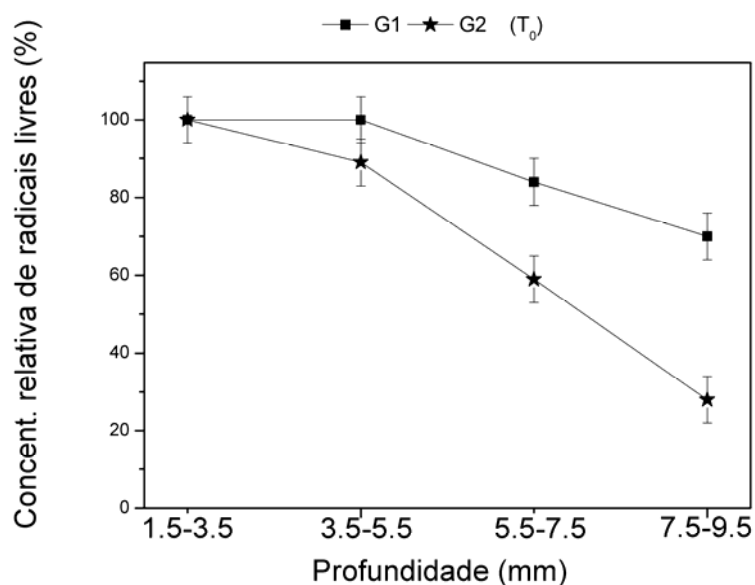


Figura6.4 – Concentração relativa de radicais livres nos diferentes terços para o pino cônico (G1) e o pino cilíndrico (G2). Fonte: do autor

Quanto à efetividade de transmissão da luz emitida pelo aparelho LED e a influência no grau de conversão do cimento resinoso em toda a extensão do pino cimentado, Shadman et al. observaram que o pino de fibra de quartzo translúcido possibilita maior grau de conversão de cimentos de dupla polimerização em comparação ao pino opaco (SHADMAN et al., 2012). Yoldas e Alaçam observaram por meio de método indireto de avaliação do grau de conversão relativa de compósitos que é possível alcançar polimerização de resina composta no interior do canal radicular simulado em até 8mm de profundidade quando utilizado o pino e fibra de vidro de dupla configuração anatômica (YOLDAS & ALAÇAM, 2005). Tal fato também foi evidenciado por Mallman et al e Silva et al, que observaram dependência entre grau de conversão e profundidade de avaliação para sistemas adesivos e cimentos resinosos em relação a translucidez de diferentes pinos (MALLMAN et al., 2007; FARIA-E-SILVA et al., 2007).

As fibras óticas podem transmitir a luz incidente com baixa redução na intensidade, mas para os pinos de fibras de vidro e resina epóxi são necessários estudos mais aprofundados para avaliar a real eficiência da transmissão de luz a pontos mais profundos da cimentação.

7 CONCLUSÕES

Através de simulações de espectro em bandas-X, -Q e -W e cálculos DFT da energia de interação do elétron desemparelhado com os prótons, considerando o modelo de dois radicais proposto por Truffier-Boutry et al. (2003), foi possível interpretar corretamente o espectro de ressonância paramagnética e identificar os radicais livres gerados quando da ativação da reação em cadeia de polimerização através da irradiação de luz azul visível em resina composta.

Com relação ao cimento resinoso dual, de acordo com o mecanismo de reação estudado durante a iniciação, duas espécies diferentes de radicais primários são formadas, independentemente do processo de iniciação. Estes radicais primários podem reagir com uma ligação dupla da molécula de monômero e dar início à adição sucessiva de monômeros à cadeia. Neste processo, dois tipos de monômeros ativos (radicais metacrilatos) são gerados: um com vizinhança $\text{CH}_3\text{-C}^*\text{-CH}_2$ e o outro com vizinhança $\text{CH}_2\text{-C}^*\text{-CH}_2$, que são os mesmos obtidos pelo modelo de Truffier-Boutry et al. (2003) para a resina composta fotopolimerizável. A associação de experimentos e simulação computacional de RPE em bandas -Q e -W revelou que o modelo proposto está correto, e fornece interpretação adequada da estrutura hiperfina do espectro.

O cimento resinoso quando irradiado com luz azul visível possui elevada taxa de produção de radicais primários, tal que a concentração de inibidores vai à zero num tempo muito curto, enquanto que no processo de autocura o início da reação de polimerização é retardado, mesmo durante a geração de radicais livres, até que a concentração de inibidores disponíveis seja nula. A partir daí a concentração de monômeros decresce juntamente com a concentração de radicais livres. Quando a cadeia polimérica já está formada, ou a amostra está vitrificada, radicais livres são novamente detectados na amostra, com intensidade numa taxa de crescimento elevada nos primeiros minutos após a cura do material, até atingir um valor estável.

A determinação da cinética de polimerização do cimento resinoso dual, realizado no presente trabalho, é de extrema importância, uma vez que conhecendo o comportamento dos agentes de polimerização, fica mais claro o entendimento do processo. Novos estudos podem ser feitos a partir deste ponto para o desenvolvimento de materiais mais eficientes.

Com relação à influência do pino de fibra de vidro translúcido, é possível verificar que há decréscimo na concentração relativa de radicais livres com o aumento da profundidade do ponto avaliado no canal simulado, e verificou-se que o pino de configuração cônica obteve maior eficiência na condução de luz nos primeiros 5,5mm de profundidade. As fibras óticas podem transmitir a luz incidente com baixa redução na intensidade, mas para os pinos de fibras de vidro e resina epóxi são necessários estudos mais aprofundados para avaliar a real eficiência da transmissão de luz a pontos mais profundos da cimentação.

Este estudo possibilitou fazer a ponte entre conhecimentos da estrutura/processo de polimerização com fatores clínicos reais, tornando-o abrangente e de interesse de diversas áreas. Seus resultados contribuem para o entendimento dos procedimentos e materiais utilizados no conjunto pino-cimento-resina, utilizados para restauração odontológica, e demonstrou a aplicabilidade da espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica.

Esta investigação gerou publicações que darão suporte para estudos mais aprofundados, tanto no estudo dos caracteres físicos e químicos dos materiais resinosos odontológicos, quanto suas propriedades clínicas.

FONTES, A.S., VICENTIN, B. L. S., VALEZI, D. F., COSTA, M. F., SANO, W., DI MAURO, E.A **Multifrequency (X-, Q-, and W-band) EPR and DFT Study of a Photopolymerizable Dental Resin.** Appl Magn Reson, v.45, p.681-692, 2014

VICENTIN, B. L. S., SALOMÃO, F. M., HOEPPNER, M. G., DI MAURO, E. **Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy in the Study of the Influence of the Anatomical Configuration of a Translucent Fiberglass Post on the Polymerization of Dual Cure Resin Cement.** Sob revisão na Appl Magn Reson.

VICENTIN, B. L. S., NETTO, A. M., DI MAURO, E., BLÜMICH, B. **Multifrequency EPR and time-resolved NMR-MOUSE study of polymerization process of dual cure dental cement.** Em fase final de elaboração.

SALOMÃO, F. M., VICENTIN, B. L. S., CONTRERAS, E. F. R., HOEPPNER, M. G., DI MAURO, E. **The Influence of Translucent Fiberglass Post on the Polymerization of Dual Cure Resin Cement by Electron Paramagnetic Resonance.** Sob revisão no Journal of Prosthetic Dentistry.

REFERÊNCIAS

- ACHILIAS, D. S., SIDERIDOU, I. Study of the effect of two BPO/amine initiation system on the free radical polymerization of MMA used in dental resins and bone cements. **J Macromol Sci A**, v.39, p.1435-1450, 2002.
- ACHILIAS, D. S., SIDERIDOU, I. kinetics of the benzoyl peroxide/amine initiated free-radical polymerization of dental dimethacrylate monomers: experimental studies and mathematical modeling for TEGDMA and Bis-EMA. **Macromolecules**, v.37, p.4254-4265, 2004.
- ALGER, R. S., **Electron Paramagnetic Resonance: Techniques and Applications**. New York: Interscience Publishers, 1968.
- ANUSAVICE, K. J., **Phillips Science of dental materials**. 11ed. Philadelphia: Saunders, 2005.
- ASSIF, D. et al. Effect of post design on resistance to fracture of endodontically treated teeth with complete crowns. **Journal of prosthodontic dentistry**, v.69, p.36-40, 1993.
- BARATIERI, L.N. et al . Direct posterior composite resin restorations: current concepts for the technique. **Pract Periodont Aesthet Dent**, v.10, p.875-886, 1998.
- BOUILLAGUET, S. et al. Microtensile bond strength between adhesive cements and root canal dentin. **Dental materials**, v.19, n.3, p.199-205, 2003.
- BOWEN, R. L., Composite and sealant resins - past, present, and Future. **Pediatric Dentistry**, v.4, n.1, p.10-15, 1982.
- BRAGA, R. R., CESAR, P. F., GONZAGA, C. C. Mechanical properties of resin cements with different activation modes. **J Oral Rehabil**, v.29, n.3, p.257-262, 2002.
- BULLOCK, A. T., SUTCLIFFE, L. H. ESR Spectra of Free Radicals Derived From Polymethylmethacrylate. **Trans Faraday Soc**, v 8, p.625-633, 1964.
- CAGIDIACO, M. C. et al. Clinical studies of fiber posts: a literature review. **Int J Prosthodont**, v. 21, p.328-336, 2008.
- CALIXTO, L. R. et al. Effect of resin cement system and root region on the push-out bond strength of a translucent fiber post. **Oper Dent**, v.37, n.1, p.80-86, 2012.
- CARRAHER, Jr., C. E., Seymour/Carraher's **Polymer Chemistry**, 7th ed., CRC Press, 2007.
- CARR, H. Y., PURCELL, E. M. Effects of Diffusion on Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments. **Phys. Rev.**, v.94, p.630-638, 1954.
- CASTRO, C. et al. Fracture resistance and mode of failure of various types of root filled teeth. **International Endodontic Journal**, v.45, p.840-847, 2012.
- CEBALLOS, L. et al. Mechanical characterization of resin cements used for luting fiber posts by nanoindentation. **Dent Mater**, v.23, n.1, p.100-105, 2007.

COMBE, E. C., BURKE, F. J. T. & DOUGLAS, W. H. **Dental Biomaterials**, Boston: Kluwer Academic Publishers, 1999.

COMBE, E.C. Acrylic dental polymers. In: WILLIAMS, D., CAHN, R.W., BEVER, M. B. eds. **Concise encyclopedia of medical & dental materials**. Oxford: Pergamon Press, p. 8-14, 1990.

CRAIG, R. G. **Restorative Dental Materials**, 10th ed.; Mosby-Year Book Inc.: St. Louis, MO, 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**, v.29, n.5, p.1807-1816, 1996.

FARIA, A. C. L. et al. Endodontically treated teeth: Characteristics and considerations to restore them. **J Prosthodont Res**, v.55, n.2, p.69-74, 2011.

FARIA-E-SILVA, A. L. et al. Influence of fiber-post translucency on the degree of conversion of a dual-cured resin cement. **J Endodon**, v.33, n.3, p.303-305, 2007

FERNANDES, A. S., SHETTY, S., COUTINHO, I. Factors determining post selection: a literature review. **The Journal of prosthetic dentistry**, v.90, n.6, p.556-62, 2003.

FISCHER, H., ESR of transient free radicals during liquid phase polymerization: III. On the ESR-spectra of polymerization radicals of methacryl derivatives **J. Polym.Sci. B Polym. Lett.**, v.2, n.5, p.529-532, 1964.

FONTES, A. S. et al Avaliação do comportamento de radicais livres e desempenho mecânico de compósitos restauradores dentais comerciais por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) combinada às análises convencionais. **Polímeros**, v.19, n.4, p.285-291, 2009.

FONTES, A. S. et al. EPR in the characterization of the shade effect on translucence, remaining free radicals, and polymerization depth of commercially available resin composites. **Appl. Magn. Reson.**, v.39, n.4, p.381-390, 2010.

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

FONTES, A.S. et al. A Multifrequency (X-, Q-, and W-band) EPR and DFT Study of a Photopolymerizable Dental Resin. **Appl Magn Reson**, v.45, p.681-692, 2014.

GALHANO, G. A. et al. Evaluation of light transmission through translucent and opaque posts. **Operative dentistry**, v.33, n.3, p.321-4, 2008.

GOMES, G. M. et al. Regional bond strengths to root canal dentin of fiber posts luted with three cementation systems. **Braz Dent J**, v.22, n.6, p.460-467, 2011.

GRANDINI, S. et al. Clinical Evaluation of the Use of Fiber Posts and Direct Resin Restorations for Endodontically Treated Teeth. **Int J Prosthodont.**, v.18, p.399-404. 2005.

- HERMOSILLA, L. et al. Modeling of cw-EPR spectra of propagating radicals in methacrylic polymerization at different temperatures. **The journal of physical chemistry.B**, v.112, p.11202-11208, 2008.
- HEYDECKE, G.; PETERS, M. C. The restoration of endodontically treated, single-rooted teeth with cast or direct posts and cores: a systematic review. **The Journal of prosthetic dentistry**, v.87, n.4, p.380-6, 2002.
- IWASAKI, M., SAKAI, Y. Spectra of Poly(methacrylic Acid) and Poly(methylMethacrylate): reinterpretation of the 9-line spectrum. **J. Polym. Sci. A1 Polym.Chem.**, v.7, n.6, p.1537-1547, 1969.
- KONG, L. Wang, L-F, Zhang, H-Y. Theoretical elucidation on mechanism and reactivity of bisphenol A derivatives as inhibitors and radical scavengers in methacrylate polymerization. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM** v.716, p.27–31, 2005.
- KWON, T-Y et al. Cure mechanisms in materials for use in esthetic dentistry. **Journal of Investigative and Clinical Dentistry**, v.3, n.1, p.3-16, 2012.
- 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**, v.16, n.4-5, p 419-423, 1986.
- LAPCIK JR, L. et al. Electron paramagnetic resonance study of free-radical kinetics in ultraviolet-light cured dimethacrylate copolymers **J. Mater. Sci. Mater. Med.**, v.9, p. 257-262, 1998.
- LEPRINCE, J. G. et al. Kinetic study of free radicals trapped in dental resins stored in different environments. **Acta Biomate**, v.5, p.2518-2524, 2009.
- LEPRINCE, J. G. et al. New insight into the “depth of cure” of dimethacrylate-based dental composites. **Dental Materials**, v.28, p.512-520, 2012.
- LEVÊQUE, P. et al. Spectral spatial electron paramagnetic resonance imaging as a tool to study photoactive dimethacrylate-based dental resins. **J. Magn. Reson.**, v.220, p.45-53, 2012.
- LITVINOV V. M., DIAS, A. A., Real-Time NMR. How Fast Can We Do It? **Macromol.Symp.**, v.230, n.1, p. 20–25, 2005.
- LUI, J.L. Depth of composite polymerization within simulated root canals using light transmitting posts. **Oper Dent.**, v.19, n.5, p.165-168, 1994.
- MACEDO, V. C., FARIA-E-SILVA, A. L., MARTINS, L. R. M. Effect of cement type, relining procedure, and leght of cementation on pull-out bond strength of fiber post. **J Endodon**, v.36, n.9, p.1543-1546, 2010.
- MALLMAN, A. et al. Microtensile bond strength of photoactivated and autopolymerized adhesive systems to root dentin using translucent and opaque fiber-reinforced composite posts. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v.97, p.165-7, 2007.
- MAURI, M. et al. A method based on time domain nuclear magnetic resonance for the forensic differentiation of latex gloves. **Anal.Methods**, v.3, p.1802-1809, 2011.

- MAZARO, J.V.Q. et al. Fatores determinantes na seleção de pinos intra-radiculares. **Revista de Odontologia da UNESP**, v.35, n.4, p.223-231, 2006.
- MORGAN et al. Light transmission through translucent fiber posts. **J Endod**, v.34, p.299-302, 2008
- NETTO, A. M. et al. Time-Resolved Study of the Photo-Curing Process of Dental Resins with the NMR-MOUSE. **Applied Magnetic Resonance**, v.44, n.9, p.1027-1039, 2013.
- NUNES, T. et al. Frequência de pinos intrarradiculares utilizados em procedimentos de reconstrução dentária na Faculdade de Odontologia da Universidade Federal de Pelotas. **Odontologic. Clin. Científic.**, v.8, n.4, p.315-318, 2009.
- OLIVEIRA, I. S., DE JESUS, V. L. B. Introdução à Física do Estado Sólido. 2. ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2011.
- ORTON, J. W. **Electron paramagnetic resonance**. London: ILIFFE Books, 1968.
- OTTAVIANI, M. F et al. Electron spin resonance studies of dental composites: effects of irradiation time, decay over time, pulverization, and temperature variations **Dent. Mater**, v.8, n.2, p.118-124, 1992.
- OTTAVIANI, M. F. et al. Electron spin resonance studies of dental composites: effects of irradiation time, decay over time, pulverization, and temperature variations **Dent. Mater**.v.8, p.118-124, 1992.
- PAKE, G. E. **The physical principles of electron paramagnetic resonance**.2. ed.Los Angeles: W. A. Benjamin, 1973.
- PEDREIRA, A.P.R.V. **Análise da qualidade da polimerização e da degradação de cimentos resinosos utilizados na cimentação de pinos de fibra de vidro por meio de testes de microdureza**. Dissertação (Mestrado em Odontologia) – Universidade de São Paulo, Bauru, 2007.
- PEGORARO, T. A; DA SILVA, N. R. F. A; CARVALHO, R. M. Cements for use in esthetic dentistry. **Dental clinics of North America**, v.51, n 2, p.453-71, 2007.
- 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**, v.19, n.9, p.3135-3144, 2008.
- PERFIL técnico cimento resinoso dual – Allcem (FGM). Disponível em: <http://www.fgm.ind.br>. Acesso em: 26 out. 2012.
- PERFIL técnico da resina Z100 (3M ESPE). Disponível em: <http://www.z100.com.br>. Acesso em: 14 set. 2014.
- PERFIL técnico da resina Z350 (3M ESPE). Disponível em: <http://www.z350.com.br>. Acesso em: 14 set. 2014.

- PERLO, J., CASANOVA, F., BLUMICH, B. Profiles with microscopic resolution by single-sided NMR. **J. Mag. Res.**, v.176, p.64–70, 2005.
- 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.
- PLOTINO, G. et al. Flexural properties of endodontic posts and human root dentin. **Dental materials**, v. 23, n. 9, p. 1129-35, 2007.
- PONTIUS, O., HUTTER, J.W. Survival Rate and Fracture Strength of Incisors Restored with Different Post and Core Systems and Endodontically Treated Incisors without Coronoradicular Reinforcement. **Journal Of Endodontics**, v.28, n.10, 2002.
- POOLE JUNIOR, C. P.; FARACH, H. A. **Teoria de la resonancia magnética**. Barcelona: Reverté, 1976.
- RAWKE, H. R., ESCJUIVEL-UPSHAW, J. in **Phillips Materiais Dentários**, 10th ed.; Anusavice, K. J.; Guanabara Koogan S. A.: Rio de Janeiro, 1998.
- RICKETTS, D. N. J., TAIT, C. M. E., HIGGINS, A.J. Tooth preparation for post-retained restorations. **Br Dent J**, v.198, n.9, p.533-541, 2005.
- ROBERTS, H. W. et al. The effect of a translucent post on resin composite depth of cure. **Dent Mater**, v.20, n.7, p.617-622, 2004
- 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. **Dent Mater**. V.13, n.6, p.360-364, 1997.
- SALOMÃO, F. M. **Análise do grau de conversão de um cimento resinoso de dupla polimerização associado a um pino translúcido por ressonância paramagnética eletrônica**. 2013. Dissertação (Mestrado em Odontologia) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2013.
- SANO, W, MELLO, C. B. M. Dureza das resinas odontológicas e quantidade de radicais determinadas por ESR. **Rev Bras Eng Biomé**, v.15, p.17-20, 1999.
- SHADMAN, N. et al. Parameters affecting degree of conversion of dual-cure resin cements in the root canal: FTIR analysis. **J Can Dent Assoc (Tor)**, p.78-53, 2012.
- SIDERIDOU, I .D., ACHILIAS, D. S, KARAVA, O., Reactivity of Benzoyl Peroxide/Amine System as an Initiator for the Free Radical Polymerization of Dental and Orthopaedic Dimethacrylate Monomers: Effect of the Amine and Monomer Chemical Structure. **Macromolecules**, v.39, p.2072-2080, 2006.
- STANSBURY, J. W. Curing dental resins and composites by photopolymerization. **J Esthet Dent.**, v.12, n.6, p.300-8, 2000.
- TARLE, Z; MAROVIĆ, D; PANDURIĆ, V. Contemporary concepts on composite materials. **Rad 514 Medical Sciences**, v.38, p.23-38, 2012.

TAY, F. R. et al. Geometric factors affecting dentin bonding in root canals: a theoretical modeling approach. **J Endodon**, v,31, n.8, p. 584-589, 2005.

TESHIMA, W. et al. ESR study of camphoroquinone/amine photoinitiator systems using blue light-emitting diodes, **Biomaterials**, v.24, p.2097–2103, 2003.

THEODOSOPOULOU, J. N.; CHOCHLIDAKIS, K. M. A systematic review of dowel (post) and core materials and systems. **Journal of prosthodontics**, v.18, n.6, p.464-72, 2009.

TRUFFIER-BOUTRY, D. et al. Identification of Free Radicals Trapped in Solid methacrylated Resins. **J. Polym. Sci. A Polym. Chem.**, v.41, n.11, p.691-1699, 2003.

VALIEV, M. et al. NWChem: A comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations. **Comput. Phys. Commun.**, v.181, p.147-1489, 2010.

YOLDAS, O., ALAÇAM, T. Microhardness of composites in simulated root canals cured with light transmitting posts and glass-fiber reinforced composite posts. **J Endodon**, v.31, n.2, p.104-106, 2005.

ZOGHEIB, L. V. et al. Fracture Resistance of Weakened Roots Restored with Composite Resin and Glass Fiber Post. **Brazilian dental journal**, v.19, n.4, p.329-333, 2008.

APÊNDICE A

Artigo I

*Author's personal copy*Appl Magn Reson
DOI 10.1007/s00723-014-0546-2Applied
Magnetic Resonance**A Multifrequency (X-, Q-, and W-band) EPR and DFT Study of a Photopolymerizable Dental Resin**Adriana da Silva Fontes · Bruno Luiz Santana Vicentin ·
Daniel Farinha Valezi · Marcello Ferreira da Costa ·
Walter Sano · Eduardo Di MauroReceived: 21 February 2014 / Revised: 12 June 2014
© Springer-Verlag Wien 2014

Abstract The free radicals generated during the polymerization process of Z100 (3 MESPE) dental resin were examined by electron paramagnetic resonance (EPR) in X-, Q- and W-bands. Experimental generation and spectra simulations were associated with density functional theory (DFT) calculations to determine the molecular structure and explain the EPR spectrum formation. It was assumed that the EPR spectrum was formed by the sum of two different types of radicals: “propagating” and allylic. The spectra simulations and DFT calculations showed good agreement, indicating that the proposed model fully explained the nine lines of the EPR spectrum in X-band and showed that the spectrum formation is the sum of “9 + 5” lines, rather than the “5 + 4” lines predicted early. Simulations in Q- and W-bands showed very close correlation and were essential to support the proposed model.

1 Introduction

Photopolymerizable resins are the best substitutes for restoring the lost part of a tooth, both esthetically and practically, because a substitute with similar properties to the human tooth still does not exist. However, these resins do not polymerize completely and this causes problems that can compromise the restoration. Numerous factors affect polymerization, including chemical composition, polymerization conditions, light intensity and distance from the device to the resin, which can compromise the

A. da Silva Fontes
Department of Physics, Federal University of Technology of Paraná, Campo Mourão 87301-899, Brazil

B. L. S. Vicentin (✉) · D. F. Valezi · M. F. da Costa · E. Di Mauro
Department of Physics, State University of Londrina, Londrina 86057-970, Brazil
e-mail: bruno.vicentin@uel.br

W. Sano
Institute of Physics, University of São Paulo, São Paulo 05508-090, Brazil

Published online: 27 June 2014

 Springer

restoration and cause problems, such as contraction, poor mechanical strength, color change and infiltration. In order to avoid these problems and improve the mechanical properties of the restoration, a clearer understanding of the polymerization process is important. This process continues even when there is no incident radiation and the free radicals generated during irradiation are responsible for its continuation [1].

For more than 40 years, EPR spectroscopy has been used to detect, characterize and monitor the evolution of free radical concentration in dental resins. This spectroscopic technique has been used to study the behavior of the methacrylate radical generated during the photopolymerization of dental restoration resins in numerous situations, including: irradiation at different wave lengths [2], required polymerization time as a function of resin composition [3] or sample thickness [4], resin hardness as a function of the relative number of radicals [5, 6], conversion degree [7], analysis of polymerization initiator agents [8, 9], real-time study of polymerization kinetics [7, 10, 11], variations in the monomer matrix and influence on the chemical reaction [12, 13], the effect of the saturation time [12, 13], evaluation of the behavior of free radicals versus mechanical properties [14], the relation between the free radicals generated and polymerization depth in resin with different colors [15], and translucence [16]. Some research has been conducted to elucidate the well-known, though not fully interpreted, nine-line EPR spectrum obtained in X-band for the radicals of methacrylate monomers. Some authors have attributed this spectrum to only one radical specimen [12, 13, 17–20]. It is currently accepted that this spectrum is due to at least two different free radical types, which are assumed to occur simultaneously in the samples under study [21–23]. Some authors [3, 8, 9, 21] assumed that the EPR spectrum is formed by the sum “5 + 4” lines; however, the intensities of the lines obtained using this model are different from those in the dental resin spectrum. Others have assumed that the spectrum is generated from two methacrylate radicals in the solid state (Fig. 1), the “propagating” radical (RI) and the allylic radical (RIII). In addition, the methacrylate radical (RII) is probably not observed in the EPR spectrum because it reacts rapidly or the quantity generated is too small to detect, such that the resulting EPR spectrum is formed by the superposition of “9 + 5” lines [22]. This was the model adopted in this paper.

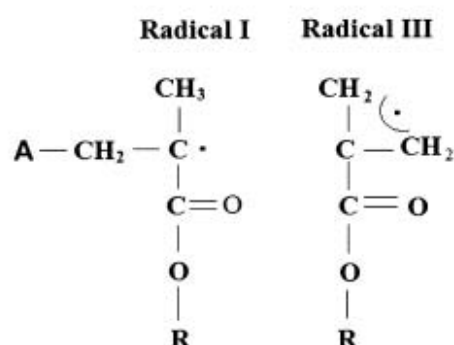
This study was developed due to the lack of consensus regarding the interpretation of dental resin EPR spectra in X-band. The research yielded new contributions concerning the nature of the EPR spectra, obtained in X-, Q- and W-bands, with their respective simulations assuming the involvement of the free radicals described above. The hyperfine interactions were calculated using DFT methodology (UB3LYP) and 6–31 + g(3df) basis sets [24] and the values obtained showed good agreement with the experimental results.

2 Experimental

2.1 Materials

Samples of the commercial resin Z100 (3 M ESPE, Campinas, SP, Brazil), in A2 color indicated for dental enamel, were used in the EPR experiments. It is composed

Fig. 1 Free radicals generated during the photopolymerization of dental resin Z100 (3 M ESPE) that are responsible for the EPR spectrum formation, where A is the amine monomer and R is dimethacrylate monomer mixture of Bis-GMA and TEGDMA



essentially of a dimethacrylate monomer mixture of Bis-GMA and TEGDMA, initiator agents (Camphorquinone and Amine) and charge particles of zirconium and silica ($\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$) (manufacturer's specifications). The light source used for photopolymerization was a LED (Ultra Blue, Dabi Atlante, Ribeirão Preto, SP, Brazil) with an intensity 492 mW/cm^2 for 40 s.

2.2 Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy and Spectrum Simulation

The EPR spectra in X-band ($\sim 9 \text{ GHz}$) were obtained on a JEOL (JES-PE-3X) spectrometer at room temperature, and the microwave power (1 mW), modulation amplitude (0.40 mT) and modulation frequency (100 kHz) were set to avoid signal saturation and were maintained constant. A JEOL standard sample MgO:Mn^{2+} was used as intensity standard and g marker. The samples were placed in a $2 \times 2 \text{ mm}$ silicon mold and investigated immediately following 40 s of irradiation [16]. The EPR spectra in Q-band were measured on a VARIAN (E-109) spectrometer, with rectangular cavity, microwave power 0.5 mW and modulation amplitude 0.40 mT. A MgO:Cr^{3+} was used as intensity standard and g marker, where $g = 1.9797$. The samples were placed in a $1 \times 1 \text{ mm}$ silicon mold and irradiated for 40 s. The EPR spectra in W-band were obtained in a Bruker (Elexsys E 680) spectrometer with TerraFlex probe, with samples' dimensions of less than 1 mm. The data treatment was performed with the Origin (OriginLab) software, and simulations were achieved using the WinEPR (Bruker) software.

2.3 DFT Calculations of Molecular Structure

The calculations were carried out using the program package NWChem [24]. The geometry optimizations were performed at the UB3LYP/6-31 + $g(3\text{df})$ level of the theory, and they were carried out with no constraints or restraints, and all energies (in $10^{-6} \text{ kcal mol}^{-1}$) are given as obtained, with zero-point correction. The geometries were checked by frequency calculations to confirm that they were minima (zero imaginary frequencies) or transition states (one imaginary frequency).

3 Results and Discussion

3.1 X-Band EPR Spectrum Simulation

The EPR spectrum in X-band of the Z100 (3 M ESPE) composite resin is identical to that observed for methacrylate systems, and it is thus attributed to the sum of two different radical types, the “propagating” radical and the allylic radical [22]. Furthermore, these radicals are not dependent on the amount or type of additive substances used for color control and translucence, and also do not depend on inorganic fillers or the light source [14].

Changes in the polymerization environment have a significant effect on EPR spectra, which are observed as a function of the extent of polymerization. Initially, a 13-line spectrum was observed, corresponding to free radicals in a mobile liquid-like environment. However, as polymerization progressed, this changed to a 9-line EPR spectrum, which has been attributed to the same radicals within a network presenting restricted mobility [7, 25]. The free radicals produce an EPR signal with hyperfine splitting, and the resulting spectrum shows an intense signal that remains detectable up to 3 months after the polymerization process began, depending on the storage environment [26] and relative concentration generated [14].

The EPR spectrum was simulated based on the model proposed by Trufier-Boutry et al. [22], as shown in Fig. 2. Radical I is the “propagating” methacrylate radical ($\text{CH}_2\text{-}\dot{\text{C}}\text{-CH}_3$) that shows a weak nine-line signal; while the other simulated radical, RIII ($\text{CH}_2\text{-}\dot{\text{C}}\text{-CH}_2$), has a strong five-line signal arising from a stable radical, called an allylic radical (Fig. 2b) [22]. The EPR spectrum of polymethacrylate radicals consists of the superposition of 9-line (RI) and 5-line (RIII) sets resulting in a “9-line spectrum” with peaks of alternating intensities, because the hyperfine interaction of the 5-line set is about twofold greater than that of the 9-line set and the first line of both sets are virtually coincident. Thus, the proposed model is a “9 + 5 line spectrum”, and not a “5 + 4 line spectrum”, since the mathematical simulation of the spectrum with this model is very close to the EPR spectrum Fig. 3. Regarding the spectrum simulation, Lorentzian and Gaussian shapes were both considered, with different proportions, because these two line shapes are commonly observed in EPR [27].

The area of the spectrum integral is a reliable measurement of the spin density, and hence of the concentration for each radical type. It should be emphasized that the intensity of the central peak is the sum of the central peak intensities (more intense line of the spectrum) of both species. Nevertheless, the intensity of the “propagating” species (fourth peak) was low compared with the intensity of the allylic species (central peak), such that its contribution was not expected to be more than 10 % of the measured intensity [28].

The spin Hamiltonian for radicals I and III can be represented as $H_I = g\beta HS + [AIS + BIS + B'IS]$ for radical I, and $H_{III} = g\beta HS + [AIS + BIS]$ for radical III, where $g\beta HS$ is the Zeeman effect, AIS, BIS and B'IS are the hyperfine interactions of first and second orders, respectively. The hyperfine structure with nine lines was interpreted and simulated in terms of an unpaired

Fig. 2 Radical I (a) and radical III (b) EPR spectra simulations of the composite resin in X-band

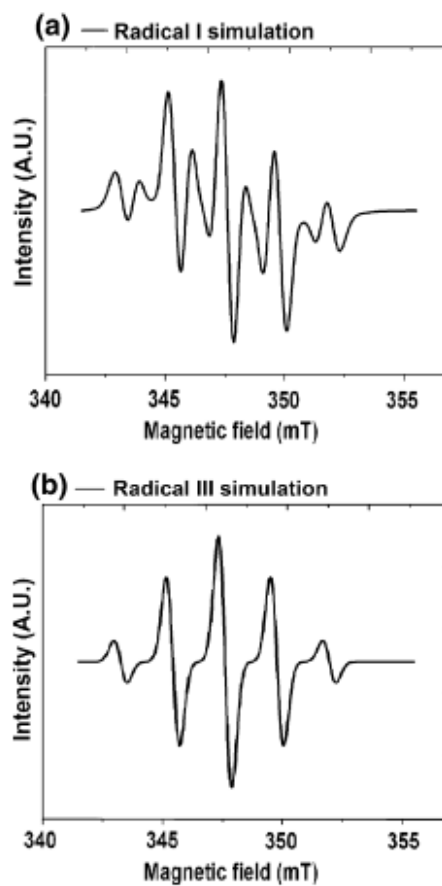
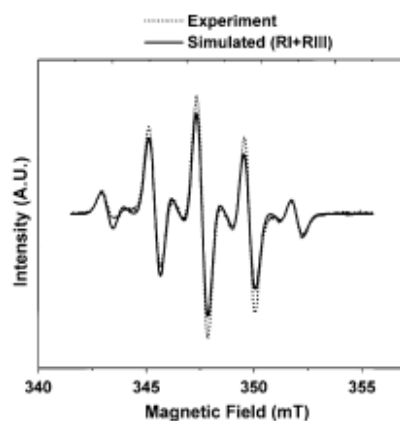


Fig. 3 Superposition of simulated "RI + RIII" and experimental spectra



electron interaction, with three equivalent protons of the CH₃ group and two non-equivalent protons of the CH₂ group for radical I, and the interaction of radical III with two CH₂ groups, the radical generated during hydrogen abstraction of the monomer by an amine radical [16]. The parameters obtained for the simulation in X-band for radical I, with $S = 1/2$ and $I = 1/2$, were: $g = 2.0051$; $A/g\beta = 2.17$ mT for three equivalent $1/2$ spin protons belonging to the CH₃ group; $B/g\beta = 1.40$ mT for a non-equivalent proton belonging to the CH₂ group and $B'/g\beta = 0.85$ mT for a second non-equivalent proton belonging to the CH₂ group. For radical III, the parameters used were: $g = 2.0051$; $A/g\beta = 2.17$ mT for two equivalent $1/2$ spin protons belonging to the CH₂ group; and $B/g\beta = 2.17$ mT for two equivalent $1/2$ spin protons belonging to the second CH₂ group [16].

Other EPR spectra obtained in X-band are shown in Fig. 4. The spectra in Fig. 4a were obtained every 2 s for the resin irradiated in the spectrometer cavity during 200 s. An increase in radical concentration was verified as irradiation time increased. Our observations confirmed that the EPR spectra presented the same characteristics from the beginning to the end of the photoactivation process, indicating the same species of free radicals in the sample.

We plotted the relative intensity for the two radicals formed during the irradiation in Fig. 4b. It was evident that the quantity of the allylic radical generated was greater than that of the "propagating" radical. The relative intensity of generated radicals was obtained by measuring the area of the fourth and fifth peaks of the integrated "9-line spectrum" for allylic and "propagating" radicals, respectively.

3.2 Q-Band EPR Spectrum Simulation

In order to obtain additional information concerning the radicals that participate in the polymerization process, measurements were performed in other EPR bands, aimed at improving the spectrum resolution due to the use of higher frequencies. The same model was tested using the Q- and W-bands, due to their sensitivity, to detect other radical species; non-detection can occur when the radical is produced in very small amounts or in the case of species possessing very similar g factors. Since no changes in the spectrum formation were verified, the hypothesis of two radicals was considered valid.

The EPR spectrum in Q-band (~ 34 GHz) and its computational simulation are presented in Fig. 5. Figure 5a shows the simulation of radical I, Fig. 5b shows the simulation of radical III and Fig. 5c shows what happens when the simulations of radicals I and III are superposed and compared with the EPR spectrum. Fewer lines are observed in Q- (7 lines) than in X-band (9 lines). Some of these lines are superposed, hindering the identification of the same. A slightly different result for the hyperfine interaction in relation to the X-band spectrum was obtained in Q-band, by means of the simulation. For the A_{zz} direction of the CH₃ group (from 2.3 to 2.50 mT), the g_z value for Radical I was also different.

The spin Hamiltonian for radicals I and III can be represented as $H_I = g\beta HS + [AIS + BIS + B'IS]$ for radical I, and $H_{III} = g\beta HS + [AIS + BIS]$ for radical III, where $g\beta HS$ is the Zeeman effect, AIS, BIS and B'IS are the hyperfine interactions of first and second orders, respectively. The parameters for

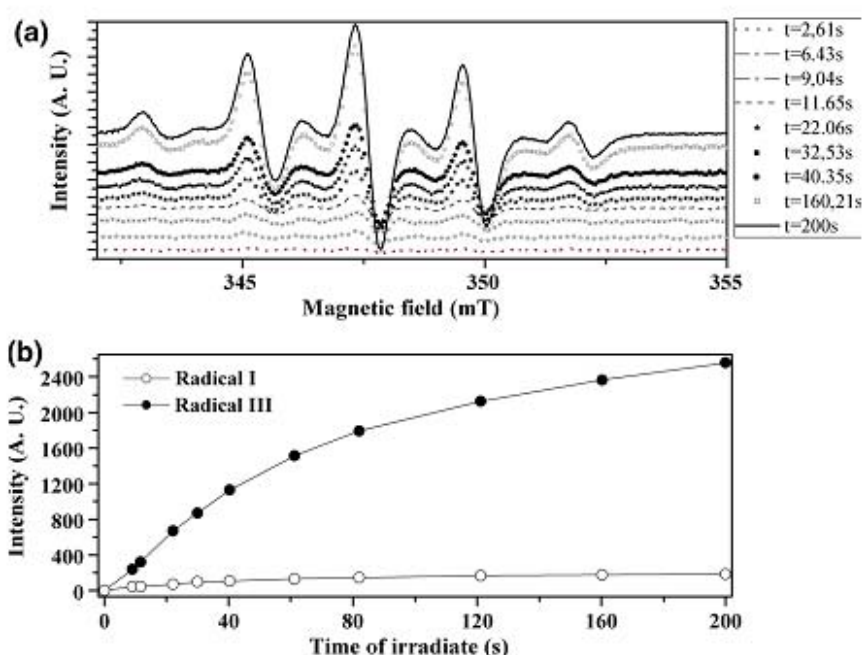


Fig. 4 a EPR spectra obtained during irradiation by a LED source in the spectrometer cavity. b The increase in radical concentration vs. irradiation time

the simulation with $\frac{1}{2}$ spin for radical I were: $A_{\text{CH}_3x}/g\beta = 2.32$ mT, $A_{\text{CH}_3y}/g\beta = 2.32$ mT, $A_{\text{CH}_3z}/g\beta = 2.33$ mT for three protons of the CH_3 group; $B_{\text{CH}_2x}/g\beta = 1.30$ mT, $B_{\text{CH}_2y}/g\beta = 2.00$ mT, $B_{\text{CH}_2z}/g\beta = 1.60$ mT for one proton of the CH_2 group; $B'_{1\text{CH}_2x}/g\beta = 0.95$ mT, $B'_{1\text{CH}_2y}/g\beta = 0.75$ and $B'_{1\text{CH}_2z}/g\beta = 0.93$ mT for one second proton of the CH_2 group; $g_x = 2.0015$, $g_y = 2.0023$, $g_z = 2.0023$, $L/G = 0.5$, $l_x = l_y = 0.59$ mT and $l_z = 0.60$ mT. For radical III, $A_{\text{CH}_2xyz}/g\beta = 2.34$ mT and $B_{\text{CH}_2xyz}/g\beta = 2.34$ mT are two CH_2 groups with four equivalent protons, $g_{xyz} = 2.0020$, $l_x = l_y = 0.55$ mT and $l_z = 0.61$ mT.

3.3 W-Band EPR Spectrum Simulation

The W-band (~ 94 GHz) EPR spectrum is obtained and its respective simulation and corresponding superposition of radicals I and III are presented in Fig. 6. Analysis of the figures revealed that improvement in the EPR spectrum resolution is observed when a higher microwave frequency is used, due to the fact that the free radicals present in the resin are submitted to a more intense magnetic field, which permits the observation of a larger portion of the resonance lines of each radical. The majority of the transitions observed in W-band occur in the region of superposed energy levels, hindering clearer identification of the same in X- and Q-bands. The advantage of measuring at higher frequencies is the improved resolution, which should assist in differentiating the paramagnetic species. The

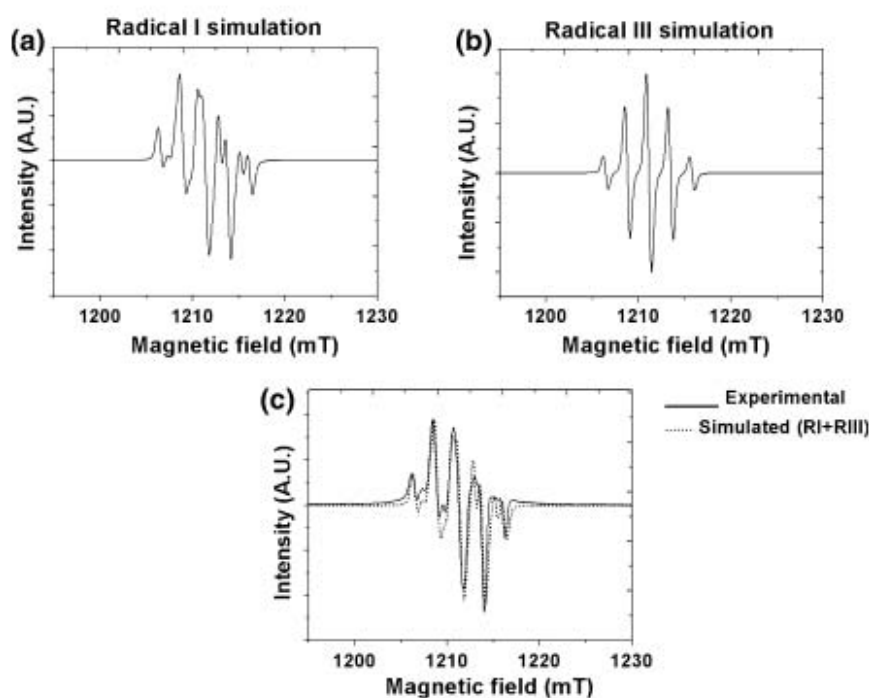


Fig. 5 Radical I (a) and radical III (b), EPR spectra simulations of the composite resin in Q-band. (c) Superposition of the simulated “RI + RIII” and experimental spectra

simulations were performed considering the EPR spectrum formed by the same radical species presented in Fig. 2, i.e., Radical I, represented by the spectrum in Fig. 6a, and Radical III, represented by the spectrum in Fig. 6b. Figure 6c presents the superposition of the spectra and its mathematical simulation.

The spin Hamiltonian for radicals I and III can be represented as $H_I = g\beta HS + [AIS + BIS + B'IS]$ for radical I, and $H_{III} = g\beta HS + [AIS + BIS]$ for radical III, where $g\beta HS$ is the Zeeman effect, AIS, BIS and $B'IS$ are the hyperfine interactions of first and second orders, respectively. The parameters for the simulation with $1/2$ spin for radical I were: $A_{CH_3x}/g\beta = 2.46$ mT, $A_{CH_3y}/g\beta = 2.48$ mT, $A_{CH_3z}/g\beta = 2.50$ mT for three protons of the CH_3 group; $B_{CH_2x}/g\beta = 1.30$ mT, $B_{CH_2y}/g\beta = 1.40$ mT, $B_{CH_2z}/g\beta = 1.45$ mT for one proton of the CH_2 group; $B'_{1CH_2x}/g\beta = 0.95$ mT, $B'_{1CH_2y}/g\beta = 0.75$ and $B'_{1CH_2z}/g\beta = 0.90$ mT for one second proton of the CH_2 group; $g_x = 2.00069$, $g_y = 2.0028$, $g_z = 2.0023$, $L/G = 0.5$, $l_x = l_y = 0.59$ mT and $l_z = 0.65$ mT. For radical III, $A_{CH_2xyz}/g\beta = 2.34$ mT and $B_{CH_2xyz}/g\beta = 2.34$ mT are two CH_2 groups with four equivalent protons, $g_{xyz} = 2.0020$, $l_x = l_y = 0.55$ mT and $l_z = 0.61$ mT.

Some lines not observed in X- and Q-bands were observed in the measurements performed in W-band. It has been postulated that methacrylate radicals exhibit an EPR spectrum in X-band of 13 lines in an atmosphere similar to a liquid state and a

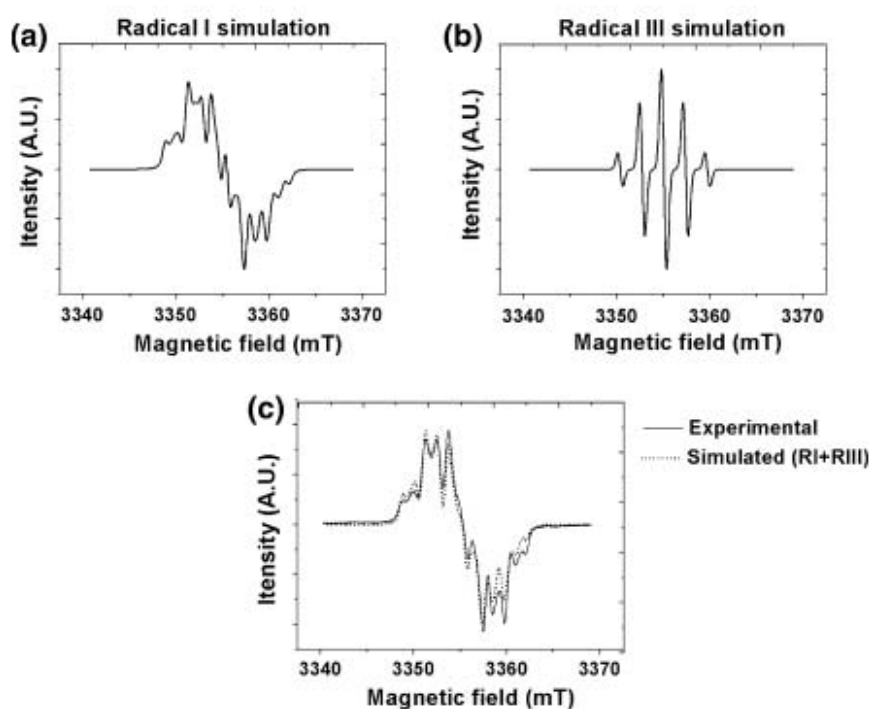


Fig. 6 EPR spectrum formation for the dental resin obtained in W-band. Radical I (a) and radical III (b), and the superposition of the experimental spectrum and the sum of the simulated spectra of radicals I and III (c)

spectrum of 9 lines in a solid-like system [7], but such EPR spectra were obtained at low temperature or using a different spectroscopy technique (ENDOR), thus facilitating the visualization of transitions not previously observed in common EPR in X-band. One explanation for the EPR spectrum with 13-lines observed here is the greater resolution of the spectrometer due to the higher frequency used, and the consequent improvement in differentiating between radicals I and III.

In relation to the some little differences between experiments and simulations, it is important to remember that we simulate considering the macromolecular system with the unpaired electron interacting only with the closer vicinity, and the Hamiltonian is an approximation for this system in vacuum or water environment. The polymerization of the sample itself can also influence in the result. Considering the number of peaks, line shape and other parameters, the simulations are in good agreement with experiment.

3.4 DFT Calculations of Molecular Structure

The DFT methodology was used, specifically the UB3LYP functional, which is a hybrid method that combines the Becke three-parameter exchange functional with

the nonlocal correlation functional of Lee et al. [24]. Because of the size of the system analyzed, the computations were performed using basis sets of contracted Gaussian functions, namely, 6-31 + $g(3df)$. The 6-31 + $g(3df)$ is a relatively large basis set including an f-polarization function. The larger 6-31 + $g(3df)$ was used to optimize the geometry of the most stable conformation of the radical model, and was used again later to obtain the hyperfine tensors.

This computational protocol UB3LYP/6-31 + $g(3df)$ (Fig. 7) is very adequate for performing calculations of coupling constants for medium size radicals, because it provides accurate values of this property. For calculation purposes, the 3×3 hyperfine interaction tensor can be separated into its isotropic (spherically symmetric) and anisotropic (dipolar) components. For first-order isotropic hyperfine interactions, $A_{iso}(N)$ are related to the spin densities $\rho^s(r_N)$ at the corresponding nuclei by:

$$A_{iso}(N) = (8\pi/3)g_e g_N \beta_e \beta_N \rho^s(r_N), \quad (1)$$

where β_e and β_N are the electron and nuclear magneton, respectively; g_e and g_N are the corresponding magnetogyric ratios, $\rho(r_N)$ is the spin density on the nucleus N , which is just $\rho(r_N) = |\varphi(r)|^2$, where $\varphi(r)$ is the molecular orbital containing the unpaired electron. In our particular case, the spin density is expressed as:

$$\rho_T(r_N) = \sum_{i=1}^{N_s} |\phi_i^s(r)|^2 - \sum_{i=1}^{N_g} |\phi_i^g(r)|^2. \quad (2)$$

The isotropic component can be obtained from the Fermi contact analysis given by most calculations of modern electronic structure. The anisotropic components can be obtained from the spin only electric field gradient tensors. The simulation is conducted in gaseous phase, and the contribution to the anisotropic part is null. Experimentally, in the solid state, the total tensor is observed, i.e., isotropic plus anisotropic components [29].

According to our calculations, the hyperfine constants of the β and β' protons were 1.48 and 0.72 mT, respectively, and the mean value calculated (2.08 mT) corresponds to protons of the methyl group. These computed hyperfine coupling constants were in good agreement with the data obtained from the experimental spectra (1.40, 0.85 and 2.17 mT, respectively).

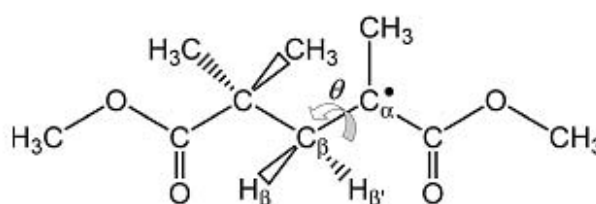


Fig. 7 UB3LYP/6-31 + $g(3df)$ model used for DFT calculations

4 Conclusions

The EPR spectrum obtained in our analysis of the composite resin used for dental restoration is characteristic of methacrylate resins and throughout the analysis performed in X-, Q- and W-bands, it was interpreted as two methacrylate free radical species: ($-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}-\text{CH}_3$) and ($-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}-\text{CH}_2-$), denominated Radical I ("propagating" radical) and Radical III (allylic radical), respectively. These two species are responsible for the continuity of the resin polymerization process following irradiation. No new information concerning the nature of the radicals was observed using EPR in Q- and W-bands, but these measurements and their simulations confirmed that the proposed model, involving the two radicals cited above, is entirely sufficient to explain the EPR spectra of the dental resin. The hypothesis of the existence of other free radicals in the formation of the dental resin spectrum can be abandoned, since the simulation of other free radicals (Ceto, Amino, and Radical II) does not fit the EPR spectrum.

Acknowledgments We thank the EPR Division of Bruker-BioSpin GmbH (Germany) for recording the spectra in W-band, Dr. Otaciro Rangel Nascimento and José Fernando Lima (of the "Sergio Mascarenhas" Molecular Biophysics Group, USP, São Carlos, Brazil) for EPR spectra in Q-band, and Dr. Julian G. Leprince (Université Catholique de Louvain, Belgium), for his valuable insights/assistance in discussions concerning this research.

References

1. H.R. Rawke, J. Escjuivel-Upshaw in *Phillips Materiais Dentários*, 10th edn., ed. by K.J. Anusavice, S.A. Guanabara Koogan (Rio de Janeiro, 1998), Chapter 15, p. 386
2. A.T. Bullock, L.H. Sutcliffe, *Trans. Faraday Soc.* **8**, 625–633 (1964)
3. M.F. Ottaviani, A. Fiorini, P.N. Mason, C. Corvaja, *Dent. Mater.* **8**, 118–124 (1992)
4. D. Ceve Sustercic, N.P. Funduk, M.M. Pintar, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **8**, 507–510 (1997)
5. M.A. Menezes, A. Muench, *Rev. Odontol. Univ. São Paulo* **12**, 281–285 (1998)
6. W. Sano, C.B.M. Mello, *Rev. Bras. Eng. Biomed.* **15**, 17–20 (1999)
7. L.G. Lovell, K.A. Berchtold, J.E. Elliott, H. Lu, C.N. Bowman, *Polym. Adv. Technol.* **12**, 335–345 (2001)
8. L. Lapcik Jr, J. Jancar, A. Stasko, P. Saha, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **9**, 257–262 (1998)
9. W. Teshima, Y. Nomura, N. Tanaka, H. Urabe, M. Okazaki, Y. Nahara, *Biomaterials* **24**, 2097–2103 (2003)
10. W. Sano, C.B.M. Mello, *SBPN Cientif. J.* **5**(1), 368–369 (2001)
11. J. Leprince, G. Lamblin, D. Truffier-Boutry, S. Demoustier-Champagne, J. Devaux, M. Mestdagh, G. Leloup, *Acta Biomate* **5**, 2518–2524 (2009)
12. D.C. Doetschman, R.C. Mehlenbacher, D. Cywar, *Macromolecules* **29**(5), 1807–1816 (1996)
13. S.G. Pereira, J.P. Telo, T.G. Nunes, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **19**(9), 3135–3144 (2008)
14. A.S. Fontes, E. Di Mauro, W. Sano, N.C.S. Lima, L.H. Dall'Antonia, *Polímeros* **19**(4), 285–291 (2009)
15. J. Leprince, P. Leveque, B. Nysten, B. Gallez, J. Devaux, G. Leloup, *Dent. Mater.* **28**, 512–520 (2012)
16. A.S. Fontes, W. Sano, L.H. Dall'Antonia, E. Di Mauro, *Appl. Magn. Reson.* **39**(4), 381–390 (2010)
17. H. Fischer, *J. Polym. Sci. B Polym. Lett.* **2**(5), 529–532 (1964)
18. M. Iwasaki, Y. Sakai, *J. Polym. Sci. A1 Polym. Chem.* **7**(6), 1537–1547 (1969)
19. M. Langel, S.R.W. Louro, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **16**(4–5), 419–423 (1986)
20. L. Hermosilla, C. Sieiro, P. Calle, M. Zerbetto, A. Polimeno, *J. Phys. Chem. B* **112**, 11202–11208 (2008)
21. A.T. Bullock, L.H. Sutcliffe, *Trans. Faraday Soc.* **60**, 2112–2124 (1964)

APÊNDICE B

Artigo II

THE INFLUENCE OF TRANSLUCENT FIBERGLASS POST ON THE POLYMERIZATION OF DUAL CURE RESIN CEMENT BY ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE

Fabio Martins Salomão, MDS,^a Bruno Luiz Santana Vicentin, MSc,^b Edwin Fernando Ruiz Contreras, DDS,^c Márcio Grama Hoepfner, DDS,^c & Eduardo Di Mauro, PhD^d

Faculty of Dentistry, Universidade Estadual Paulista, Araçatuba, Brazil.

Department of Restorative Dentistry, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, Brazil.

Departamento of Physics, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, Brazil.

^a PhD student, Faculty of Dentistry, Universidade Estadual Paulista

^b Associate Professor, Department of Restorative Dentistry, Universidade Estadual de Londrina

^c Collaborating Professor, Departamento of Physics, Universidade Estadual de Londrina

^d Associate Professor, Departamento of Physics, Universidade Estadual de Londrina

CLINICAL RELEVANCE

This research discusses the influence of a prefabricated fiberglass post in the polymerization of dual cure resin cement. Results indicate that the light transmission by the glass fibers is effective only in the first 8mm of restoration.

ABSTRACT**Objectives**

To use electron paramagnetic resonance as an alternative method to study the conversion degree of dual cure resin cement and verify the influence of prefabricated translucent fiberglass post on the dual cure resin cement polymerization at different restoration points.

Methods

The post cementation of White Post DC (FGM, Joinville, SC, Brasil) was simulated in a condensation cure silicone matrix using the dual cured resin cement, Allcem (FGM, Joinville, SC, Brasil), with three different protocols: G1- cement irradiated for 40 s with light directly on the outer surface of the post; G2- no light irradiation and G3- cement irradiated with sealed cementation line. 2mm samples were obtained from three post sections: Cervical Third (CT), 6 to 8mm from the photopolymerization surface; Middle Third (MT), 12 to 14mm

from the photopolymerization surface; and Apical Third (AT), 18 to 20mm from the photopolymerization surface. EPR spectra were obtained 10 minutes and 24 hours after mixing the base paste and catalyst of the cement in order to determine the concentration of free radicals in the sample.

Results

The concentration of free radicals was found to be influenced by irradiation protocol of the cement, with a greater amount of free radicals in the region up to 8 mm of photopolymerization depth, and irrelevant for the AT. Also, sealing the cementation line decreases the initial free radical concentration.

Conclusions

The capacity of light transmission of the post was significant for the first 8mm of restoration, and is non-existent in the deepest points of a simulated root canal.

Key Words: EPR; photopolymerization; self-cure; light transmission; free radical.

ACKNOWLEDGEMENTS

Authors thanks to FGM (Joinville, SC, Brazil) by dental materials support.

INTRODUCTION

In clinical situations where there is great coronal destruction, either by caries or dental trauma, both endodontic treatment and the use of a post and core technique are necessary to retain a restorative material.¹⁻⁴

When compared to a traditional cast metal post, prefabricated fiberglass posts gained popularity due to their aesthetics, bonding to radicular dentin tissue and restorative material, low cost, non-corrosiveness, and having a modulus of elasticity similar to dentin, reducing the probability of radicular fracture.^{1,5} In addition to the mechanical advantage, cementation with an adhesive material can improve the bond between the fiberglass post and the radicular dentin which, when effective, results in the formation of a homogeneous structure, known as mono bloc.^{3,6}

When considering the polymerization reaction, the cementation of an intraradicular post can be performed using a chemically cured resin cement (self-curing), which polymerizes by mixing a base paste and a catalyst, or by using a dual cured resin cement (photoactivated and chemically cured).⁷⁻⁹ However, the irradiation of light necessary to initiate the conversion of monomers into polymers is hindered by factors, such as root anatomic characteristics, power of the light emitted, distance from the curing light in relation to the cement, translucency of the post, amount and position of fiber in the post, amount of filler in the post and cement, monomer type and cement opacity degree.^{1,3,10} When the polymerization degree of the resin cement does not reach satisfactory levels, its mechanical properties are compromised^{6,11,12}. The initial concentration of free radicals is crucial to promote better clinical results and is directly connected to the degree of conversion of monomers to polymers¹³, so that the knowledge of the variables that affects the initial amount of free radicals generated is fundamental to the development of more efficient materials and techniques.

The methacrylate radical generated during photopolymerization of dental restoration resins can be analyzed using Electron Paramagnetic Resonance (EPR) spectroscopy. EPR spectroscopy is a highly sensitive and nondestructive technique for identifying and quantifying the paramagnetic species in a sample (free radicals in this case).¹³ EPR has been used to study the behavior of methacrylate radicals in numerous situations, including: irradiation at different wave lengths,¹⁴ required polymerization time as a function of resin composition¹⁵ or sample thickness,¹⁶ resin hardness as a function of the relative number of radicals,^{17,18} degree of conversion¹⁹, translucence^{13,20-22}, and molecular structure of the generated radicals²³.

As the signal intensity of the EPR spectrum is proportional to the amount of free radicals in a sample, and considering that the translucency of some fiberglass posts provides the capacity to conduct light and contribute to the polymerization of the resin cement inside the root canal,^{12,24,25} this current study evaluated the free radical concentration according to the depth into a simulated root canal to characterize the influence of the translucent fiberglass post on the polymerization of resin cement, and then its influence on cementation. We verified that the light transmission is effective in the first 8mm of restoration, and sealing the cementation line effects the polymerization of the cement, decreasing the amount of free radicals generated to initiate the polymerization reaction.

METHODS & MATERIALS

In this present experiment, the relative concentration of free radicals from the dual cure resin cement, Allcem (FGM, Joinville, SC, Brasil; Table 1) of shade A1 was evaluated by Electron Paramagnetic Resonance (EPR) at different restoration points, after cementation of a prefabricated translucent fiberglass post White Post DC Number 1 in a simulated root canal. These materials have properties and qualities that are very similar to others used worldwide. This methodology provides data and basement to understand the influence of a translucent fiberglass post on the degree of conversion of dual cure resin cement.

The experiment is divided in three major groups: irradiated for 40s (G1), not irradiated (G2) and irradiated for 40s with the cementing line sealed (G3). In all groups the post was cemented and then sectioned in three parts (Cervical, Middle and Apical Thirds). By means of the relative concentration of free radicals it is possible to study two variables: the influence of sealing the cementing line in the curing of the resin cement, and the influence of the fiber glass post in the polymerization of resin cement at different depths (depth of cure of translucent fiberglass post). All stages of the experiment were randomized.

Table 1. Experimental groups and material evaluated

Group	Sample	Treatment	Factor to be assessed	
G1	3 translucent fiberglass posts	3 sections of the cervical third	Irradiated (40s)	FR concentration of the cement

Table 1. Experimental groups and material evaluated

	White Post DC (FGM), number 1	3 sections of the middle third		Allcem (FGM) 10 minutes (T0) and 24 hours (T1) after the cement mixture
		3 sections of the apical third		
	3 translucent fiberglass posts	3 sections of the cervical third		
G2	White Post DC (FGM), number 1	3 sections of the middle third	Not irradiated	
		3 sections of the apical third		
	3 translucent fiberglass posts	3 sections of the cervical third		
G3	White Post DC (FGM), number 1	3 sections of the middle third	Irradiated (40s) with the cementing line sealed	
		3 sections of the apical third		

Obtaining the simulated conduct

Initially, a PVC (Polyvinyl chloride) tube with an 18mm inner diameter was sectioned using a hydraulic mechanical lathe, to obtain nine rings that were 10mm in height (Fig. 1a). A polyacetal matrix, 25mm in height and 18mm in inner diameter, was fabricated using a hydraulic mechanical lathe. A 2.2mm diameter hole was drilled in the center of the polyacetal matrix, along to its long axis, to a depth of 20mm. Subsequently, the polyacetal matrix was placed over the PVC ring (Fig 1b) and the Zetalabor (Hard. 85 shore-A, Zhermack, Badia Polesine, Rovigo, Italy) condensation cure silicon putty was inserted into the exposed hole of the polyacetal matrix, obtained from the mixture of base paste and catalyst according to manufacturer's recommendations. The entire internal space was filled and the PVC ring was positioned under pressure over a glass plate. Before silicone polymerization, a fiberglass post (White Post DC n° 3, FGM, Joinville, SC, Brasil) was inserted into the polyacetal matrix using a metal rod. The entire system: PVC ring, Polyacetal matrix, condensation cure silicon and the fiberglass post was maintained over the glass plate.

After the final cure of the silicon, the polyacetal matrix was removed, leaving the PVC ring, silicon and fiberglass post (Fig. 1c). 18mm of the 20mm long fiberglass post was contained in the molding material and 2mm remained exposed, simulating the clinical process of fiberglass post cementation inside a root canal. The fiberglass post remained in position for 24 hours.

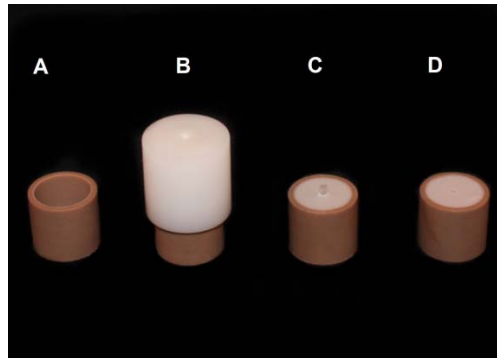


Figure 1. Matrices and system guides. a) PVC ring; b) Polyacetal matrix placed over PVC ring; c) Set PVC, ring, silicon and fiberglass post White Post DC n° 3; d) Simulated conduct matrix.

The White Post DC n° 3 fiberglass post was removed to obtain a cementation path for the fiberglass post (Fig. 1d), White Post DC n° 1 (FGM, Joinville, SC, Brasil), in the condensation cure silicone, with dimensions and shape similar to those of the No. 3 fiberglass post (Table 2).

Table 2. Fiberglass post dimensions.

	Post	Dimensions		
		A	B	C
	WhitePost DC n° 1	20mm	1,6mm	0,85mm
	White Post DC n° 3	20mm	2,0mm	1,25mm

Obtaining the samples

Prior to cementation, the n° 1 fiberglass post surface was cleaned with 70% alcohol and Prosil Silane (FGM, Joinville, SC, Brasil) was applied and allowed to sit for 1 minute to allow for evaporation and drying.

The resin cement used in this experiment was the dual cure resin cement, Allcem (FGM, Joinville, SC, Brasil), color shade A1, composed of base paste and catalyst. Disposable auto-mixing points, which were provided by the manufacturer, were utilized to mix in a proportion of 1:1 by weight. The mixture was inserted into the silicone using a Centrix Syringe (DFL, Rio de Janeiro, RJ, Brasil) with the disposable AccuDose Needle. The n°1 WhitePost DC fiberglass post was inserted (cemented) into the condensation cure silicon

along the long axis. Extra cement was removed using a disposable micro-applicator (Cavibrush n° 2, FGM, Joinville, SC, Brasil).

After the post cementation for groups 1 and 3, the resin cement was photopolymerized for 40 seconds using a light emitting diode (LED) (Radii Plus - SDI®, São Paulo, SP) with $1,500\text{mW}/\text{cm}^2$ potency and in contact with the exposed fiberglass post (2mm). In G3, the junction between the post and silicone interface was sealed prior to light curing to block light in this region. The resin cement was not photopolymerized after post cementation in G2.

After 10 minutes from the resin cement mixture, was all specimens were removed from the silicone and the 2mm section of the fiberglass post that extended from the specimens were sectioned using a double-sided fine-grained diamond disc (Microdont, Socorro, SP, Brasil) at low speed. This sectioning left 18mm of the post that was cemented, which was divided into three equal parts (6mm each): the cervical third (closest to the silicon external surface), middle third, and apical third (furthest from the silicon external surface). A 2mm sample from each third was obtained to study the relative concentration of free radicals: cervical third (CT), middle third (MT) and apical third (AT) (Fig. 2).

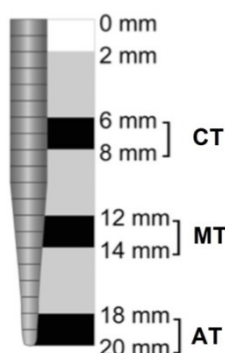


Figure 2. Schematic representation of the n° 1 White Post DC fiberglass post sections, where “CT” is the Cervical Third, “MT” is the Medium Third and “AT” is the Apical Third.

Electron Paramagnetic Resonance (EPR) spectroscopy

The polymerization process of resin cements occurs by addition of free radicals and takes place in three stages: initiation, chain propagation and termination. In the initiation stage methacrylate radicals are generated by the absorption of blue visible light (in the case of photo-cure) and by the decomposition of benzoyl peroxide (BPO) (in the case of self-cure). In the propagation stage those free radicals reacts with monomers initiating the chain reaction by the addition of monomers to the chain. The termination occurs by combination of active monomers⁷⁻⁹. As the free radical molecule possesses an unpaired electron, this molecule is a paramagnetic specie, and so by EPR spectroscopy it is possible to evaluate the concentration of free radicals for dental resins and resin cements.

The paramagnetic species are characterized as having an unpaired electron, which interacts with the external magnetic field generated by a coil to split the electron spin state. The unpaired electron absorbs the incident microwave radiation and undergoes spin state transition. The absorption of incident microwave radiation in a varying magnetic field is detected and the amplitude of the absorption signal is proportional to the amount of unpaired electrons in the sample. In fact, the EPR spectrum is the first derivative of the microwave absorption curve.

In this current study, the EPR spectrum was analyzed concerning the signal amplitude to evaluate the relative concentration of free radicals according to the depth of the simulated root canal to characterize the influence of the translucent fiberglass post on the dual cure resin cement polymerization. The influence of the polymerization protocol was investigated using this technique as well.

Fig. 3 shows the superposition of EPR spectra for CT, MT and AT of G1, and illustrates how the comparison can be done. As CT showed the most intense EPR signal amplitude and thus the greatest concentration of free radicals for all experimental groups, it was taken as the reference point to study the variation on the relative concentration of free radicals between the samples in the group, so that the data presentation is relative to CT (taken as 100%) in each group. The first line in the EPR spectrum (Fig. 3) is the superposition of the 3th line of the MgO:Mn²⁺ standard with the first line of the resin cement free radical, and the last line in the spectrum is the superposition of the 4th line of the standard with the last line of the free radical. The EPR signal amplitude of free radicals for all groups was normalized with the line intensity of the 3th line of the MgO:Mn²⁺ standard to compare variances in the intensity of the free radical signal (central line).

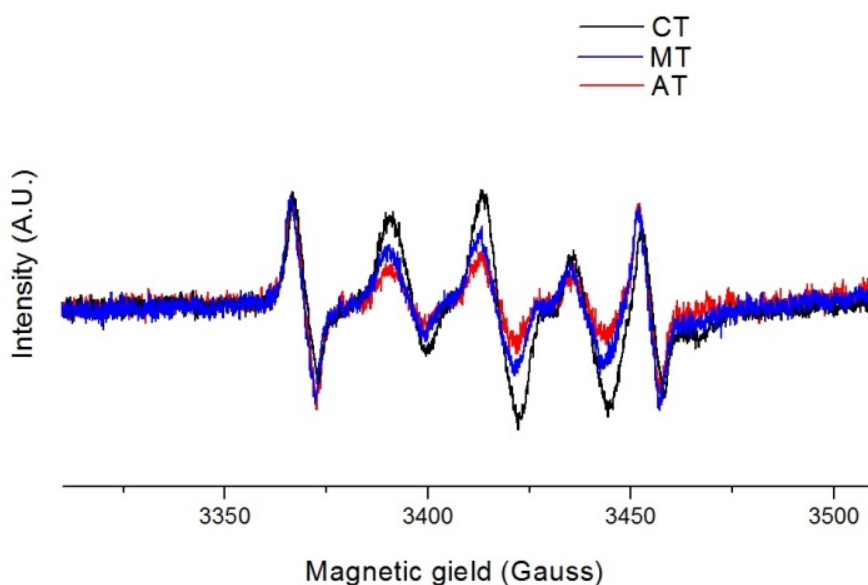


Figure 3. Free radical EPR spectrum of CT, MT and AT of G1 with a MgO:Mn²⁺ standard sample.

EPR spectra in X-band (~9 GHz) were obtained using a JEOL (JES-PE-3X) spectrometer at room temperature, and the microwave power (1 mW), modulation amplitude (0.20 mT) and modulation frequency (100 KHz) were set to avoid signal saturation. A JEOL standard sample MgO:Mn²⁺ was used as an intensity standard and g marker to determine the relative concentration of free radicals. The 2mm samples from each third of fiberglass posts were inserted into quartz tubes with a 3mm inner diameter and were analyzed 10 minutes (T0) and 24 hours (T1) after cement mixing. In the time interval from T0 to T1, the samples were stored in aluminum envelopes to remove any influence of external radiation. The data obtained were processed using Origin 8 (OriginLab) and EasySpin (MatLab) software to process the EPR spectra.

RESULTS AND DISCUSSION

The influence of irradiation protocol

In relation to the amount of free radicals generated using different initiation methods, the present resin cement displayed a dependence of this quantity with the sample irradiation protocols (Table 3). The chemical cure occurs regardless of the physical cure, a fact verified by the EPR spectrum for the generated free radicals. Similar results were reported by Leprince et al.²² when evaluating free radical concentrations in a composite resin using different polymerization protocols and EPR.

In relation to the different irradiation protocols, G1 showed the strongest EPR spectrum signal at T0 and for the CT, with a value of 100%, with all other samples being compared with this result. The concentration of free radicals for G2 at the CT was equivalent to 53% from G1, and 87% from G3. Regarding the samples from the middle and apical thirds for all groups, the variation in the intensity of the EPR spectrum was not significant, indicating that the radiation did not influence the free radical formation in the depth correspondent to G1 and G3. Comparatively to G1, the EPR spectrum intensity reduction was 47% for CT in G2 and 13% in G3 (Table 3). These results are corroborated by Mallman et al.,²⁴ who observed higher bond strengths in the cervical radicular third when compared to the middle and apical thirds using translucent and opaque fiberglass posts, and by Leprince et al.,²² who observed greater free radical concentrations when using the same photopolymerization protocol.

Table 3. Relative concentration of free radicals in the samples 10 min after mixing base paste and catalyst.

Group	Sample		
	CT	MT	AT
G1	100%	no varies	no varies
G2	53%	no varies	no varies
G3	87%	no varies	no varies

The decrease observed in the relative concentration of free radicals for CT in G2 (Table 3) was significant when compared to G1 and G3, because the cement polymerization in G2 was exclusively chemical. When compared to G1, the observed decrease for CT in G3 might have occurred due to the use of a barrier at the post-silicon interface, which limited the passage of the curing light to only through the post.^{12,20,21}

Comparing G1 and G3 for CT, the light emitted may have been absorbed and transmitted by the cement located at the post-silicone interface, indicating that sealing the cementing line can diminish the initial amount of generated free radicals effecting the conversion degree of monomers to polymer.

It is possible to notice that the translucence and light conduction capability of the post is significant only in the first 8mm of restoration, once the irradiation protocol did not interfere in the amount of generated free radicals for MT and AT.

Depth of cure of the translucent fiberglass post

The influence that chemical and physical polymerization exerts on the conversion degree of the resin cement can also be observed when evaluating the free radical concentration for samples obtained from the cervical, middle and apical sections in G1, G2 and G3, and individually at T0 and T1 (Figs. 4 and 5).

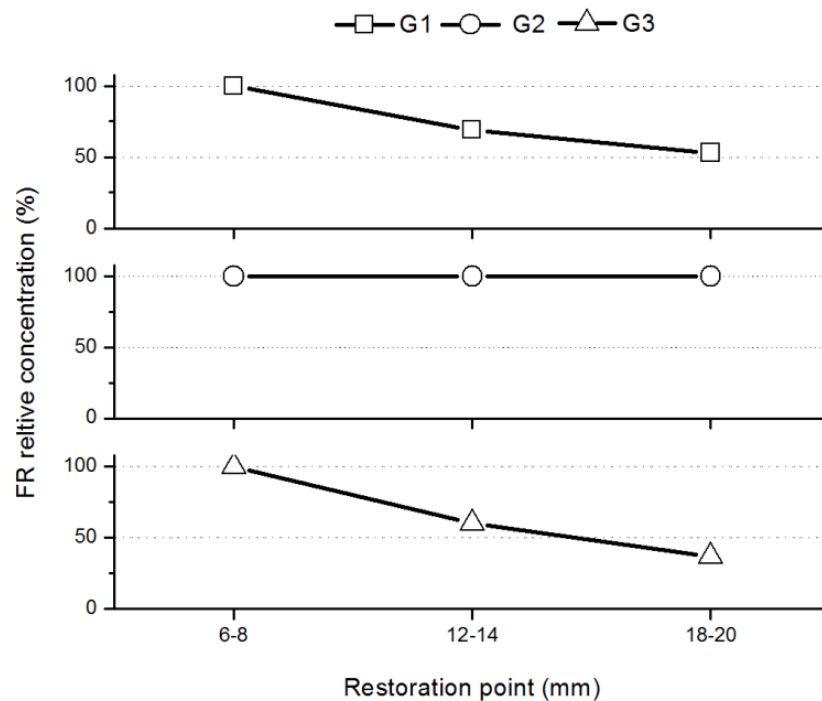


Fig. 4 Relative concentration of free radicals at different restoration points in T0.

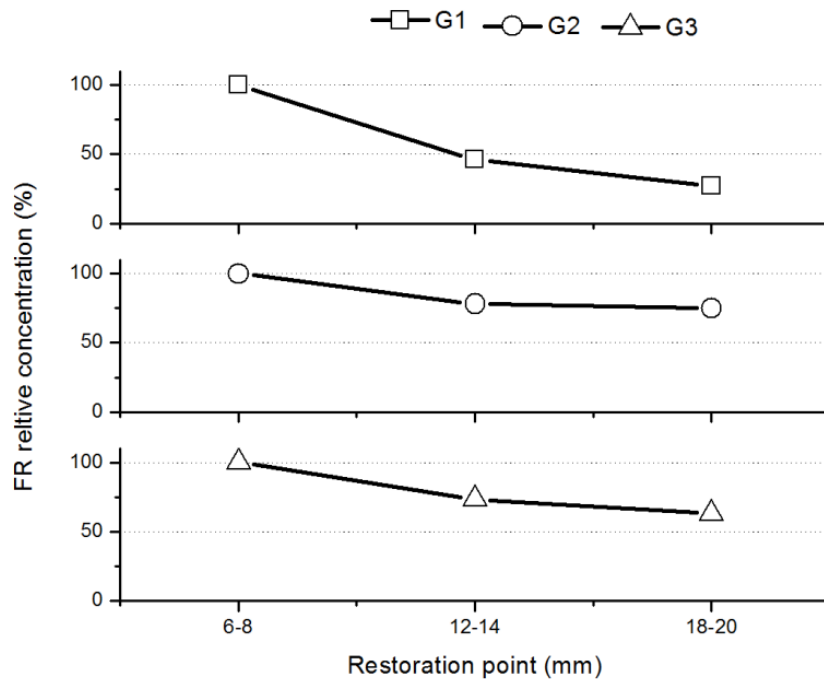


Fig. 5 Relative concentration of free radicals at different restoration points in T1.

At T0 (Fig. 4), the free radical concentration decreased for MT (12-14mm) and AT (18-20mm) in relation to CT (6-8mm) in G1 and G3. In G1, the initial free radical relative concentration is greater than in G3 because the radiation emitted by the curing light is transmitted by the post and the post-silicon interface.²⁴ This fact contributes to the facilitation of the polymerization of the resin cement; consequently, a faster conversion degree in G1 was observed (Fig. 4), considering that the reaction was already started and a portion of the generated free radicals in G1 was already reacted at the time of observation. In turn, G2 did not show decreasing for CT, MT and AT, because the cement polymerization in all sections was exclusively chemical.

When analyzing points where the light incidence is relevant ten minutes after mixing base paste and catalyst (CT, Table 3), it is possible to notice that the light can duplicate the concentration of free radicals at these points. Analyzing Fig. 4 it is possible to see that the concentration of free radicals decreased about 50% from CT to AT, for G1 and G3, such that it is possible to conclude that the light does not reach the deepest points of the restoration.

Twenty four hours after cementation (Fig. 5), G1 showed greater decrease in relative concentration of free radicals with depth compared to G3, opposite behavior shown in Fig 4. It occurs because in T0 greater amount of free radicals are generated in G1 than that in G3, which affects the conversion degree. As greater the amount of free radicals generated greater is the conversion degree. The decay rate of concentration of initiators depends on the initial concentration of initiators¹⁹.

The irradiation time, radiation power and distance from the curing device to the irradiated region directly influence the conversion degree and, consequently, the mechanical properties of a cement and in the bond strength of the fiberglass post to the radicular dentin.^{5,8,21} Other variables that can influence the amount of generated free radicals and the conversion degree are the post diameter, arrangement of the fibers, composition, translucence degree and the cementation line thickness.^{12,25-27} In the present experiment, the power and time were kept constant, 1,500mW/cm² and 40s, respectively, as well as the distance from the

curing device to the cemented post. However, based on the present results, a reduction of the luminous intensity with increasing depth of a simulated root canal was observed.

CONCLUSION

The initial concentration of free radicals was influenced by the irradiation protocol of the cement only up to 8 mm of photopolymerization depth; therefore, polymerization in the apical third of a simulated root canal is only chemically initiated. Based on the current results, it is possible to conclude that light transmission of the post was significant for the first 8mm of restoration fiberglass post, and is non-existent in the deepest points of a simulated root canal.

REFERENCES

1. Faria ACL, Rodrigues RCS, Antunes RP de A, Mattos MGC, Ribeiro RFJ. Endodontically treated teeth: Characteristics and considerations to restore them. *J Prosthodont Res* 2011; 55(2): 69-74.
2. Cagidiaco MC, Goracci C, Godoy FG, Ferrari M. Clinical studies of fiber posts: a literature review. *Int J Prosthodont* 2008; 21: 328-336.
3. Tay FR, Loushine RJ, Lambrechts P, Weller RN, Pashley DH. Geometric factors affecting dentin bonding in root canals: a theoretical modeling approach. *J Endodon* 2005; 31(8):584-589.
4. Gomes GM, Gomes OMM, Reis A, Gomes JC, Loguercio AD, Calixto AL. Regional bond strengths to root canal dentin of fiber posts luted with three cementation systems. *Braz Dent J* 2011;22(6): 460-467.
5. Macedo VC, Faria-e-Silva AL, Martins LRM. Effect of cement type, relining procedure, and leght of cementation on pull-out bond strength of fiber post. *J Endodon* 2010; 36(9): 1543-1546.
6. Goracci C, Ferrari M. Current perspectives on post systems: a literature review. *Aust Dent J* 2011; 56(1): 77-83.
7. Braga RR, Cesar PF, Gonzaga CC. Mechanical properties of resin cements with different activation modes. *J Oral Rehabil* 2002; 29(3): 257-262.
8. Roberts HW, Leonard DL, Vandewalle KS, Cohen ME, Charlton DG. The effect of a translucent post on resin composite depth of cure. *Dent Mater* 2004; 20(7): 617-622
9. Yoldas O, Alaçam T. Microhardness of composites in simulated root canals cured with light transmitting posts and glass-fiber reinforced composite posts. *J Endodon* 2005;31(2): 104-106.
10. Calixto LR, Bandéca MC, Clavijo V, Andrade MF, Vaz LG, Campos EA. Effect of resin cement system and root region on the push-out bond strength of a translucent fiber post. *Oper Dent* 2012; 37(1): 80-86.

11. Shadman N, Atai M, Ghavam M, Kermanshah H, Ebrahimi F. Parameters affecting degree of conversion of dual-cure resin cements in the root canal: FTIR analysis. *J Can Dent Assoc (Tor)* 2012; 78: 53.
12. Ceballos L, Garrido MA, Fuentes V, Rodríguez J. Mechanical characterization of resin cements used for luting fiber posts by nanoindentation. *Dent Mater* 2007; 23(1): 100-105.
13. Fontes AS, Sano W, Dall'Antonia LH, Di Mauro E. EPR in the characterization of the shade effect on translucence, remaining free radicals, and polymerization depth of commercially available resin composites. *Appl Magn Reson* 2010; 39(4): 381-390.
14. Bullock AT, Sutcliffe LH. ESR Spectra of Free Radicals Derived From Polymethylmethacrylate. *Trans Faraday Soc* 1964; 8: 625-633.
15. Ottaviani MF, Fiorini A, Mason PN, Corvaja C. Electron Spin Resonance studies of dental composites: effects of irradiation time, decay over time, pulverization, and temperature variations. *Dent Mater* 1992; 8(2): 118-124.
16. Sustercic D, Cevc P, Funduk N, Pintar MM, Determination of curing time in visible-light-cured composite resins of different thickness by electron paramagnetic resonance. *J Mater Sci Mater Med* 1997;8(8): 507-510.
17. Menezes MA, Muench A. Dureza Knoop de resinas compostas em função do número relativo de radicais livres. *Rev Odontol Univ São Paulo* 1998;12: 281-285.
18. Sano W, Mello CBM. Dureza das resinas odontológicas e quantidade de radicais determinadas por ESR. *Rev Bras Eng Biomé* 1999; 15: 17-20.
19. Lovell LG, Berchtold KA, Elliott JE, Lu H, Bowman CN. Understanding the kinetics and network formation of dimethacrylate dental resins. *Polym Advan Technol* 2001; 12(6): 335-345.
20. Faria-e-Silva AL, Arias VG, Soares LES, Martin AM, Martins LRM. Influence of fiber-post translucency on the degree of conversion of a dual-cured resin cement. *J Endodon* 2007; 33(3): 303-305.
21. Morgan LFSA, Peixoto RTRC, Albuquerque RC, Corrêa MFS, Poletto LTA, Pinotti MB. Light transmission through a translucent fiber post. *J Endodon* 2008; 34(3): 299-302
22. Leprince JG, Lamblin G, Devaux J, Dewaele M, Mestdagh M, Palin WM, Gallez B, Leloup G. New insight into the "depth of cure" of dimethacrylate-based dental composites. *Dent Mater* 2012; 28(5): 512-520.
23. Fontes AS, Vicentin BLS, Valezi DF, Costa MF, Sano W, Di Mauro E. A Multifrequency (X-, Q-, and W-band) EPR and DFT Study of a Photopolymerizable Dental Resin. *Appl Magn Reson*, 2014;45:681-692.
24. Mallman A, Jacque LB, Valandro LF, Muench A. Microtensile bond strength of photoactivated and autopolymerized adhesive systems to root dentin using translucent and opaque fiber-reinforced composite posts. *J Prosthet Dent* 2007; 97(3) 165-172.
25. Zorba YO, Erdemir A, Turkyilmaz A., Eldeniz AÜ. Effects of different curing units and luting agents on push-out bond strength of translucent posts. *J Endodon* 2010; 36(9): 1521-1525.
26. Fontes AS, Di-Mauro E, Sano W, de Lima NCS, Dall'Antonia LH. Avaliação do comportamento de radicais livres e desempenho mecânico de compósitos restauradores dentais comerciais por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) combinada às análises convencionais. *Polímeros* 2009; 19(4): 285-291.

27. Ricketts DNJ, Tait CME, Higgins AJ. Tooth preparation for post-retained restorations. *Br Dent J* 2005; 198(9): 533-541.

APÊNDICE C

Artigo III

THE INFLUENCE OF ANATOMICAL CONFIGURATION OF A TRANSLUCENT FIBERGLASS POST IN THE POLYMERIZATION OF DUAL CURE RESIN CEMENT BY ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE.**Fabio Martins Salomão^a, Bruno Luiz Santana Vicentin^b, Márcio Grama Hoepfner^a and Eduardo Di Mauro^b**^aDepartamento de Odontologia Restauradora, Universidade Estadual de Londrina, 86020120 - Londrina, PR – Brasil^bDepartamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, 86.057-970 - Londrina, PR – Brasil**ABSTRACT****Objective**

This research aimed to study the influence of the anatomical configuration of a translucent fiberglass post in the dual cure resin cement polymerization by Electron Paramagnetic Resonance (EPR) technique.

Methods

The 20mm long post White Post DC n° 1 (FGM, Joinville, SC, Brazil) was sectioned to obtain two different groups (10mm long each): G₁ (cylindrical) and G₂ (conical). Each group was cemented with dual cure resin cement AllCem A1 (FGM, Joinville, SC, Brazil) in a simulate conduct and light cured for 40s. After cementation the post was removed and sectioned to obtain 2mm samples: Cervical, Middle, Profound and Apical Quarts. EPR spectra were obtained 10 minutes and 24 hours after cementation to determine the concentration of free radicals (FR) in the samples. These materials are similar to others used world wild.

Results

It was not found significant decrease in the light transmission through the cylindrical post to affect the concentration of FR in depths up to 5.5mm. In turn, it was verified decrease with depth in the FR concentration for all samples in G₂.

Conclusions

The light conduction of the translucent fiberglass post is effective until 5.5mm of curing depth when used cylindrical post. Also the cylindrical configuration is more efficient to conduct light to the deepest points of the restoration when compared with conical configuration, promoting better result for the post fixation.

Key-words: Self-curing; ESR; Photopolymerization; Resin composite; Light transmission; Free radical.

Clinical relevance: The use of translucent fiberglass post does not guarantee the polymerization of resin cement in profound and apical parts of restoration when the

anatomical configuration of the post is conical; therefore the use of dual cure or chemically cured resin cement is recommended.

1. Introduction

Intraradicular posts manufactured from a composite of glass fibers and epoxy resin are often used in the treatment of teeth with great coronary destruction for the purpose of aiding in the retention of the restoring material.^{1,2,3,4} When compared to fused metal posts the fiberglass post became popular in dental practice because of its physical properties, which are very similar to dentin, the adhesion to root dentin and aesthetics.⁵ The retention of the fiberglass post with resin material directly depends on the degree of conversion of selected cement, which may be polymerized by mixing base past and catalyst (chemical initiation), or by blue visible light irradiation (photo-initiation) associated to chemical initiation (double-polymerized/dual cured).^{6, 7,8}

Dual cured resin cements requires blue visible light irradiation (wavelength between 400 and 500nm). The incident light interacts with camphorquinone which reacts with a tertiary amine, thereby resulting in the formation of reactive free radicals (FR) responsible for the conversion of monomers to polymers.^{3,9} Thus, translucent fiberglass posts were developed for the purpose of transmitting light and improve the cement polymerization throughout the length of the root canal.^{6,10} The efficiency of the light transmission by the post and hence the improvement of the conversion degree of resin cements is directly proportional to the post diameter.¹¹ In turn, incomplete polymerization compromises mechanical properties of the composite material which makes important understanding its polymerization process.^{10, 12,13}

The conversion degree is related to the amount of FRs generated during resin polymerization. Electron Paramagnetic Resonance (EPR) spectroscopy is a highly sensitive technique for identifying and quantifying the concentration of FRs without any changes in the material composition, including those used in the fiberglass posts cementation.¹⁴⁻¹⁸ Since the signal intensity is proportional to the amount of paramagnetic species in the sample, this spectroscopic technique is adequate in this research, where little variation in the generation of FR radicals can be detected.

This research aims to evaluate the influence of the anatomical configuration of a translucent fiberglass post White Post N° 1 (FGM, Joinville, SC, Brazil) in the polymerization of the dual cure resin cement AllCem A1 (FGM, Joinville, SC, Brazil). The relative concentration of FR generated in the resin cement is analyzed through EPR spectroscopy in X-band separately for the cylindrical and conical parts of the post in different depths, checking any relationship between the post shape and the FR amount in different sections for each post shape.

2. Materials and methods

2.1 Experimental description

This experiment aims to evaluate the relative concentration of FRs in samples of dual cured resin cement AllCem (FGM, Joinville, SC, Brazil) in A1 color, where the variables are anatomical configuration of a translucent fiberglass post and depth of cure, relating them to the capability of light transmission by the fiberglass post White Post N° 1 (FGM, Joinville, SC, Brazil) (Table 1). These materials have very similar properties and quality compared to others used world wide.

Table 1. Experimental groups and material evaluated

Group	Sample	Treatment	Factor to be assessed
G1	3 cylindrical translucent fiberglass posts White Post DC (FGM), number 1 (CIP-1)	3 sections of the cervical quart	FR relative concentration of the cement Allcem (FGM) in two times: T ₀ and T ₁ : 10 minutes and 24 hours after the cement mixture respectively
		3 sections of the middle quart	
		3 sections of the profound quart	
		3 sections of the apical quart	
G2	3 conical translucent fiberglass posts White Post DC (FGM), number 1 (CnP-1)	3 sections of the cervical quart	Cement without light cure.
		3 sections of the middle quart	
		3 sections of the profound quart	
		3 sections of the apical quart	

From the design, all stages of the experiment were randomized using the website <http://www.random.org>.

2.2 Post sectioning

In order to obtain the samples, three double tapered (cylindrical and conical) fiberglass posts White Post DC (FGM, Joinville, SC, Brasil) n° 1, 20 mm in length, were sectioned transversely with a double-sided fine-grained diamond disc (Microdont, Socorro, SP, Brasil) in low speed, obtaining three cylindrical posts n°1 (CIP-1) and three conical posts n° 1 (CnP-1), 9.5 mm in length.

Likewise, for the confection of the simulated canal for cementing the posts, three double tapered translucent fiberglass posts White Post DC (FGM, Joinville, SC, Brasil) number 3 fiber, 20mm in length, were cut to obtain three cylindrical fiberglass posts number 3 (CIP-3) and three conical posts number 3 (CnP-3), 9.5 mm length.

2.3 Obtaining the guides and matrices

A PVC (Polyvinyl chloride) tube, with 18mm in outside diameter was sectioned using a hydraulic mechanical lathe, to obtain six rings 8mm height (Figure 1a). A polyacetal matrix, 25mm height and 18mm inner diameter, was confectioned using a hydraulic mechanical lathe. A 2.2mm diameter hole was drilled in the center of the polyacetal matrix, along to its long axis, 10mm depth. Subsequently, the polyacetal matrix was placed over the PVC ring (Figure 1b), and the Zetalabor (Hard. 85 shore-A, Zhermack, Badia Polesine, Rovigo, Italy) condensation cure silicon putty was inserted in its opposite side. The condensation cure silicon putty was obtained from the mixture of base and catalysts according to manufacturer's recommendations.

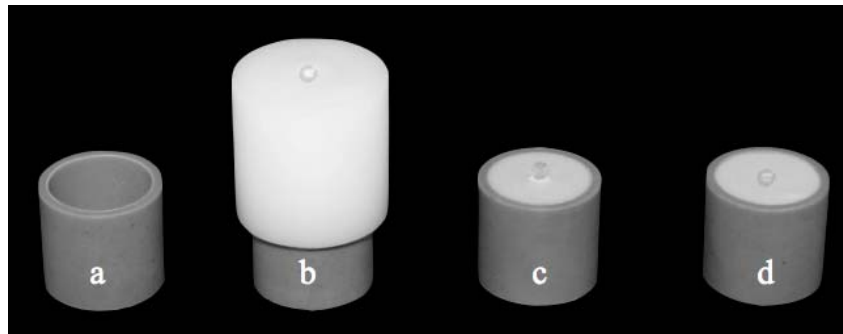


Figure 1. Matrices and guides system. a) PVC ring; b) Polyacetal matrix placed over PVC ring; c) Set PVC, ring, silicon and CIP-3; d) simulated conduct matrix.

The entire internal space was filled and the PVC was positioned under pressure over a glass plate. Posteriorly, CIP-3 was inserted into the polyacetal matrix and using a metal rod and introduced in the silicon. The entire system: PVC ring, polyacetal matrix, condensation cure silicon and CIP-3 was maintained over the glass plate until final cure of the silicon. At the end of this stage, the polyacetal matrix was removed, leaving the set: PVC ring, silicon and CIP-3 (Figure 1c).

From the full length of the CIP-3, 8mm were inserted in the modeling material and 1.5mm remained out, simulating the clinical process of fiberglass post cementation inside a root canal. The CIP-3 remained in position for 24 hours. The same protocol was followed to the other two CIP-3 posts and for the three CnP-3 posts.

2.4 Obtaining the samples

The CIP-3 was removed to obtain a cementation path for the CIP-1 in the silicon (Figure 1d). Likewise, the CnP-3 was removed to obtain a cementation path for the CnP-1. Prior to cementation, the surface of all posts was cleaned with 70% alcohol, and later Prosil Silane (FGM, Joinville, SC, Brasil) was applied and waited 1 minute for total evaporation and drying.

The resin cement was the dual cure resin cement Allcem (FGM, Joinville, SC, Brasil), color shade A1, composed of base paste and catalyst. Disposable auto-mixing points were used following the manufactures recommendation (1:1 by weight). The mixture obtained was inserted into the cementation path in the silicone using a Centrix syringe (DFL, Rio de Janeiro, RJ, Brasil) with the disposable AccuDose Needle. Subsequently, CIP-1 and CnP-1

were inserted (cemented) in the condensation cure silicone, along the axis. The cement excess was removed using a disposable micro-applicator (Cavibrush n° 2, FGM, Joinville, SC, Brasil).

After the post cementation, the resin cement was photopolymerized for 40 seconds using a light emitting diode (LED) (Radii Plus - SDI®, São Paulo, SP) with potency $1,500\text{mW}/\text{cm}^2$ and in contact with the exposed CIP-1 and CnP-1. After 10 minutes from the resin cement mixture the set CIP-1/CnP-1 and the Allcem cement was removed from the silicone. With a double-sided fine-grained diamond disc (Microdont, Socorro, SP, Brasil) at low speed, the portion of the posts which remained outside after cementation were sectioned, remaining 8mm corresponding to the cemented part. From this were obtained samples, 2mm each: Cervical Quart (CQ, post portion closest to the polymerization device), Middle Quart (MQ), Profound Quart (PQ) and Apical Quart (AQ), with the samples from CIP-1 referring to Group 1 (G_1) and samples from CnP-1 referring to Group 2 (G_2) (Figure 2)

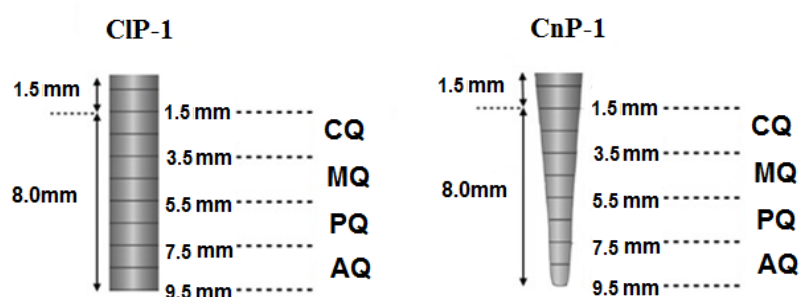


Figure 2. Schematic representation of samples from CIP-1 (G_1) and CnP-1 (G_2)

2.5 Electron Paramagnetic Resonance experiment

The EPR spectra in X-band (~ 9 GHz) were obtained in a JEOL (JES-PE-3X) spectrometer at room temperature, and the microwave power (1 mW), modulation amplitude (0.40 mT) and modulation frequency (100 KHz) were set to avoid signal saturation and were maintained constant. A JEOL standard sample $\text{MgO}:\text{Mn}^{2+}$ was used as intensity standard and g marker. 2mm samples were inserted into the EPR tube (3mm in inner diameter) and investigated immediately after 40s of irradiation. As the EPR signal intensity is proportional to paramagnetic species amount in the sample and this quantity is directly related to the light incidence in the sample, it is possible to use the $\text{MgO}:\text{Mn}^{2+}$ as intensity standard and evaluate differences in the FR concentration for different sections of the post. Each sample was analyzed 10 minutes (T_0) and 24 hours (T_1) after the cement mixture. The samples were stored in aluminum packet to ensure there was no external light influence.

3. Results

From all EPR spectra obtained for each sample in each experimental group, it was used for data treatment the one with best signal to noise ratio due to accordance between replicates (Figure 3).

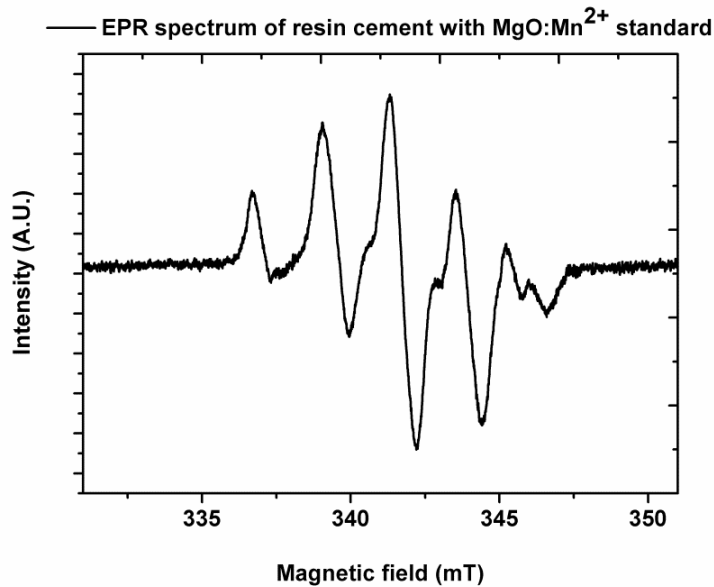


Figure 3. EPR spectrum obtained from the Cervical Quart (CQ) of G_1 in T_0 .

In Figure 3, the first line is the 3rd line of $MgO:Mn^{2+}$ standard superimposed with the 1st FR line, and the last line is the 4th resonance line of the standard superimposed with 9th FR line. The nine lines in the EPR spectrum are typical of metacrylate radicals.¹⁷ The EPR signal intensity for all groups was normalized with the $MgO:Mn^{2+}$ 3th line intensity. In addition, the EPR signal intensity of the samples in G_2 was normalized with respect to the amount of the cement mass as the resin cement volume is not the same for all samples in this group (because it is conical there is diameter reduction in the cervical to apical direction). Such normalization is not required in G_1 .

For data treatment, it was assumed 100% to the FR relative concentration to the cervical sample (CQ) for G_1 and G_2 , because these samples are the first surface and showed more intense EPR signal and thus higher FR relative concentration. The FR concentration for all other samples into the group was obtained relatively to the CQ (Tables 2 and 3).

Table 2. FR relative concentration in T_0 .

T_0 (10 min)				
Group	CQ (1.5-3.5mm)	MQ (3.5-5.5mm)	PQ (5.5-7.5mm)	AQ (7.5-9.5mm)
G_1	100%	100%	84%	70%
G_2	100%	89%	59%	28%

In Table 3 it is shown the FR relative concentration to samples analyzed 24 hours (T_1) after mixing the base paste and catalyst.

Table 3. FR relative concentration in T₁.

T ₁ (24 hours)				
Group	CQ (1.5-3.5mm)	MQ (3.5-5.5mm)	PQ (5.5-7.5mm)	AQ (7.5-9.5mm)
G ₁	100%	94%	98%	91%
G ₂	100%	83%	40%	14%

4. Discussion

In Table 2 it is possible to note different decay rate in the relative concentration of FR when compared the two anatomical configurations. G₁ MQ showed no variation in the relative concentration of FR with respect to CQ in T₀. Therefore, it was found that there is no significant decrease in the light transmission through the cylindrical post to affect the FR concentration in depths up to 5.5 mm. In PQ the FR concentration was 84% and 70% in AQ, *i.e.*, the light transmission effectiveness trough the post has decayed such that the FR concentration decreased 16% in 6-8 and 30% in 8-10mm of depth. Such difference can be explained by the increase in the distance of the PQ and AQ in relation to the radiation source, even in 1.500mW/cm² power. In turn, it was verified decrease in the FR concentration for all samples in G₂, when compared to CQ (MQ, PQ and AQ decreases 11, 41 and 72% in the FR relative concentration, respectively). The distance between the LED device and the analyzed samples was a significant factor influencing the decay of the FR concentration, for G₁ and G₂. However, for G₂ the anatomical configuration also influenced the light transmission by the post and thus the relative amount of FR observed in the samples tested was lower.

In present research it was evident that the shape of the translucent fiberglass post influenced the transmission capacity of the light emitted from the LED device and thus the FRs concentration in the dual cured resin cement, both for T₀ and T₁.

The diameter of the CIP-1 is constant throughout the post length, as well as the amount of epoxy resin and glass fiber. However, in CnP-1 the diameter ranges from 1.6 to 1.25mm from cervical to apical extremities. Thus, considering the variation of the FR concentration between samples of G₁ and G₂, it is evident the importance of the diameter of the post in light transmission. This fact is consistent with the results obtained by JL Lui,¹¹ which investigated the influence of the post diameter relative to the depth of cure of a hybrid composite resin, inserting it into a simulated root canal. In that research, results showed that the larger post diameter the better is the result for the polymerization of the composite resin in depth. Regarding the actual effectiveness of transmission of the light emitted by the LED device and its influence on the conversion degree of FR in resin cement in all extent of the cemented post, Shadman N. et al³ observed that the translucent quartz fiber post allowed higher conversion degree in dual cured cement in comparison to the opaque post. Authors suggested that this result may be related to the difference in refractive index between fiber and epoxy resin. When the light passes through the fiber, it crosses the resin-fiber interface at higher incidence angle, which allows reflection to other fibers, resulting in increase of the total light transmittance.

The behavior of light rays emitted by the LED device through interfaces with different refractive indexes may explain the results observed in G₁ (Table 3), where PQ showed higher FR relative concentration when compared to the MQ. A parcel of the radiation may have been

transmitted through the fiberglass and epoxy resin, while another part may have been absorbed by the mass of the resin cement. The light may also have been directly transmitted by cement located in post-matrix interface. However, it occurs at low intensity once the major part of the light undergoes scattering and absorption when passing from the external environment to the cement mass.¹⁹ Due to changes in the anatomical configuration of CnP-1, the light transmission effectiveness from the post to the cement is reduced because of the difference in refractive indices.

In relation to the post configuration for CIP-1, in T_0 it was not observed any difference between CQ and MQ. When analyzed in T_1 , the FR relative concentration in MQ decreased 11% when compared to CQ. Yoldas O & Alaçam T²⁰ observed by means of an indirect method for evaluating the conversion degree on the composite that its polymerization can be achieved within the simulated root canal up to 8mm deep when it is used fiberglass post with double anatomical configuration. This was also evidenced by Mallman A. et al¹³ and Silva ALF et al⁶, who observed dependence of conversion degree with the depth of evaluation for adhesives systems and resin cements, when compared the translucency of different posts.

Table 3 presents the FR relative concentration to samples analyzed 24 hours (T_1) after mixing the base paste and catalyst. Thus, when compared to CQ, G_1 showed conformity between the FR relative concentration, with 94, 98 and 91% in MQ, PQ and AQ respectively. Larger decrease in the FR relative concentration was observed for G_2 as the depth increases. In this group, FR relative concentration was 83, 40 and 14% to MQ, PQ, and AQ, respectively. It can be explained by the model represented in Figure 4. During the irradiation the concentration of FR is rapidly increased until a maximum value²¹, depending on the concentration of initiators, depth of cure etc. When the irradiation stops the concentration of FR decreases exponentially to zero because of radical consumption to convert monomers to polymers. In depths where the maximum amount of generated FR is considerable shorter, when the EPR spectra is obtained 24hs after irradiation the relative concentration of FR shall be lower than in those samples with significant greater concentration of FR.

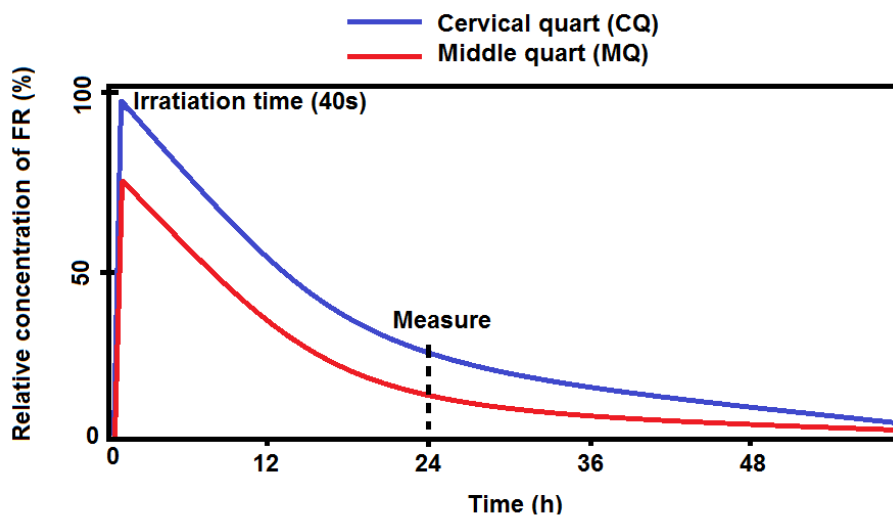


Figure 4. Model for the behavior of the concentration of FR with time for two different depths.

The photopolymerization reaction takes place in three stages. The initiation occurs when the light is absorbed by the photo-initiator (camphorquinone), with light absorption spectrum from 400 to 500nm. Camphorquinone reacts with a reactive amine resulting in the formation of FRs. Following, in the propagation stage the generated FR binds to a monomer initiating the chain reaction. The termination occurs when the monomer with the FR binds to another active monomer, finishing the polymerization reaction. However, due to vitrification of the

matrix this step may not occur, leaving a free electron in the monomer, capable of binding to other radicals.²² Fontes AS et al²³ observed the presence of FR in samples of composite resins polymerized for more than 70 days. In the first 24 hours the process is very fast, making it slow thereafter, justified by the fact of the vitrification of the matrix, restraining the termination of the polymerization reaction.²² Thus, it is possible to consider that the highest concentrations of FR in all samples of G₁ and the upper samples of G₂, in T₁, occurred due to this vitrification phenomenon. However, it was found by Fontes et al²³ that the higher the concentration of FR the better mechanical performance, greater conversion degree and depth of polymerization. It was seen a proportionality between the FR concentration and quality of the resinous material, indicating that EPR spectroscopy is an important tool for the understanding the dental restorative material.

5. Conclusions

The EPR spectroscopy showed that the concentration of FRs generated during the polymerization is influenced by the anatomical configuration of translucent fiberglass posts. It was not found any decay in the FR relative concentration up to 5.5 mm using CIP-1, that is, until this depth of restoration the property of light conducting of the translucent fiberglass post is effective. The diameter and anatomy of CnP-1 influenced the FR formation in the dual cured resin cement when compared to the same depths of the experiment using CIP-1. The cylindrical configuration is more efficient to conduct light to the deepest points of the restoration, promoting better result for the post fixation.

Acknowledgements

Authors thanks to FGM by material support and Fundação Araucária, CAPES and CNPq by financial support.

References

1. Gomes GM, Gomes OMM, Reis A, Gomes JC, Loguercio AD, Calixto AL. *Regional bond strengths to root canal dentin of fiber posts luted with three cementation systems*. Braz Dent J 2011;22:460-7.
2. Morgan LFSA, Peixoto RTRC, Albuquerque RC, Corrêa MFS, Poletto LTA, Pinotti MB. *Light transmission through a translucent fiber post*. J Endod 2008;34:299-302.
3. Shadman N, Atai M, Ghavam M, Kermanshah H, Ebrahimi F. *Parameters affecting degree of conversion of dual-cure resin cements in the root canal: FTIR analysis*. J Can Dent Assoc 2012;78:c53.
4. Ricketts DNJ, Tait CME, Higgins AJ. *Post and core systems, refinements to tooth preparation and cementation*. Br Dent J 2005;198:533-541.
5. Fernandes AS, Sharat S, Coutinho I. *Factors determining post selection: A literature review*. J Prosthet Dent 2003;90:556-62.
6. Silva ALF, Arias VG, Soares LES, Martin AM, Martins LRM. *Influence of fiber-post translucency on the degree of conversion of a dual-cured resin cement*. J Endod 2007;33:303-05.
7. Calixto LR, Bandéca MC, Clavijo V, Andrade MF, Vaz LG, Campos EA. *Effect of resin cement system and root region on the push-out bond strength of a translucent fiber post* Oper Dent 2012;37:80-6.
8. Pegoraro TA, Da Silva NRFA, Carvalho RM. *Cements for use in esthetic dentistry*. Dent

Clin N Am 2007;51:453-471

9. Braga, RR, Cesar PF, Gonzaga CC. *Mechanical properties of resin cements with different activation modes*. J Oral Rehabil 2002;29:257-262.

10. Goracci C, Corciolani G, Vichi A, Ferrari M. *Light-transmitting ability of marketed fiber posts*. J Dent Res 2008;87:1122-1126.

11. Lui JL. *Depth of composite polymerization within simulated root canals using light-transmitting post*. Quintessence Int 1994;25:313-319.

12. Ceballos L, Garrido MA, Fuentes V, Rodríguez J. *Mechanical characterization of resin cements used for luting fiber posts by nanoindentation*. Dent Mater 2007;23:100-5.

13. Mallman A, Jacque LB, Valandro LF, Muench A. *Microtensile bond strength of photoactivated and autopolymerized adhesive systems to root dentin using translucent and opaque fiber-reinforced composite posts*. J Prosthet Dent 2007;97:165-7.

14. A. S. Fontes, W. Sano, L. H. Dall'Antonia, E. Di Mauro. *EPR in the characterization of the shade effect on translucence, remaining free radicals, and polymerization depth of commercially available resin composites*. Appl. Magn. Reson. 2010, 39(4), 381-390.

15. M. A. Menezes, A. Muench. *Relative number of free radicals and knoop hardness of composites*. Rev. Odontol. Univ São Paulo 1998, 12, 281-285.

16. L. G. Lovell, K. A. Berchtold, J. E. Elliott, H. Lu, C. N. Bowman. *Understanding the kinetics and network formation of dimethacrylate dental resins*. Polym. Adv. Technol. 2001, 12, 335-345.

17. L. Lapcik Jr, J. Jancar, A. Stasko, P. Saha. *Electron paramagnetic resonance study of free-radical kinetics in ultraviolet-light cured dimethacrylate copolymers*. J. Mater. Sci. Mater. Med. 1998, 9, 257-262.

18. Teshima, Y. Nomura, N. Tanaka, H. Urabe, M. Okazaki, Y. Nahara. *ESR study of camphoroquinone/amine photoinitiator systems using blue light-emitting diodes*. Biomaterials 2003, 24, 2097-2103.

19. Rueggeberg F, Jordan DM. *Effect of light-tip distance on polymerization of resin composite*. Int J Prosthodont 1993;6:364-370.

20. Yoldas, O. & Alaçam, T. *Microhardness of composites in simulated root canals cured with light transmitting posts and glass-fiber reinforced composite posts*. J Endod 2005;31:104-6.

21. Fontes AS, Vicentin BLS, Valezi DF, Costa MF, Sano W, Di Mauro E. *A Multifrequency (X-, Q-, and W-band) EPR and DFT Study of a Photopolymerizable Dental Resin*. Appl Magn Reson 2014; DOI 10.1007/s00723-014-0546-2.

22. Leprince JG, Lamblin G, Devaux J, Dewaele M, Mestdagh M, Palin WM, Gallez B, Leloup G. *New insight into the "depth of cure" of dimethacrylate-based dental composites*. J Dent Res 2010; 89:1494-98.

23. Fontes AS, Di-Mauro E, Sano, W, de Lima NCS, Dall'Antonia LH. *Avaliação do comportamento de radicais livres e desempenho mecânico de compósitos restauradores dentais comerciais por ressonância paramagnética eletrônica (RPE) combinada às análises convencionais*. Polímeros: Ciência e Tecnologia 2009;19:285-291.