

ADRIANA DIBO DA CRUZ

**INFLUÊNCIA DA RADIAÇÃO IONIZANTE EM
COMPÓSITOS ODONTOLÓGICOS,
IONÔMERO DE VIDRO E CERÂMICA**

Dissertação apresentada à Faculdade de Odontologia de Piracicaba, da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do Título de Mestre em Radiologia Odontológica. Área de Radiologia Odontológica.

PIRACICABA

2005

ADRIANA DIBO DA CRUZ

**INFLUÊNCIA DA RADIAÇÃO IONIZANTE EM
COMPÓSITOS ODONTOLÓGICOS,
IONÔMERO DE VIDRO E CERÂMICA**

Dissertação apresentada à Faculdade de Odontologia de Piracicaba, da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do Título de Mestre em Radiologia Odontológica. Área Radiologia Odontológica.

Orientador: Prof. Dr. Frab Norberto Bóscolo

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Frab Norberto Bóscolo

Profa. Dra. Solange Maria de Almeida

Prof. Dr. Thomaz Ghilardi Netto

PIRACICABA

2005

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE PIRACICABA**

Bibliotecário: Marilene Girello – CRB-8ª. / 6159

C889i Cruz, Adriana Dibo da.
Influência da radiação ionizante em compósitos odontológicos
ionômero de vidro e cerâmica. / Adriana Dibo da Cruz. –
Piracicaba, SP : [s.n.], 2005.

Orientador: Frab Norberto Bóscolo.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Odontologia de Piracicaba.

1. Materiais dentários. 2. Química analítica. 3.
Efeitos da radiação. 4. Radicais livres. I. Bóscolo, Frab
Norberto. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade
de Odontologia de Piracicaba. III. Título.

(mg/fop)

Título em inglês: Influence of the ionizing radiation in composite resin, glass ionomer and dental porcelain

Palavras-chave em inglês (*Keywords*): Dental materials; Chemistry, analytical; Radiation effects; Free radicals

Área de concentração: Radiologia Odontológica

Titulação: Mestre em Radiologia Odontológica

Banca examinadora: Frab Norberto Bóscolo; Solange Maria de Almeida; Thomaz Ghilardi Netto

Data da defesa: 23/02/2005

Dedico este trabalho...

Ao Prof. Dr. Thomaz Ghilardi Netto,

Um professor exemplar, de bom coração, que mesmo sem me conhecer me acolheu, estendeu a mão e me mostrou um caminho. Agradeço a Deus pelo grande privilégio que tive de conhecê-lo e de ter convivido em seu ambiente acolhedor e de muitos ensinamentos por um tempo muito importante de minha vida. Com ele aprendi o que é Radiologia, o que é Família e Amizade. Uma pessoa que será sempre referência de postura, dedicação e amor à Radiologia em minha vida.

Muito obrigada!

A minha família,

Responsáveis pelo que sou como ser humano, pois me ensinaram tudo o que sei e o ser como sou.

A minha mãe, Brenda, pelo exemplo de força, perseverança, lealdade, amor sem limites e alegria em todos os momentos da vida.

Ao meu pai, Edson, pelo caminho filosófico de descoberta de uma outra razão de ver o mundo e as pessoas.

Ao meu irmão, Dalton, pois, apesar de suas loucuras, admiro sua coragem de arriscar tudo e desafiar a vida.

A minha avó, Jandyrá, que é exemplo de inteligência e longevidade.

Ao meu namorado, Gustavo, que esteve o tempo todo ao meu lado, apesar de todas as dificuldades, ajudando-me no possível e no impossível, sempre demonstrando extremo carinho, respeito e amor.

A minha sogra, Maria Aparecida, dona de um coração gigantesco e acolhedor.

A Dona Maria pelo estímulo e pela certeza.

A todos meus tios e tias, primos e primas, que fizeram da família sempre o porto seguro.

Do fundo do meu coração,

Muito Obrigada!!!

AGRADECIMENTOS

Agradeço...

A Deus,

Pela oportunidade de poder viver esse processo evolutivo.

À Faculdade de Odontologia de Piracicaba,

Na pessoa de seu diretor Thales Rocha de Mattos Filho.

Em memória ao Tasso,

Que primeiro sonhou com a concretização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Frab Norberto Bóscolo,

Pelo privilégio de ter estado em Piracicaba, na FOP, lugar em que nunca pensei poder estar. Pela acolhida em sua casa e a confiança em mim depositada. Pelo exemplo de homem bom, justo e compreensivo. Pelo exemplo de sabedoria e jovialidade. Pela amizade e conselhos tão prestimosos, como os de um Pai.

A Profa. Dra. Solange Maria de Almeida,

Pelo carinho, pela atenção, pela disponibilidade, pelo olhar brilhante de confiança e entusiasmo. Por ter me recebido sempre com sorriso e um abraço. Pelo exemplo de dedicação e amizade no qual vou procurar sempre me espelhar.

Ao Prof. Dr. Francisco Haiter Neto,

Pelo seu exemplo de competência, sabedoria e conhecimento sem limites. Pelo professor exemplar, correto e oportuno. Pela ajuda nas horas de necessidade.

Ao Prof. Dr. Fernando Galembeck,

Pela ajuda inestimável neste trabalho.

A Heloísa Schumacher,

Pela dedicação, pela vontade de aprender e ensinar e pela paciência.

Aos funcionários da disciplina de Radiologia,

Antônio, Fernando, Giselda, Raquel, Roberta e Waldeck, pela ajuda em todos os momentos e amizade. Sem vocês nada seria possível.

Aos professores da Faculdade,

Obrigada a todos pelos ensinamentos.

Aos funcionários da Faculdade e da Limpeza,

Obrigada a todos pela amizade, ajuda e dedicação.

Aos meus amigos da Faculdade,

Pessoas que passaram por minha vida deixando marcas e ensinamentos que levarei sempre comigo. Obrigada pelos almoços, pelas conversas, cumplicidade, cafezinhos, conselhos, ajuda e lembrança. Foi muito importante ter convivido com vocês neste período da minha vida.

Aos amigos do curso de Pós-graduação em Radiologia: Andrea Domingos, Andrea Pontual, André, Anna Silvia, Cláudia Haiter, Elcio, Ellen, Etienne, Fábio, Flávio, João Batista, Juliana, Karina, Luciane, Maria, Maria Luiza, Mariliani, Manzi, Mauro, Melissa, Nilson, Osmar, Ricardo, Rívia. E em especial a Flávia, amiga desde o primeiro dia, que nunca deixou de ser o que é, transparente, verdadeira, exemplo de dedicação, amizade e conhecimento. Flávia, você sim é pura ciência.

Muito Obrigada!!!

“A coisa mais bela que o ser humano pode experimentar é o sentido do mistério. É a fonte de toda a verdadeira arte e de toda verdadeira ciência”.

Albert Einstein

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS	1
RESUMO	2
ABSTRACT	3
1 INTRODUÇÃO	4
2 REVISÃO DA LITERATURA	6
3 PROPOSIÇÃO	10
4 MATERIAL E MÉTODOS	11
5 RESULTADOS	16
6 DISCUSSÃO	34
7 CONCLUSÃO	39
REFERÊNCIAS	40
BIBLIOGRAFIA CONSULTADA	43

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Gy	Gray
Rad	Radis
R	Roentgen
MeV	Mega eletrovolt
TLD	Dosímetro termoluminescente
LiF	Fluoreto de lítio
DGEBA	Diglycidil éter de bisfenol A
EDA	Etileno diamina
DGEBA/DDM	Diglicidil éter de bisfenol A polimerizado com diamina difenil metano
FTIR	Espectrometria de Infravermelho com transformações de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectrometry).
UDMA	Uretano de metacilato
bis-GMA	Bisfenol A - diglicidil éter dimetacrilato
TEGDMA	Trietilenoglicol dimetacrilato
HEMA	Hidroxietilmetacrilato

RESUMO

A influência da radiação ionizante proveniente de exames radiográficos de diagnóstico ou tratamento radioterápico em materiais como compósitos odontológicos, ionômero de vidro e cerâmica é pouco conhecida. Procurando uma maior compreensão da influência da radiação ionizante no comportamento químico, em escala molecular, dos materiais restauradores estéticos usados na Odontologia, o objetivo neste estudo foi avaliar a ação da radiação aplicada com o aumento de dose e determinar quais possíveis alterações ocorreram na estruturas químicas destes materiais restauradores. Foram confeccionados 25 corpos de prova de cada material, seguindo as recomendações do fabricante e após o período de estabilização dos materiais, foram aplicadas as doses fracionadas de 0,25Gy. Os corpos de prova foram separados em 5 grupos, dentre eles o grupo G1, controle não irradiado, e os grupos G2, G3, G4 e G5, que receberam as doses de 0,25Gy; 0,50Gy; 0,75Gy; e 1,00Gy respectivamente de radiação gama de Cobalto 60. Após um mês da radiação, os corpos de prova foram secos e triturados para a análise espectrométrica. O método usado foi a espectrometria de FTIR com refletância difusa. De acordo com a metodologia empregada e os resultados obtidos, foi possível observar que a radiação ionizante interagiu com todos os materiais odontológicos estudados os quais apresentaram padrão de modificação não linear com aumento da dose de radiação. Vários grupos funcionais se apresentaram susceptíveis, tanto na fração orgânica como na fração inorgânica. Ocorreram alterações na estrutura química de todos materiais irradiados apresentando flutuações quantitativas dos grupos funcionais.

Palavras Chave: 1- Materiais Dentários; 2- Restauração estética; 3- Efeitos da radiação; 4- FTIR; 5- Análise química; 6- Radicais livres; 7- quebra de cadeia; 8- Reticulação.

ABSTRACT

The influence of the ionizing radiation from diagnosis radiographic exams or radiotherapy treatment in dental materials as resin composite, glass ionomer and ceramic dental is not wide known. Trying a better understanding about the ionizing radiation influence in the chemical behavior, in molecular scale, of the esthetics restoration materials used in the dentistry, our aim with this study was to evaluate the radiation action using a different dose to determine which possible alterations in the chemical structures happened. Twenty-five specimens of each material were performed, following the manufacturer's recommendations, after the materials stabilization period, 0.25Gy fractional doses gamma radiation ^{60}Co were applied. The specimens were separated in 5 groups; group G1, control group not irradiated, and the groups G2, G3, G4 and G5 irradiated with 0.25Gy; 0.50Gy; 0.75Gy; and 1.00Gy respectively. One month after radiation applying, the specimens were dried and triturated for spectrometric analysis. The used method was FTIR spectrometric with diffuse reflectance. According to used methodology and the obtained results, it was possible to observe that the ionizing radiation interacted with all this studied dental materials, which had non lineal pattern of modification with radiation dose increase. Several functional groups are susceptible, as well as in the organic fraction and in the inorganic fraction. All the irradiated materials had alterations in the chemical structure presenting quantitative fluctuation of the functional groups.

Keywords: 1- Dental materials; 2- Esthetics restoration; 3- Radiation effects; 4- FTIR; 5- Chemical analyses; 6- Free radicals; 7- Chain scission; 8- Cross linking.

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a busca da população pela estética tem feito com que materiais como os compósitos, os ionômeros de vidro e as cerâmicas sejam largamente empregados em substituição aos materiais restauradores não estéticos. Além disso, existe uma tendência mundial de não mais usar o amálgama dentário pela toxicidade sistêmica causada pelo mercúrio. Paralelamente à crescente procura desses materiais estéticos, grandes quantidades de pesquisas são realizadas para buscar melhorias em suas propriedades físicas e mecânicas, pois há diversos fatores aos quais os materiais estão expostos, que podem afetar suas propriedades e causar degradação.

Porém, apesar das várias pesquisas já realizadas, que avaliaram a ação de vários fatores aos quais as restaurações são expostas e que podem afetar a sua vida útil, pouco se sabe da influência da radiação ionizante proveniente de exames radiográficos de diagnósticos ou tratamento radioterápico.

Quando atua sobre um material, a radiação ionizante é capaz de interagir com seus átomos por meio de forças eletrostáticas e eletromagnéticas. Essa interação da radiação com os elétrons dos orbitais dos átomos pode fornecer energia suficiente a um dos elétrons, de modo que o faça separar-se desse átomo. A energia pode ser transferida para o material e este pode promover o espalhamento da radiação com ou sem perda de energia, absorção total ou parcial da radiação ou ainda atenuação da radiação, e os determinantes do tipo de interação são o número atômico, a densidade do material e a quantidade de energia da radiação.

O efeito da radiação ionizante em materiais à base de polímeros já vem sendo estudado pela ciência de biomateriais, que busca o aprimoramento desses materiais poliméricos pela radiação. Pelo processo de absorção, a radiação ionizante causa alteração na estrutura química desses biomateriais capaz de promover um aumento de sua biocompatibilidade. A interação da radiação nesses materiais promove a formação de radicais livres e a produção de espécies iônicas que, por consequência, podem causar a quebra de grupos funcionais ou quebra da cadeia principal e ainda formar reticulações.

Pequenas doses de radiação podem induzir mudanças significativas nas propriedades físicas e mecânicas de alguns polímeros, enquanto que em outros, dependendo da estrutura química, há necessidade de altas doses de radiação para promover algum tipo de mudança. Porém, quando se trata da interação da radiação ionizante com o material polimérico, há necessidade de se avaliar se é um evento primário de formação de radicais e íons ou uma ação secundária em que ocorre a reorganização de uma parte do composto em que ocorreu a ação da radiação.

Quando os polímeros absorvem radiação ionizante são excitados e ionizados, de modo que ocorre a formação de espécies que são reagentes químicos iniciais. Os elétrons ejetados de baixa energia se dissipam em forma de energia térmica ou podem ser estabilizados por interação com grupos polares presentes nos compostos irradiados. Assim, a absorção da radiação depende da densidade do substrato e, conseqüentemente, as alterações aleatórias que ocorrem em escala molecular promovem alterações químicas nos grupos químicos que são mais sensíveis à ação da radiação.

Foi observado por Langel & Louro em 1986, a formação de íons na resina odontológica, adaptic, submetida a altas dosagens de radiação, o mesmo processo também foi observado por Mauricio *et al.* 1985 em cerâmicas dentárias apesar de não serem um material resinoso. Esses autores citados concluem que os materiais restauradores estudados por eles podem ser usados como dosímetros em casos de acidentes nucleares e/ou vazamento radioativo. Por estarem em íntimo contato com o indivíduo, incrustado nas coroas dentárias, podem ser úteis para determinar a dose de radiação a que essa pessoa foi exposta.

Assim sendo, as restaurações passam a estar sujeitas à ação da radiação ionizante, que possui grande poder de penetração e é capaz de interagir com os materiais restauradores usados atualmente na odontologia, podendo promover alterações químicas em escala molecular. Portanto, neste trabalho estudou-se o comportamento químico de materiais restauradores estéticos usados na odontologia quando submetidos à ação da radiação ionizante.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Em 1979, Kamel & Neri fizeram um estudo onde utilizaram radiação gama modificando a carga de compósitos, com o intuito de aumentar a sua força de ligação com a matriz orgânica. A carga foi irradiada com a dose de 0,4Mrad, que equivale a 4000Gy. A carga tratada foi, então, acrescentada à matriz orgânica. Foram feitos testes mecânicos e observou-se que a radiação promoveu um aumento na resistência mecânica do material irradiado quando comparado com o não irradiado. Porém, foi proposto que seria obtido um melhor resultado se fosse irradiado também o silano, agente de união da carga com a matriz orgânica.

Kimura, 1980a, 1980b, 1981a, 1981b, 1982, realizou uma sequência de cinco trabalhos onde investigava a ação da radiação gama e irradiação de nêutrons em resinas usadas em base de próteses totais. Foram feitos vários testes mecânicos e de análise química nas resinas testadas. Foi observado um aumento linear na dureza e na resistência à abrasão, que foi promovido pelo aumento da dose de radiação. Isto aconteceu devido à reticulação entre as cadeias, porém, em contrapartida, esse aumento na dureza e na resistência à abrasão promoveu uma diminuição na flexibilidade do material, tornando-o mais friável. Não foi observada nenhuma mudança marcante nas propriedades mecânicas até a dose de radiação de 10^5 R, que equivale a 870Gy, e nenhuma deterioração devido à radiação foi observada até a dose de 10^7 R, que equivale a 87000Gy.

Burnay, em 1980, estudou, por meio de análise de espectrometria de ultravioleta e de infravermelho, as alterações na estrutura química de resinas epóxi à base de DGEBA com EDA como agente de polimerização, quando submetida a um campo de radiação ionizante. Em seu trabalho foram relatadas as mudanças promovidas pela radiação por comparação do grupo irradiado com o controle. Foi concluído que as alterações químicas foram decorrentes da reação envolvendo o hidrogênio com a formação dos grupos carbonil e peróxido e da reação envolvendo metano e hidrocarbonos, resultando em radicais e cátions difenil etileno e difenil etil.

Já em 1982, Burnay observou, por meio da mesma metodologia, à ação da radiação ionizante na estrutura química de resinas epóxi a base de DGEBA/DDM. Foi observada a formação de grupos químicos estáveis, carbonil e difenil etileno, e de grupos reativos instáveis, cátions e radicais, que ficaram aprisionados na matriz vítrea do composto.

Em 1985, Mauricio *et al.*, estudaram o uso da cerâmica para restaurações e próteses dentárias como dosímetro, pelo fato de ser observada a formação de íons na matriz vítrea do material quando tinha à ação da radiação ionizante. Foram aplicadas doses crescentes de radiação e a análise foi feita em aparelho leitor de dosímetros, Harshaw 2000 A+B TL Reader, em diferentes tempos após irradiação. Os corpos de prova foram submetidos a diversas condições que simularam o ambiente bucal, antes de serem analisados. Os resultados foram expressos em uma curva simples com a formação de três picos, sendo que apenas um se apresentou mais estável, os outros dois foram diminuindo de intensidade com o aumento do tempo. A resposta ao aumento da dose foi linear, ou seja, o aumento da dose de radiação promoveu um aumento na formação de íons, porém a cerâmica se mostrou muito sensível à ação da luz e do calor do meio não sendo capaz de manter os íons formados aprisionados em sua matriz por um longo período de tempo ou sob à ação de agentes externos. Concluíram que a cerâmica dentária pode ser utilizada como um dosímetro em casos de acidente radioativo.

Langel & Louro, em 1986, utilizaram o compósito, Adaptic, para calcular a dose de exposição à radiação, por terem observado a formação de íons no material quando irradiado com altas doses de radiação ionizante. Foram aplicadas doses crescentes de radiação e, após esse procedimento, em diversos intervalos de tempo, foram realizadas as análises por espectrometria de ressonância magnética. Condições adversas de armazenamento foram testadas após a irradiação para simular influências do ambiente. A resina demonstrou um espectro bem definido acima da exposição de 10kR, que corresponde a dose de 87Gy, e estabilidade dos íons na matriz resinosa por longo período de tempo. Este fato sugere que seu uso pode ser indicado para dosimetria em irradiações de esterilização como controle.

Von Fraunhofer *et al.* estudaram, em 1989, por meio de testes físicos à ação da radiação gama em cinco materiais restauradores odontológicos. Foram utilizados um amálgama e quatro compósitos, sendo um deles de polimerização química e os outros de foto-polimerização. Foram aplicadas doses crescentes de radiação de 2Gy a 80Gy. Os resultados demonstraram que a resina quimicamente polimerizada e o amálgama dentário não sofreram nenhum tipo de alteração estatisticamente significativa, porém as resinas fotopolimerizadas tiveram suas propriedades físicas alteradas, de acordo com o aumento da dose de radiação. Foi observado um aumento linear da dureza das resinas fotopolimerizadas, com o aumento da dose, sendo que o coeficiente para relação linear foi maior que 0,9 em todos os casos. Concluindo, a radiação promoveu algum grau de alteração nos materiais analisados, sendo que nos compósitos fotopolimerizados as alterações foram estatisticamente significantes. Ocorreu um aumento da dureza, que contribuiu para diminuir a absorção de água e a solubilidade. Foi sugerido que esse comportamento, frente à irradiação, poderia ser benéfico para o material.

Em 1991, Curtis *et al.* deram continuidade ao trabalho iniciado por Von Fraunhofer *et al.*, em 1989, porém analisando apenas os compósitos. Foram utilizadas as mesmas resinas, com a mesma variação de dose de radiação, sendo feito apenas o teste mecânico para análise do desgaste. Foi observado que, ao contrário do trabalho anterior, onde a radiação promoveu algum tipo de alteração nas resinas fotopolimerizadas, neste trabalho não foi observada nenhuma alteração. O desgaste foi o mesmo tanto em materiais irradiados como nos não irradiados.

Hsiue & Chang, em 1993, estudaram o efeito da radiação modificando sílica e diluentes monoméricos de compósitos. O trabalho consistiu em fabricar dois tipos de compósitos com a mesma composição química, porém, em um deles, a parte inorgânica, composta de sílica gel e diluentes, sofria um processo de irradiação. Foram aplicadas três doses de radiação gama, 0,17Mrad, 0,13Mrad e 0,40Mrad, que equivalem a 1700Gy, 1300Gy e 4000Gy. Foi feita a análise espectrométrica de infravermelho após a irradiação da porção inorgânica, comparando as porções inorgânicas dos grupos irradiados com os do grupo não irradiados. Após a mistura das porções inorgânicas com as matrizes, os

compostos foram polimerizados do modo convencional. Os corpos de prova foram mantidos por duas semanas em água deionizada, após polimerização, para se conseguir o equilíbrio iônico. A seguir, foram feitos testes mecânicos nos corpos de prova. Nos resultados do espectro de infravermelho foram observadas mudanças nas bandas 1730cm^{-1} e $2962 - 2852\text{cm}^{-1}$, que correspondem à absorção do carbonil e grupo C-H saturado, respectivamente; acima da dose de $0,7\text{Mrad}$ (7000Gy), foi observada degradação. A conclusão do trabalho foi que a radiação causou uma modificação efetiva na sílica, que promoveu um aumento de resistência na interface matriz-carga.

Em 1998, Baccaro *et al.* analisaram a ação da radiação ionizante em resinas epóxi particuladas. O estudo foi feito pela inserção, na estrutura química da resina epóxi, de componentes inorgânicos, agentes polimerizadores aromáticos e polímeros aromáticos, que fossem capazes de promover aumento de sua rádio-resistência. Assim, observou-se que o método de inclusão de grupos aromáticos nas resinas epóxi possibilitava o processo de reticulação que melhorou as propriedades mecânicas como também a resistência à absorção da água na resina.

Em 2001, Haque *et al.* estudaram o aumento da resistência mecânica e alterações moleculares de resinas dentárias à base de UDMA quando expostos à radiação gama e íons de C^{12} . Nesse estudo, as resinas foram preparadas sem carga, apenas para analisar a reação do monômero quando irradiado, e as análises foram feitas por diversos testes mecânicos e análises espectrométricas. A irradiação foi feita com a dose 640Gy de raios gama e de íon C^{12} de um gerador Síncroton. Analisaram-se as amostras no intervalo de 6 a 576 horas após a irradiação, pela comparação das amostras-controle com os grupos irradiados. Nos resultados, observaram-se diferenças mecânicas e químicas nos corpos irradiados com íons de C^{12} e com raios gama. A radiação promoveu um aumento nas propriedades mecânicas, sendo que o C^{12} demonstrou uma melhor eficiência para melhoria desses materiais. A conclusão do trabalho foi que a melhoria nas propriedades mecânicas observadas no material foi devido ao aumento do grau de conversão da resina pela reticulação das moléculas de carbono.

3. PROPOSIÇÃO

Visando o entendimento melhor da influência da radiação ionizante no comportamento químico, em escala molecular, de materiais restauradores estéticos usados na odontologia, tivemos como objetivos:

- 1- Observar à ação da radiação em diferentes doses, em compósitos odontológicos, ionômero de vidro e cerâmica.
- 2- Avaliar o comportamento químico dos materiais estudados e quais as possíveis alterações em suas estruturas químicas quando expostos à radiação.

4. MATERIAL E MÉTODOS

Neste estudo, foram utilizados quatro diferentes materiais restauradores estéticos: dois compósitos fotopolimerizados, um para dentes anteriores, Filtek - A110, e outro para posteriores, SureFil; um ionômero de vidro fotopolimerizado modificado por resina, Vitremer, e uma cerâmica dentária, Duceram - LFC. As especificações dos materiais utilizados são apresentadas na tabela 1; na tabela 2, encontram-se discriminadas as composições dos materiais a base de resinas.

Tabela 1 – Materiais utilizados no trabalho

Material	Fabricante	Tipo	Cor
Filtek A110	3M ESPE, St. Paul, MN, EUA.	Compósito de micropartículas	A2
SureFil	Dentsply, Caulk Milford, DE, EUA.	Compósito híbrido condensável	A2
Vitremer	3M, St. Paul, MN, EUA.	Ionômero de vidro modificado por resina	A2
Duceram LFC	DUCERA Dental, Rosbach, Alemanha.	Cerâmica dental hidrotérmica de baixa fusão	A2

Informações obtidas com o fabricante

Tabela 2 – Materiais utilizados no trabalho

Material	Principais componentes	Fórmula química
Filtek A110	Bis-GMA, TEGDMA,	Figura 1
SureFil	Bis-GMA modificado com uterano	Figura 2
Vitremer	Ácido acrílico, ácido itacônico, HEMA	Figura 3

Informações obtidas com o fabricante

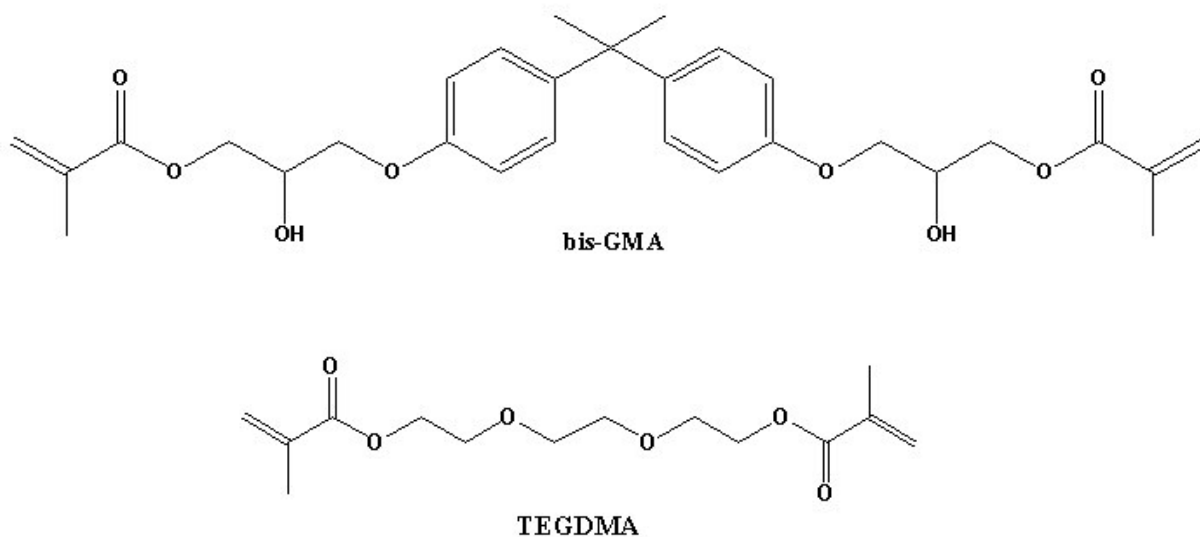


Figura 1 – Fórmula química dos principais constituintes do compósito Filtek - A110.

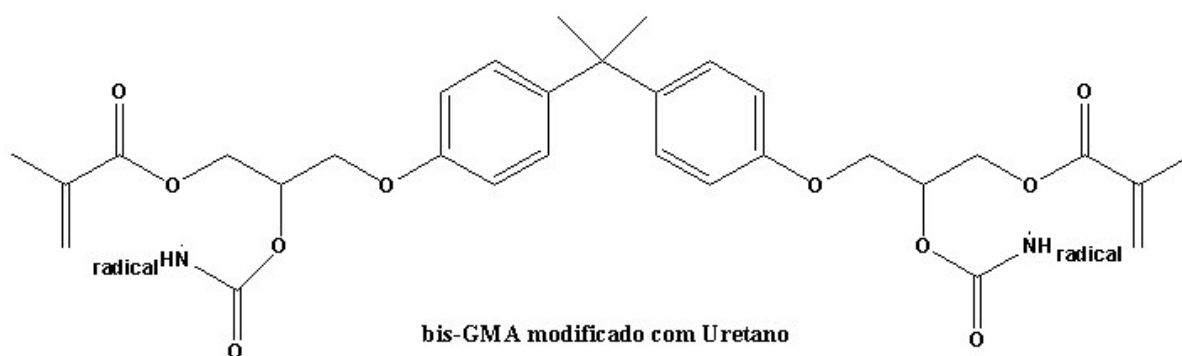


Figura 2 – Fórmula química do principal constituinte do compósito SureFil.



Figura 3 – Fórmula química dos principais constituintes do ionômero de vidro modificado por resina Vitremer.

De cada material citado na tabela 1 foram confeccionados, seguindo a metodologia indicada por seus fabricantes, 25 corpos de prova, com 2,5 mm de altura por 5,0 mm de diâmetro. Utilizou-se um foto-polimerizador, Curing Light 2500 (3M Dental Products, St. Paul, EUA), para polimerização dos compósitos, e do ionômero de vidro e um forno, Austromat (Keramikofen, Freilassing, Alemanha), para o preparo da cerâmica.

Os 25 corpos de prova, de cada material, foram divididos aleatoriamente em 5 grupos com 5 corpos de prova cada, tabela 3. Os corpos de prova do grupo G1 foram colocados em estojo individual e os dos grupos G2, G3, G4 e G5 foram colocados em um estojo de acrílico (figura 4), com gavetas removíveis que mantinham separados os corpos de prova de acordo com o grupo a que pertenciam. Ambos os estojos foram colocados em um único recipiente com água deionizada, à temperatura ambiente, por volta de 25°C, durante o período de 1 mês antes da irradiação e 1 mês após a irradiação, sendo a água trocada em intervalos de 1 semana.

Tabela 3 – Descrição dos grupos de corpos de prova

Grupo	Irradiação	Dose Aplicada em Gy	Dose total
G1	Não	-	0,00Gy
G2	Sim	0,25	0,25Gy
G3	Sim	0,25 + 0,25	0,50Gy
G4	Sim	0,25 + 0,25 + 0,25	0,75Gy
G5	Sim	0,25 + 0,25 + 0,25 + 0,25	1,00Gy

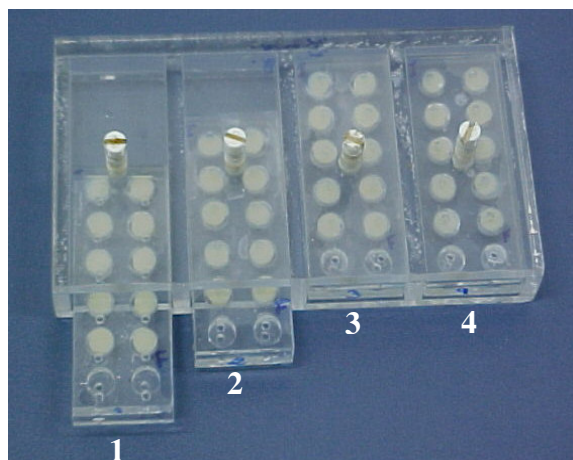


Figura 4 – Estojo em acrílico utilizado para guardar separadamente os corpos de prova

A irradiação foi feita em um aparelho de Cobalto 60, Alcion CGR II, energia (γ) de 1,25 MeV, rendimento em fevereiro de 2004 de 84,8 cGy/min., do CAISM da UNICAMP, com os corpos de prova imersos em água, para a correta obtenção das doses de 0,25Gy; 0,50Gy; 0,75Gy; e 1,00Gy, as quais os materiais testes foram expostos, pois o grupo controle não foi exposto a radiação.

Após o período de 1 mês da irradiação os corpos de prova foram secos e depois triturados, para a análise espectrométrica. Para a análise, foi utilizado um espectrômetro de infravermelho com transformação de Fourier, FT-IR Nicolete 520, com resolução: 8, scan: 256, intervalo espectral: $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, do Instituto de Química da UNICAMP, empregado o método da refletância difusa.

A espectrometria de refletância difusa com transformação de Fourier é um método efetivo de se obter espectros infravermelhos diretamente de amostras pulverizadas com o mínimo de preparação*. Este método possibilita uma diminuição do tempo de trabalho, para preparação das amostras, além de promover a aquisição de dados convencionais de infravermelho, com adequada relação sinal-ruído, de amostras que não

* Metodologia descrita no livro Skoog DA, Holler FJ, Nieman TA. *Princípios de análise instrumental*. 5. ed. Porto Alegre: Bookman; 2002. Maiores informações disponíveis em Fuller MP, Griffiths PR. *Anal Chem*. 1978;50:1906. e em Fuller MP, Griffiths PR. *Appl. Spectrosc.* 1980;34:533.

sofreram alterações significativas quando comparadas com a amostra controle. A refletância difusa é um processo complexo que ocorre quando um feixe de radiação de infravermelho atinge a superfície de um pó finamente dividido, promovendo a reflexão espectral em cada superfície plana. No entanto, como há muitas dessas superfícies na amostra pulverizada, e estas estão orientadas aleatoriamente, a radiação é refletida em todas as direções. Esse fato, porém, faz com que a radiação refletida tenha a mesma intensidade independentemente do ângulo de observação adotado. A radiação difusa refletida pela amostra é então coletada por um espelho elipsoidal e focalizada por um espelho parabolóide que irá fornecer um único feixe no detector. O feixe captado gera um sinal da amostra que é inicialmente armazenado. Em seguida se obtém um sinal referência, como o do brometo de potássio, que é um bom refletor. A partir da razão entre esses dois sinais, o da amostra e o da referência, são obtidos os dados para gerar o espectro da amostra analisada. Com o espectro é possível realizar tanto a análise qualitativa como quantitativa dos grupos funcionais presentes, caracterizando a amostra ou alterações, em escala molecular, ocorridas em diversas amostras de um mesmo material.

Os dados coletados, de cada material, foram transferidos para o programa Microcal (TM) Origin versão 6.0, (Microcal Software, Inc, Northamptom, USA) onde se realizou o procedimento de normalização dos espectros dos grupos G2, G3, G4, G5 a partir do espectro G1. Com os dados normalizados foram obtidos 4 gráficos, um de cada material, e cada gráfico contendo 5 espectros, um espectro de cada grupo. Estes gráficos iniciais foram utilizados para identificação dos grupos funcionais presentes no composto analisado. Para a análise das alterações químicas ocorridas nos grupos irradiados foi realizada a subtração dos espectros irradiados do controle, de acordo com as fórmulas: $G1s=G1-G1$; $G2s=G2-G1$; $G3s=G3-G1$; $G4s=G4-G1$; $G5s=G5-G1$; onde G1s, G2s, G3s, G4s e G5s são os grupos subtraídos. Assim, foram gerados mais 4 gráficos de subtração, um para cada material, contendo 5 espectros subtraídos cada, espectros G1s, G2s, G3s, G4s e G5s

5. RESULTADOS

5.1. - FILTEK A110

Para a identificação dos grupos funcionais presentes no material Filtek-A110 foi gerado o gráfico 1 onde são apresentados os 5 espectros, G1, G2, G3, G4 e G5. Observam-se espectros bem definidos, com adequada relação sinal-ruído. Para avaliar as alterações ocorridas nos grupos funcionais do material Filtek – A110 foi gerado o gráfico 2, dos espectros subtraídos G1s, G2s, G3s, G4s e G5s, onde foi possível identificar a região de número de onda que os grupos irradiados apresentaram alterações com relação ao controle. Definido o número de onda de cada grupo irradiado procedeu-se a identificação do grupo funcional retornando esse valor de número de onda ao gráfico 1 onde foram identificados os grupos funcionais alterados e representados no gráfico 1 pelas regiões demarcadas pelas letras a, b, c, d. O gráfico 3 mostra a quantificação desses grupos funcionais específicos nos quais foram detectadas alterações.

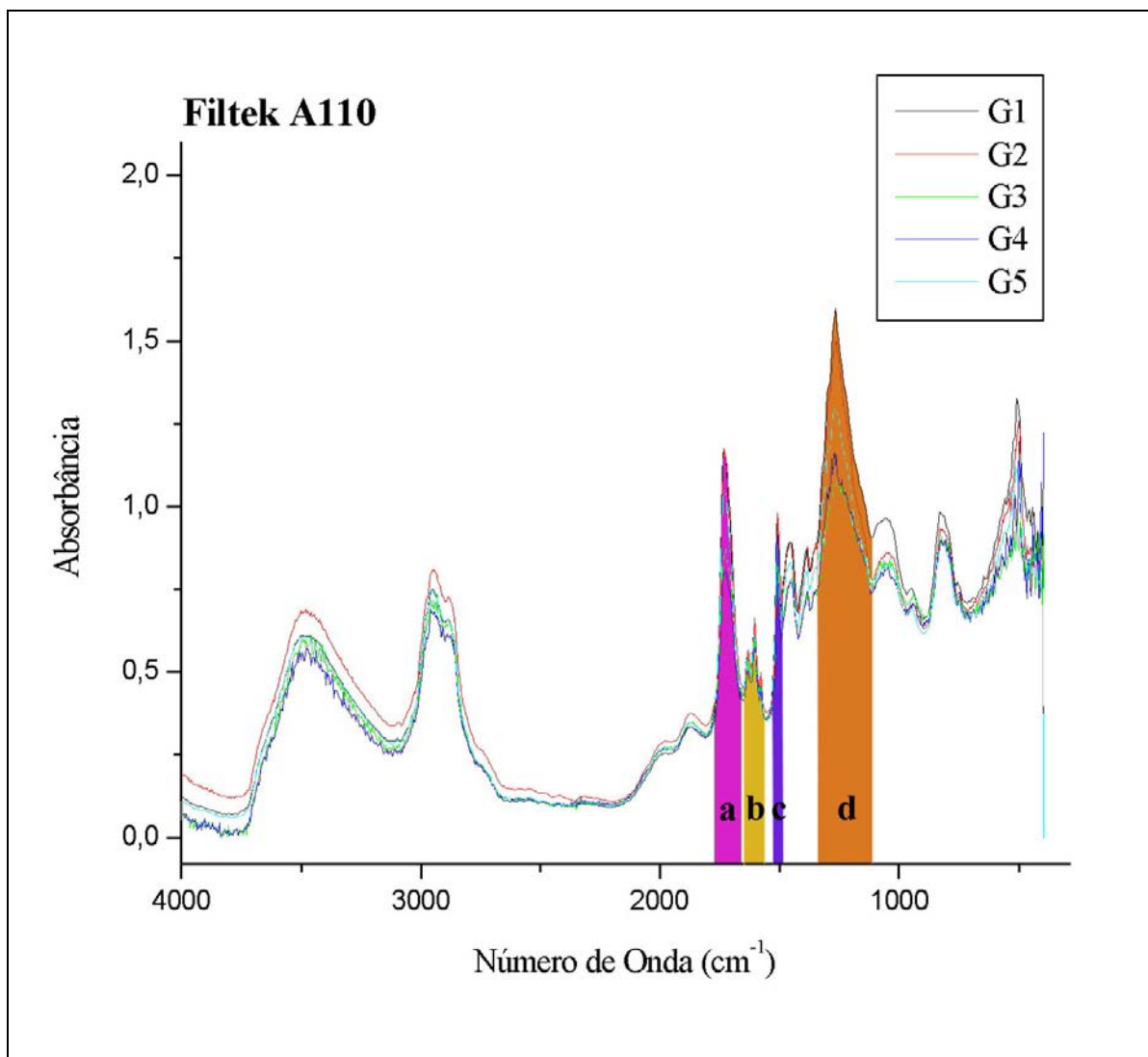


Gráfico 1 –Atribuições das principais bandas dos espectros normalizados do material Filtek A110. a) Banda em 1727 cm^{-1} correspondente às deformações axiais $\text{C}=\text{O}$ dos grupos carbonila proveniente dos grupos metacrilato. b) Banda em 1631 cm^{-1} corresponde às deformações axiais $\text{C}=\text{C}$ dos monômeros metacrilatos residuais. Bandas em 1612 cm^{-1} e 1592 cm^{-1} são deformações axiais das ligações $\text{C}-\text{C}$ aromáticas. c) Banda em 1508 cm^{-1} corresponde às deformações axiais das ligações $\text{C}-\text{C}$ aromáticas, provenientes do bis-GMA. d) Banda larga centrada em

1261 cm^{-1} que corresponde às sobreposições das deformações axiais C-O-C de éteres e ésteres (TEGDMA e bis-GMA) e C-O de álcoois (bis-GMA).

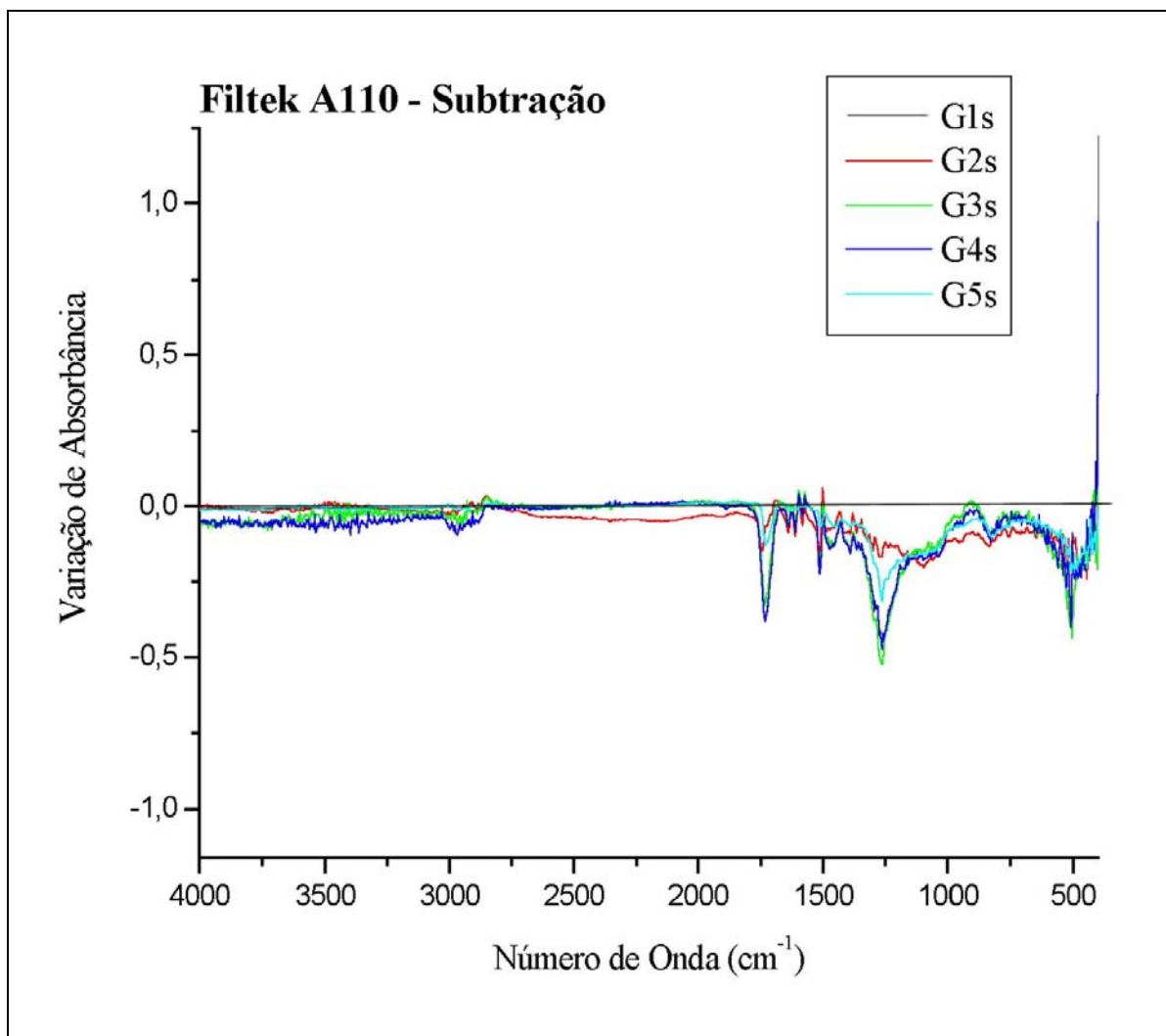


Gráfico 2– Resultado da subtração dos espectros do material Filtek A110. Tendo como referência o espectro G1s podemos observar: acima de G1s a formação de grupos funcionais; e abaixo o consumo de grupos funcionais.

No gráfico 2, correspondente ao material Filtek A110, podemos observar que as principais alterações aconteceram na região de número de onda menor que 1750cm^{-1} , tanto

nas frações orgânicas, que vão até 1000cm^{-1} , como na região abaixo de 1000 cm^{-1} , que corresponde as frações inorgânicas do material. Observamos alterações na banda em 1727cm^{-1} , que corresponde às deformações axiais C=O. Em 1631 cm^{-1} , às deformações axiais C=C. Em 1508 cm^{-1} , às deformações axiais C-C aromáticas. Em 1261 cm^{-1} , às deformações axiais C-O-C.

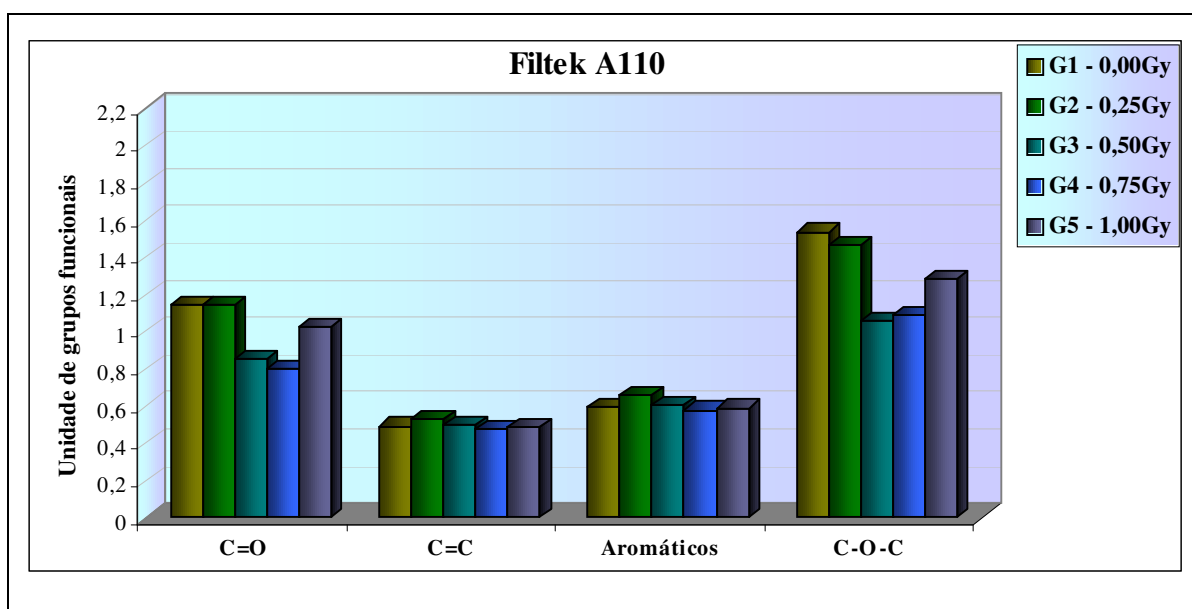


Gráfico 3 – Grupos funcionais, do material Filtek A110, que sofreram as maiores alterações após irradiação, quando comparados com o G1 (grupo controle).

No gráfico 3, podemos observar uma flutuação de quantidade de cada grupo funcional nas diferentes doses de radiação quando comparado com o controle, sem que essa flutuação tenha uma relação linear de formação ou consumo destes grupos funcionais com aumento da dose de radiação. Compararmos entre a mesma dose de radiação nos diferentes grupos funcionais que não há correlação quanto à formação ou o consumo de grupos funcionais.

5.2. - SUREFIL

Para a identificação dos grupos funcionais presentes no material SureFil foi gerado o gráfico 4 onde são apresentados os 5 espectros, G1, G2, G3, G4 e G5. Observam-se espectros bem definidos, com adequada relação sinal-ruído. Para avaliar as alterações ocorridas nos grupos funcionais do material SureFil foi gerado o gráfico 5, dos espectros subtraídos G1s, G2s, G3s, G4s e G5s, onde foi possível identificar a região de número de onda que os grupos irradiados apresentaram alterações com relação ao controle. Definido o número de onda de cada grupo irradiado procedeu-se a identificação do grupo funcional retornando esse valor de número de onda ao gráfico 4 onde foram identificados os grupos funcionais alterados e representados no gráfico 4 pelas regiões demarcadas pelas letras a, b, c, d. O gráfico 6 mostra a quantificação desses grupos funcionais específicos nos quais foram detectadas alterações.

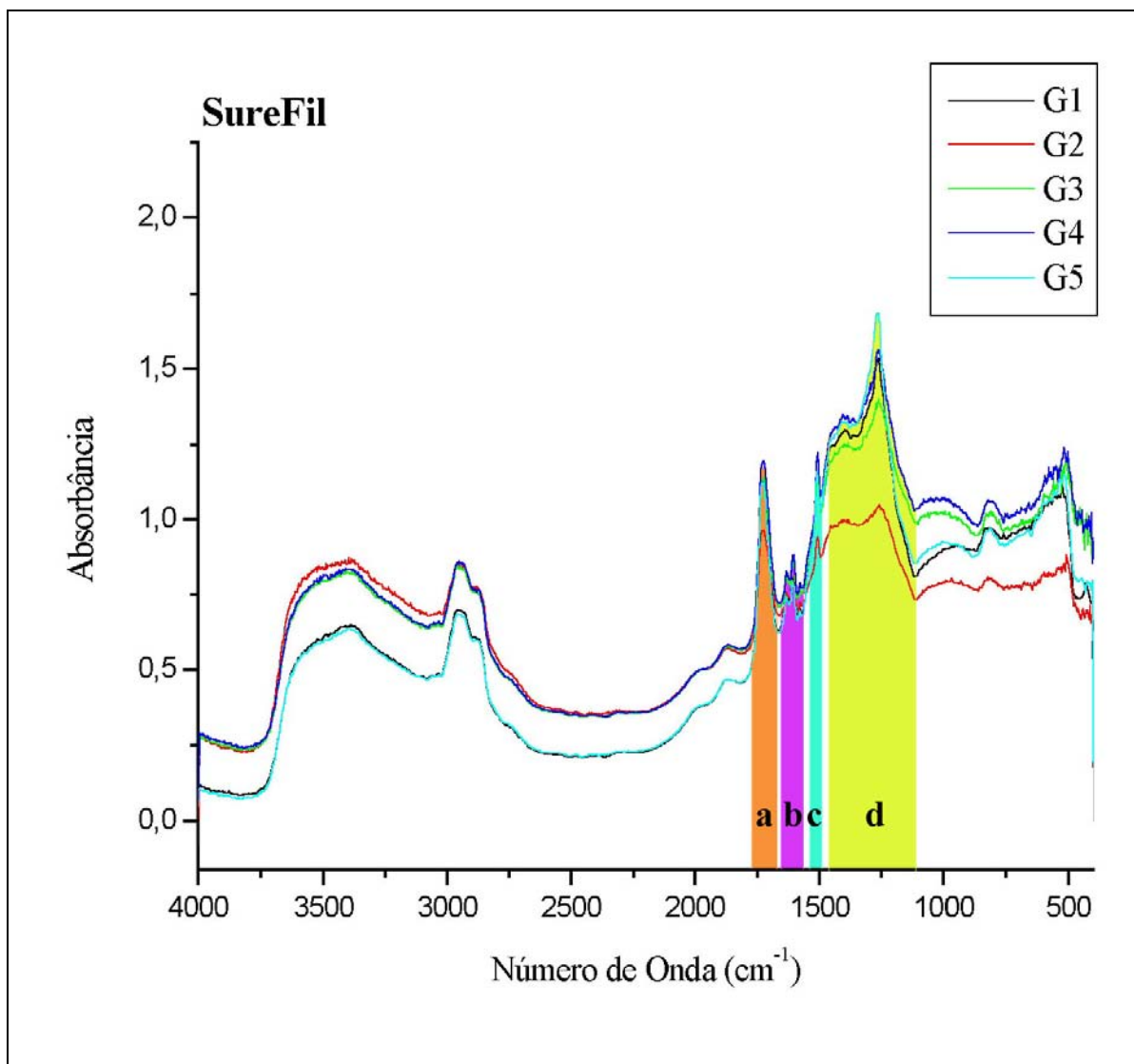


Gráfico 4 –Atribuições das principais bandas dos espectros normalizados do material SureFil. a) A banda em 1724 cm^{-1} corresponde às deformações axiais C=O dos grupos carbonila provenientes dos grupos metacrilato do monômero bis-GMA modificado com uretano e da resina dimetacrilato. b) Em 1623 cm^{-1} temos a deformações axiais C=C dos monômeros metacrilato residuais, e em 1604 cm^{-1} e 1581 cm^{-1} deformações axiais das ligações C-C aromáticas, provenientes do bis-GMA modificado, sobrepostas às deformações angulares N-H do grupo uretano (ombro em 1530 cm^{-1}). c) Em 1508 cm^{-1} temos deformações axiais das

ligações aromáticas C-C. d) As bandas largas em 1411cm^{-1} são deformações angulares dos grupos C-H, e em 1257 cm^{-1} , sobrepostas à banda anterior, são deformações axiais C-O-C de éteres e ésteres, sobrepostas às deformações angulares N-H do grupo uretano.

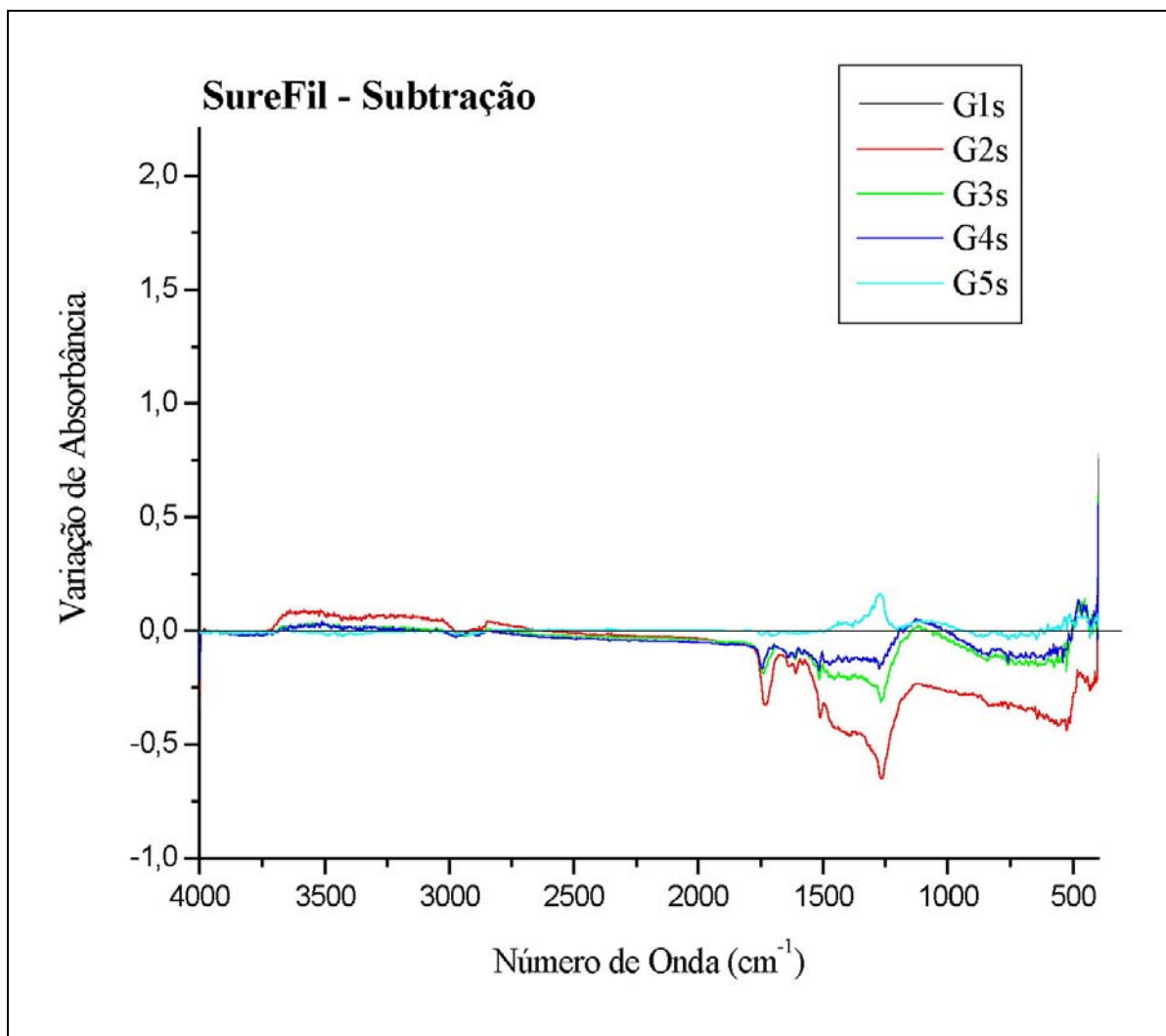


Gráfico 5 – Resultado da subtração dos espectros do material SureFil. Tendo como referência o espectro G1s podemos observar: acima de G1s a formação de grupos funcionais; e abaixo o consumo de grupos funcionais.

No gráfico 5, correspondente ao material SureFil, podemos observar que as principais alterações aconteceram na região de número de onda menor que 1750cm^{-1} , tanto nas frações orgânicas, que vão até 1000cm^{-1} , como na região abaixo de 1000cm^{-1} , que corresponde as frações inorgânicas do material. Observamos alterações na banda em 1724cm^{-1} , que corresponde às deformações axiais C=O. Em 1623cm^{-1} que são as deformações axiais C=C. Em 1604cm^{-1} , que são deformações axiais C-C aromáticas. Em 1257cm^{-1} , que são deformações axiais C-O-C.

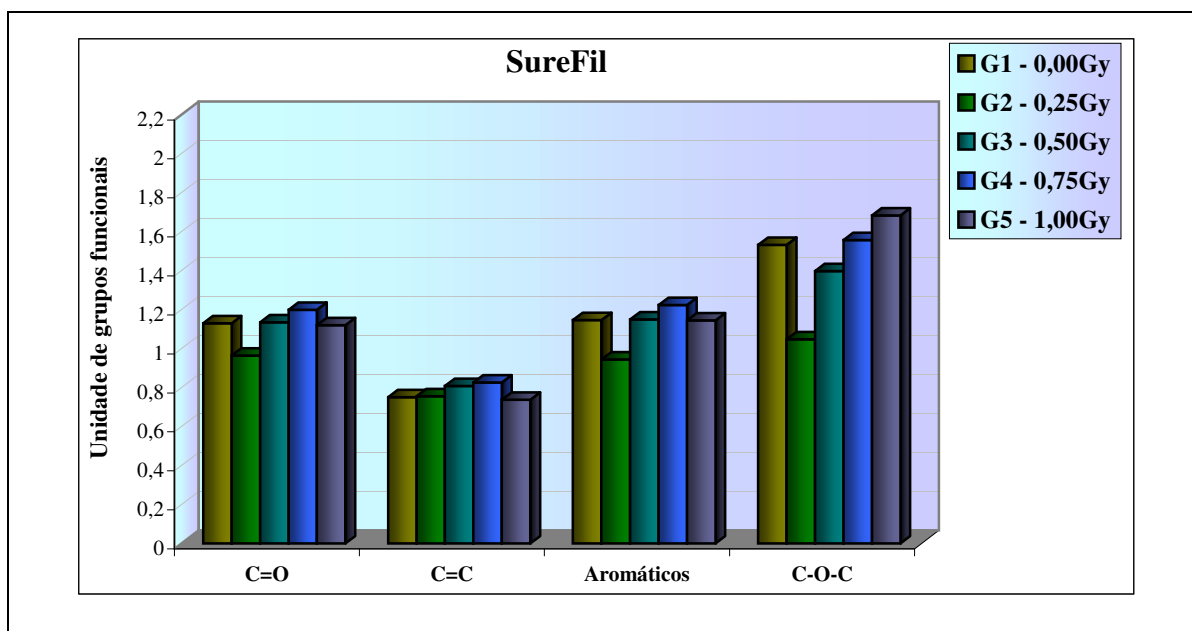


Gráfico 6 – Grupos funcionais, do material SureFil, que sofreram as maiores alterações após irradiação, quando comparados com o G1 (grupo controle).

No gráfico 5, podemos observar uma flutuação de quantidade de cada grupo funcional nas diferentes doses de radiação quando comparado com o controle, sem que essa flutuação tenha uma relação linear de formação ou consumo destes grupos funcionais com aumento da dose de radiação. Compararmos entre a mesma dose de radiação nos diferentes grupos funcionais que não há correlação quanto à formação ou o consumo de grupos funcionais.

5.3. - VITREMER

Para a identificação dos grupos funcionais presentes no material Vitremer foi gerado o gráfico 7 onde são apresentados os 5 espectros, G1, G2, G3, G4 e G5. Observam-se espectros bem definidos, com adequada relação sinal-ruído. Para avaliar as alterações ocorridas nos grupos funcionais do material Vitremer foi gerado o gráfico 8, dos espectros subtraídos G1s, G2s, G3s, G4s e G5s, onde foi possível identificar a região de número de onda que os grupos irradiados apresentaram alterações com relação ao controle. Definido o número de onda de cada grupo irradiado procedeu-se a identificação do grupo funcional retornando esse valor de número de onda ao gráfico 7 onde foram identificados os grupos funcionais alterados e representados no gráfico 7 pelas regiões demarcadas pelas letras a, b, c, d. O gráfico 9 mostra a quantificação desses grupos funcionais específicos nos quais foram detectadas alterações.

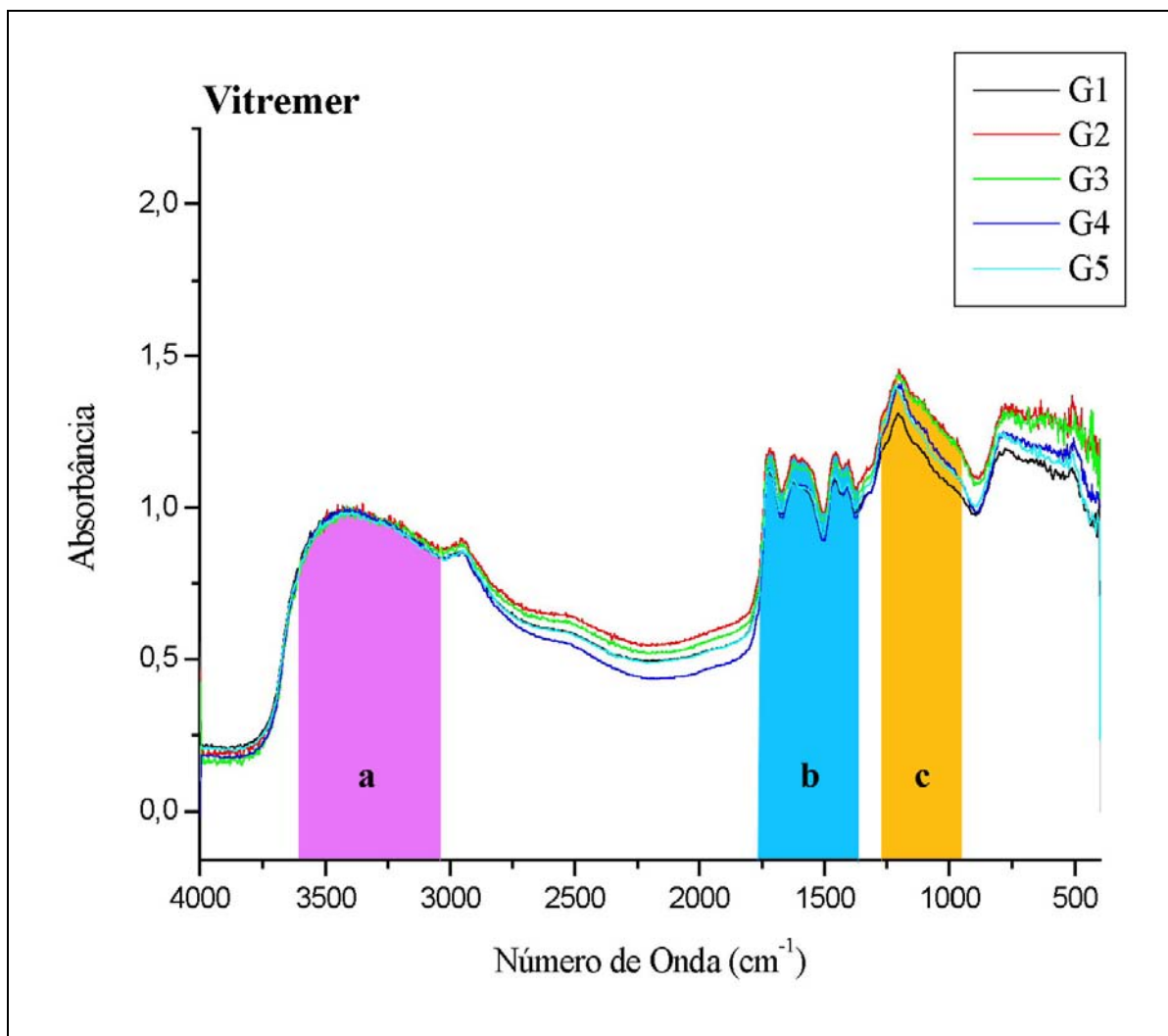


Gráfico 7 – Atribuições das principais bandas dos espectros normalizados do material Vitremer. a) A banda larga centrada em 3444 cm^{-1} corresponde a deformações axiais dos grupos O-H da água, do monômero HEMA e do poliácido não neutralizado. b) Em 1727 cm^{-1} temos deformações axiais C=O do grupo éster proveniente do monômero HEMA, em 1710 cm^{-1} deformações axiais C=O dos poliácidos não neutralizados. A região entre 1573 cm^{-1} e 1631 cm^{-1} corresponde à superposição de diversas bandas: deformações O-H da água, deformações axiais assimétricas do grupo carboxilato, proveniente do sal de alumínio, e deformações axiais C=C do monômero residual. A região entre 1419 cm^{-1} e

1457cm^{-1} corresponde à superposição de várias bandas: deformações axiais simétricas do grupo carboxilato, proveniente do sal de alumínio, deformações angulares C-O-H proveniente dos poliácidos não neutralizados e deformações C-H do esqueleto orgânico. c) Banda muito larga, centrada em 1207cm^{-1} e com ombros em 1334cm^{-1} , 1276cm^{-1} , 1122cm^{-1} e 1045cm^{-1} é o resultado da superposição de várias bandas: deformações axiais C - O de éster (HEMA) e poliácido (copolímero ácido acrílico/ácido itacônico) e deformações C-H do esqueleto orgânico. O ombro em 1045cm^{-1} pode ser atribuído às deformações axiais Si-O proveniente da sílica gel formada na reação ácido-base com a fração inorgânica.

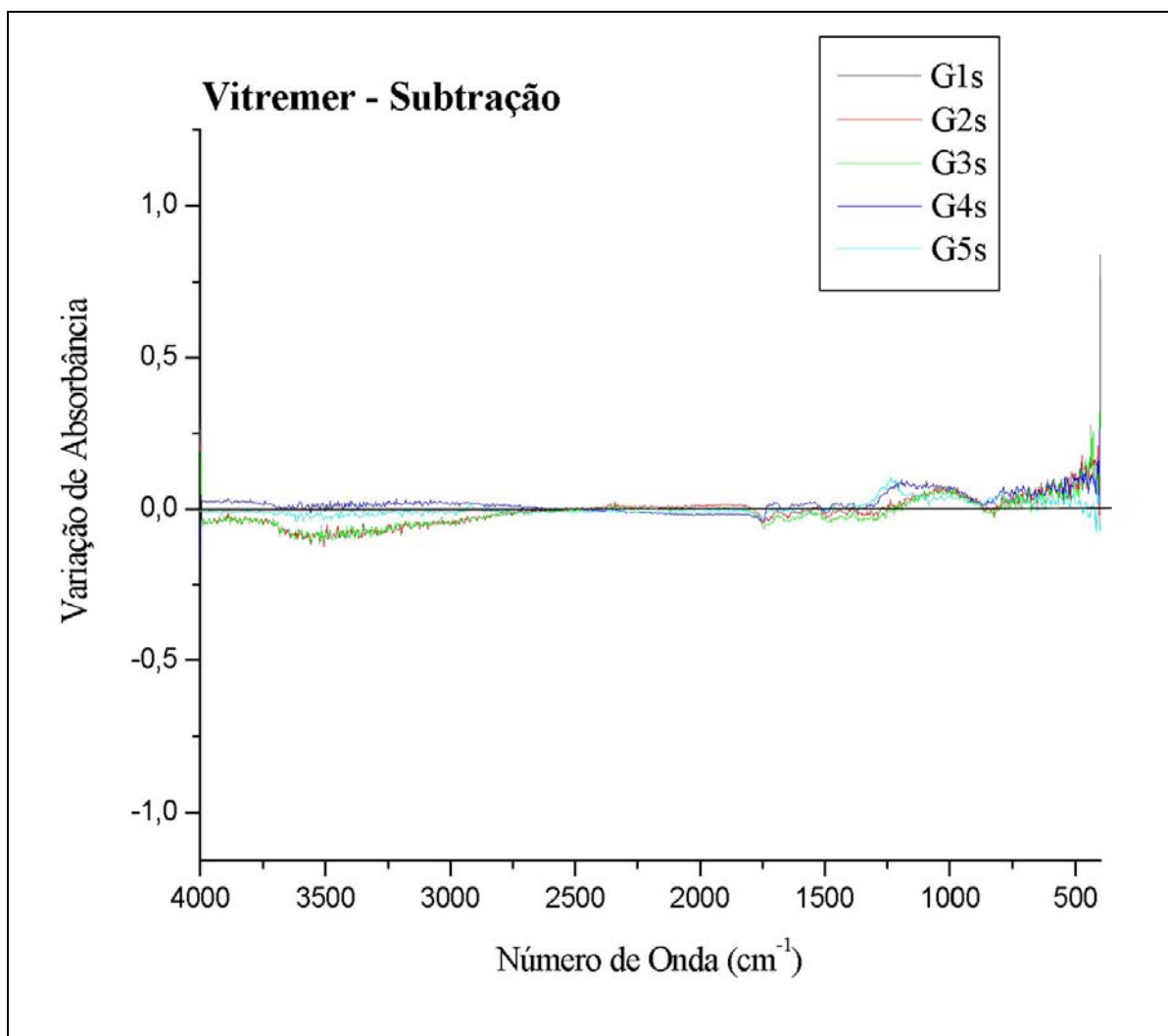


Gráfico 8 – Resultado da subtração dos espectros do material Vitremer. Tendo como referência o espectro G1s podemos observar: acima de G1s a formação de grupos funcionais; e abaixo o consumo de grupos funcionais.

No gráfico 8, correspondente ao material Vitremer, podemos observar que a radiação não causou alterações tão expressivas neste material como as alterações observadas nos materiais Filtek - A110 e SureFil. Porém pôde-se observar também alterações tanto nas frações orgânicas, que vão até 1000cm^{-1} , como na região menor que 1000 cm^{-1} , que corresponde às frações inorgânicas do material. Podemos observar alterações discretas nas

bandas em 3444 cm^{-1} , que corresponde a deformações axiais O-H e em 1207 cm^{-1} , com ombros em 1334 cm^{-1} , 1276 cm^{-1} , 1122 cm^{-1} e 1045 cm^{-1} , correspondentes às deformações axiais C-O.

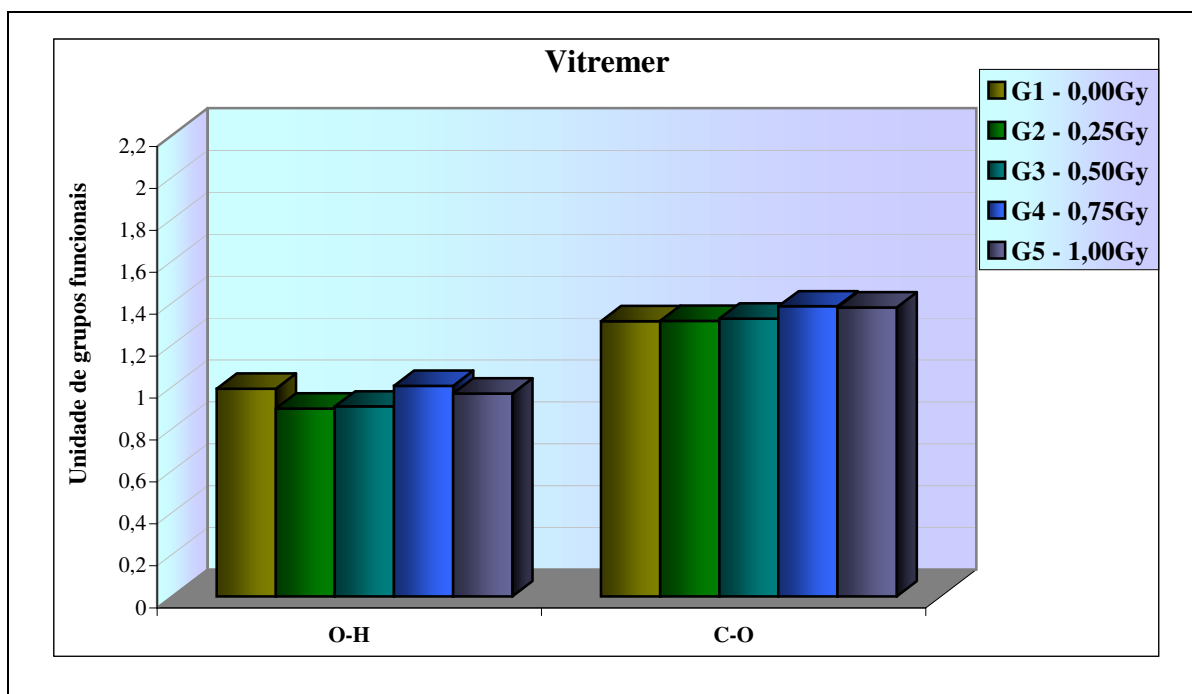


Gráfico 9 – Grupos funcionais, do material Vitremer, que sofreram as maiores alterações após irradiação, quando comparados com o G1 (grupo controle).

No gráfico 9, podemos observar uma flutuação de quantidade de cada grupo funcional nas diferentes doses de radiação quando comparado com o controle, sem que essa flutuação tenha uma relação linear de formação ou consumo destes grupos funcionais com aumento da dose de radiação. Compararmos entre a mesma dose de radiação nos diferentes grupos funcionais que não há correlação quanto à formação ou o consumo de grupos funcionais.

5.4. – DUCERAM LFC

Para a identificação dos grupos funcionais presentes no material Duceram LFC foi gerado o gráfico 10 onde são apresentados os 5 espectros, G1, G2, G3, G4 e G5. Observam-se espectros bem definidos, com adequada relação sinal-ruído. Para avaliar as alterações ocorridas nos grupos funcionais do material Duceram LFC foi gerado o gráfico 11, dos espectros subtraídos G1s, G2s, G3s, G4s e G5s, onde foi possível identificar a região de número de onda que os grupos irradiados apresentaram alterações com relação ao controle. Definido o número de onda de cada grupo irradiado procedeu-se a identificação do grupo funcional retornando esse valor de número de onda ao gráfico 10 onde foram identificados os grupos funcionais alterados e representados no gráfico 10 pelas regiões demarcadas pelas letras a, b, c, d. O gráfico 12 mostra a quantificação desses grupos funcionais específicos nos quais foram detectadas alterações.

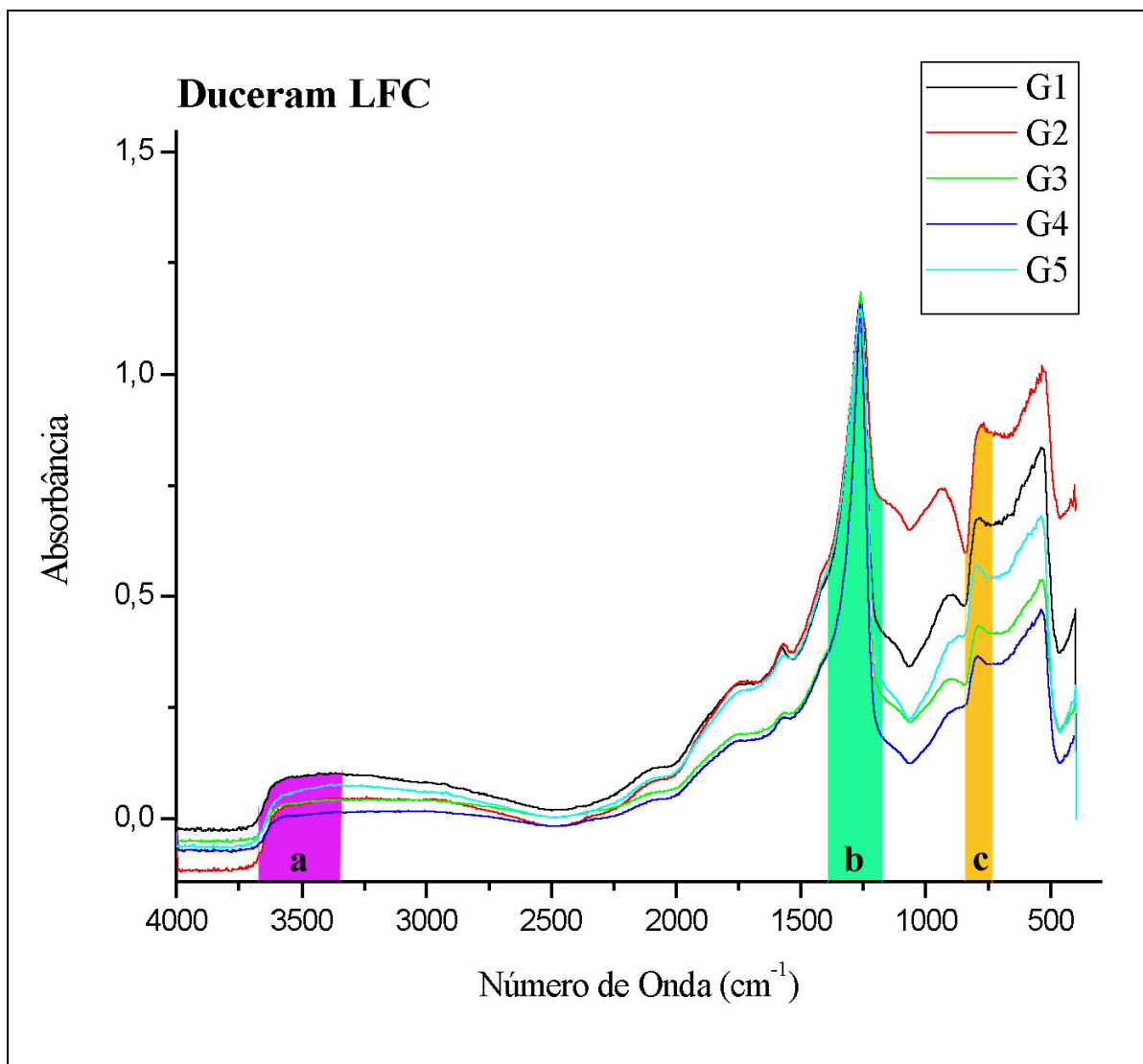


Gráfico 10 – Atribuições das principais bandas dos espectros normalizados do material Duceram. Em 1260 cm^{-1} temos deformações axiais Si-O-Si e Si-O-Al que estão deslocadas para um valor de número de onda mais alto já que sua ocorrência é relatada na região de 995 cm^{-1} a 1145 cm^{-1} . A banda em 798 cm^{-1} pode ser atribuída às deformações angulares Si-O-Si e Si-O-Al. A banda não resolvida em 3656 cm^{-1} pode ser atribuída às deformações axiais O-H de moléculas de água, não ligadas entre si por pontes de hidrogênio, na matriz vítrea da cerâmica.

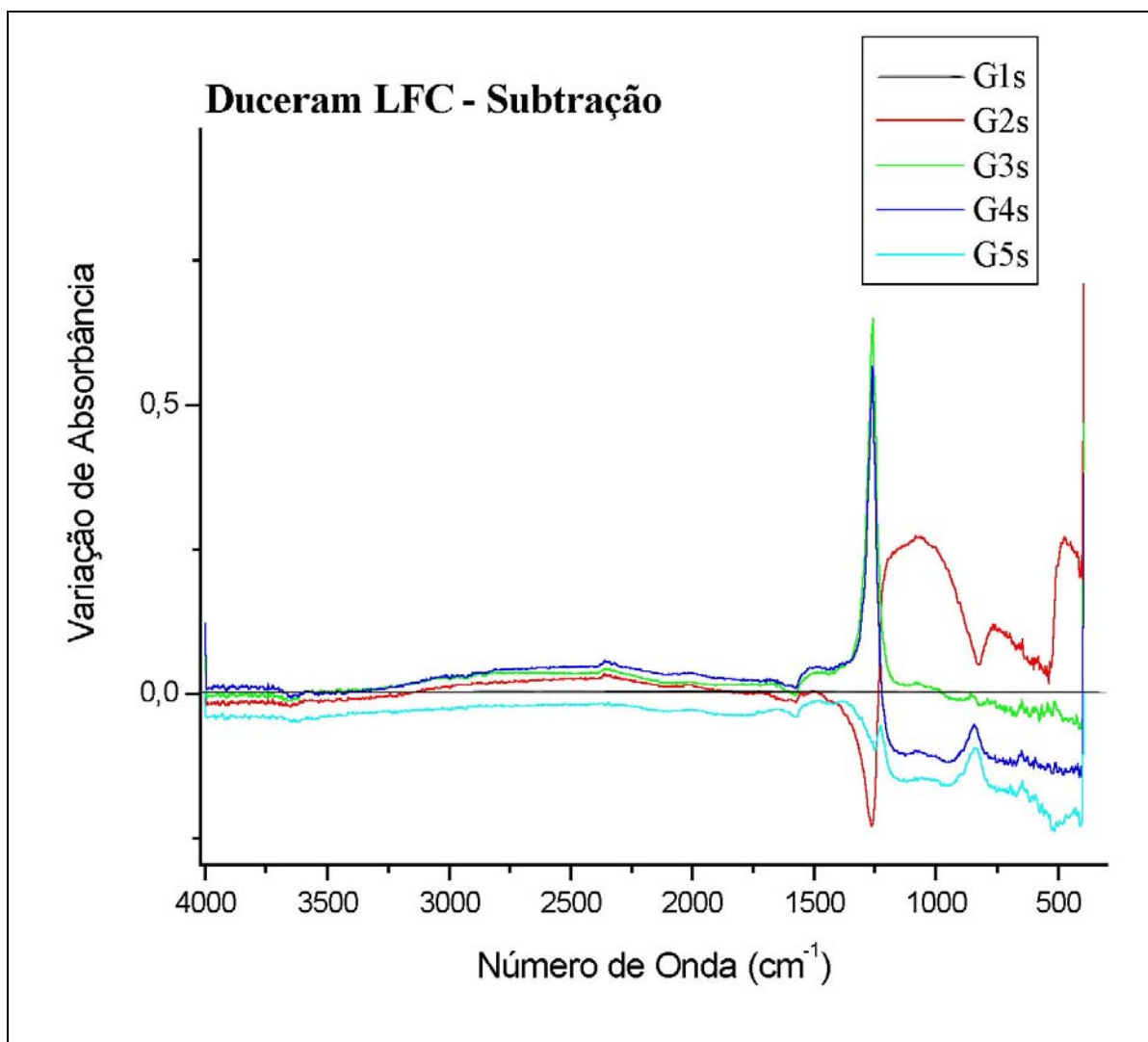


Gráfico 11 – Resultado da subtração dos espectros do material Duceram LFC. Tendo como referência o espectro G1s podemos observar: acima de G1s a formação de grupos funcionais; e abaixo o consumo de grupos funcionais.

No gráfico 11, correspondente ao material Duceram LFC, podemos observar que as principais alterações aconteceram na região de número de onda menor que 1500cm^{-1} , porém ao contrário dos materiais anteriores, este é um material puramente inorgânico. Observamos alterações expressivas nas regiões em 1260 cm^{-1} , que corresponde a deformações axiais Si-O-Si e Si-O-Al. Em 798 cm^{-1} , correspondente a deformações

angulares Si-O-Si e Si-O-Al. E pequenas alterações em 3656 cm^{-1} , que corresponde a deformações axiais O-H de moléculas de água.

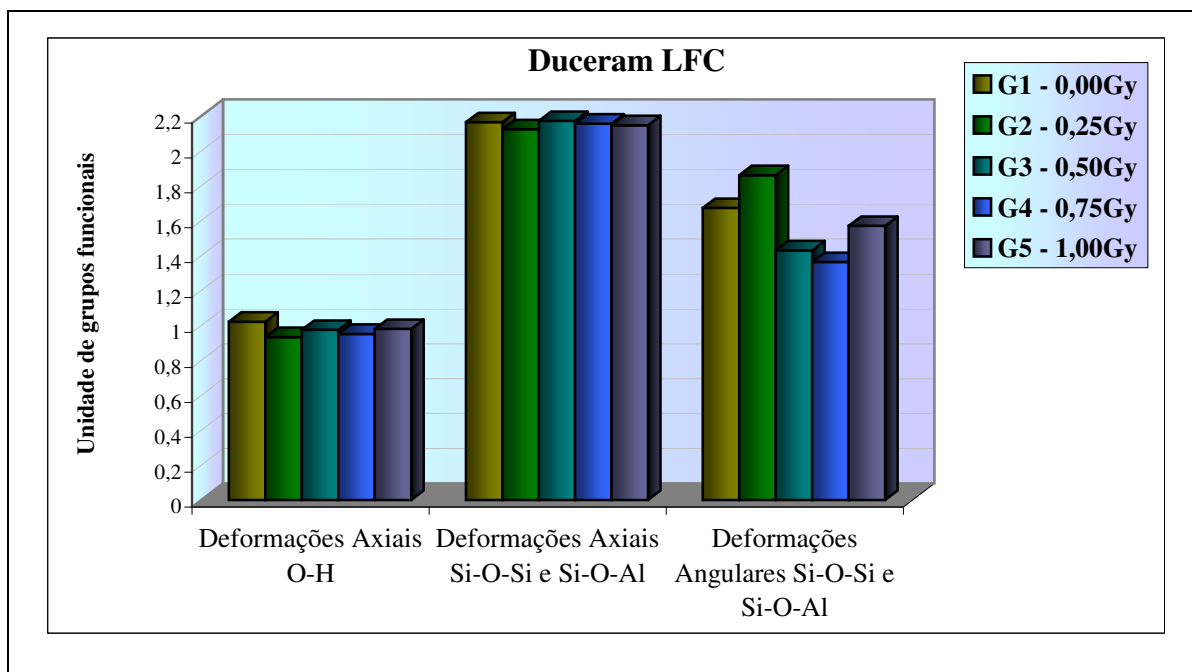


Gráfico 12 – Grupos funcionais, do material Duceram LFC, que sofreram as maiores alterações após irradiação, quando comparados com o G1 (grupo controle).

No gráfico 12, podemos observar uma flutuação de quantidade de cada grupo funcional nas diferentes doses de radiação quando comparado com o controle, sem que essa flutuação tenha uma relação linear de formação ou consumo destes grupos funcionais com aumento da dose de radiação. Compararmos entre a mesma dose de radiação nos diferentes grupos funcionais que não há correlação quanto à formação ou o consumo de grupos funcionais.

5.5. – COMPARAÇÃO ENTRE OS MATERIAIS FILTEK-A110, SUREFIL E VITREMER

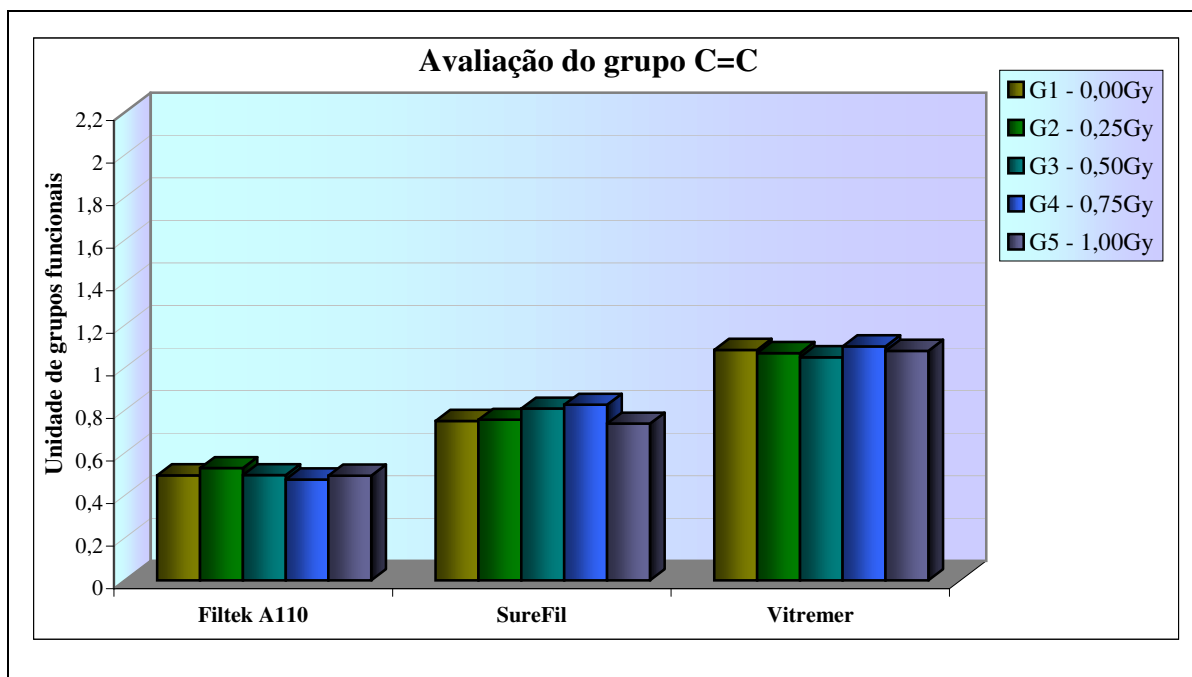


Gráfico 13 – Relação de monômeros residuais, nas diferentes doses, entre os materiais Filtek - A110, SureFil e Vitremer.

No gráfico 13 foram avaliadas as relações de monômeros residuais, que correspondem às ligações C=C, relativas às bandas nas regiões próximas ao comprimento de onda de 1600cm^{-1} , entre os materiais Filtek – A110, SureFil e Vitremer. Observa-se que embora a quantidade do grupo funcional C=C seja desigual, à flutuação entre as doses quando comparadas individualmente com o controle, em cada material, são próximas. Porém, a flutuação dos valores dos monômeros residuais observados, em cada material, não foi linear com o aumento da dose de radiação ionizante. Também, entre os materiais, não houve correlação em uma mesma dose quanto ao consumo ou formação deste grupo funcional. Cada dose de radiação promoveu um efeito distinto, quanto ao consumo ou formação de monômeros residuais, em cada material estudado.

6. DISCUSSÃO

A radiação X, que é utilizada nas várias práticas médicas e odontológicas, é capaz de interagir com as restaurações dentárias e, assim, as restaurações passam a estar sujeitas a esse tipo de radiação. Porém, a população é exposta aos raios-X de maneira distinta, com diferentes doses e energias, e uma restauração dentária pode receber uma dose de radiação que varia de indivíduo para indivíduo. Neste trabalho foram utilizadas doses de radiação consideradas baixas para os tratamentos de radioterapia e altas para o radiodiagnóstico que podem, porém, ser facilmente atingidas na prática clínica, já que o efeito provocado pela dose é cumulativo. Em outros trabalhos (Kimura 1980a, 1980b, 1981a, 1981b, 1982; Von Fraunhofer *et al.* 1989, Curtis *et al.* 1991, Haque 2001) é avaliada a ação da radiação nos materiais odontológicos em dosagens empregadas na radioterapia e na radio-esterilização, doses que dificilmente poderiam ser alcançadas clinicamente. Contudo, o tipo de interação promovida pela radiação em todos os materiais não depende apenas da dose de radiação, mas também, do seu comprimento de onda, ou seja, de sua energia.

Os raios X e gama, que se situam no fim do espectro eletromagnético, são caracterizados pela alta energia dos fótons e por possuir feixe de radiação com pequeno comprimento de onda e alta frequência. Esse tipo de radiação causa ionização em materiais biológicos e não biológicos e ainda promove quebra de ligações e mudanças químicas irreversíveis. A radiação pode interagir tanto com os elétrons como com o núcleo dos átomos do material irradiado, o que irá definir o tipo de interação possível são a energia do feixe e o número atômico do material. Em materiais como o amálgama, a radiação ionizante promove um aumento da dose de radiação nas imediações desses materiais, pela liberação de radiação secundária que é promovida pelo próprio material. Essa radiação secundária é característica a cada material de acordo com seu número atômico. Em materiais à base de polímeros, a dose não aumenta e sim diminui, pois os materiais resinosos promovem a absorção da radiação com diminuição da radiação espalhada.

As cerâmicas dentárias quando irradiadas tem a capacidade de formar íons em sua matriz vítrea, respondendo assim ao estímulo da radiação (Mauricio *et al.* 1984); contudo, esse material restaurador apresentou-se altamente instáveis, não sendo capazes de manter os íons aprisionados na sua matriz vítrea quando sofriam influências do meio externo. A formação de íons também foi observada (Langel & Louro 1986) em resina dental quando irradiada com radiação ionizante. Porém, neste caso, os íons permanecem estáveis na matriz da resina por longo período de tempo, mesmo sofrendo influências do meio externo. Em baixas doses de radiação a formação de íons na matriz resinosa não foi linear (Langel & Louro 1986), fato que podemos correlacionar com nosso trabalho no qual também não observamos relação linear com relação à formação ou consumo de grupos funcionais. A formação de íons ocorre devido à propriedade das radiações de alta-energia produzirem excitação e ionização no material irradiado.

Os radicais livres gerados nos materiais resinosos podem induzir reações químicas como reagentes químicos precursores e, assim, os íons, os radicais livres e as moléculas em estado excitado, interagem entre si para promover estabilização do material. Essas interações causam alterações na estrutura química do composto, que podem ou não modificar suas propriedades físicas e mecânicas. Foi observado por Burnay, 1979, 1981, e Baccaro *et al.*, 1998, que a estrutura química do composto é que irá determinar sua radiosensibilidade. A adição de grupos aromáticos na matriz polimérica causava um aumento da radioresistência de resinas epóxi pelo aumento da reticulação do composto, tornando o material mais estável, diminuindo, assim, o processo de degradação (Baccaro *et al.* 1998).

A absorção da radiação ionizante pelos materiais resinosos ocorre de maneira aleatória, ao contrário do que ocorre com a radiação ultravioleta e luz visível, que são absorvidas em sítios específicos, de comprimento de onda de aproximadamente 470nm. As radiações ionizantes possuem comprimento de onda que variam de 0,01 a 0,05nm e, portanto, têm maior poder de penetração que a luz visível. Nos nossos resultados não observamos em nenhuma banda, dos espectros dos materiais analisados, uma resposta uniforme do material com relação ao aumento da dose de radiação, o que pode sugerir que

a radiação empregada neste trabalho interagiu de maneira aleatória com o material restaurador nas estruturas mais radiosensíveis. Da mesma forma que foi observado nos materiais com base polimérica, a cerâmica dentária, que não possui sítios específicos de absorção de radiação, também apresentou alterações com resposta não linear com aumento da dose de radiação.

A radiação ionizante provocou alterações nas estruturas desses materiais restauradores, que podem ser observadas pela variação da intensidade dos picos nos determinados comprimentos de onda quando comparados com o espectro controle. Nos materiais com base polimérica, Filtek A110, SureFil e Vitremer, foram observados dois fenômenos distintos mas concomitantes: o consumo dos monômeros residuais e a formação de novas espécies possuidoras de grupos reativos, como radicais ou ligações insaturadas. Esses grupos reativos, iguais ou não aos monômeros iniciais, podem provocar um aumento da reticulação do material polimérico. A reticulação pode promover algumas alterações benéficas ao material, como o aumento de sua resistência mecânica pelo aumento da microdureza dos materiais. Foi demonstrado em alguns trabalhos (Kimura 1980a, 1980b, 1981a, 1982b, 1982, Von Fraunhofer *et al.* 1989, Curtis *et al.* 1991, Haque *et al.* 2001) que as propriedades físicas e mecânicas de materiais odontológicos resinosos sofriam alterações quando esses materiais eram submetidos à radiação ionizante. Foi observado por Von Fraunhofer *et al.*, em 1989, em testes mecânicos de resinas dentárias quimicamente-polymerizadas e fotopolimerizadas, um aumento linear da dureza com o aumento da dose de radiação gama. O fato do aumento da dureza foi correlacionado com a capacidade da radiação ionizante promover uma reativação e reorganização de entidades com pequeno peso molecular aprisionadas na matriz resinosa. Portanto, foi correlacionado o fato da radiação ionizante promover um aumento do grau de conversão.

O grau de conversão pode ser obtido pela relação simples de monômeros residuais antes e após de um dado evento, como o caso da polimerização inicial, ou ainda, como neste caso, de uma polimerização continuada induzida pela radiação. Todos os métodos de foto ativação não promovem completa polimerização do composto resinoso, permanecendo uma quantidade de monômeros residuais não reticulados. O consumo desses

monômeros residuais pode ser observado por espectrometria de infravermelho pela diminuição das bandas nas regiões próximas ao comprimento de onda de 1600cm^{-1} , que correspondem às ligações C=C, pois a quebra da dupla ligação indica que houve uma nova reticulação do material com consumo de monômeros residuais. E, assim, pode-se dizer que o aumento da dureza está diretamente correlacionado com o consumo dos monômeros residuais. Esse consumo linear dos monômeros residuais com o aumento da dose de radiação não foi observado em nosso trabalho, pois, com o aumento da dose de radiação, não pudemos observar uma diminuição linear das bandas dos monômeros residuais. Foi observada uma flutuação na intensidade dessas bandas, nos vários picos, sem relação direta com o aumento da dose, o que corrobora com os resultados dos trabalhos de Langel & Louro, em 1986, que também não observaram linearidade na formação de íons em doses abaixo de 10kR, ou seja, 87Gy. Esse fato pode ser explicado de duas maneiras: a primeira é correlacionada com a porção orgânica do composto, enquanto que a segunda é correlacionada com a porção inorgânica.

Quando se avalia a ação da radiação na porção orgânica podemos propor que o processo de reticulação reduz a mobilidade das moléculas envolvidas, impedindo que grupos potencialmente reativos sejam utilizados. A radiação promove o aparecimento de novas espécies reativas, além dos monômeros residuais presentes no composto, porém não são completamente consumidos devido à imobilização das cadeias ou barreiras espaciais. Por esse motivo, não são observadas diminuições sequenciais de intensidade nas bandas, atribuídas aos monômeros residuais, com o aumento da dose de radiação, o que sugere que as reações ocorrem de maneira aleatória, não linear, e assim o aumento da dose de radiação não resultará em um completo esgotamento dos monômeros residuais. As grandes cadeias orgânicas de monômeros como bis-GMA, TEGDMA e Bis-GMA modificado com uretano, presentes no Filtek A110 e SureFil, possuem diversos pontos susceptíveis aos efeitos da radiação, e têm maior mobilidade para o consumo dos grupos reativos formados. Porém, com o aumento da reticulação, mesmo esses grupos terão uma menor mobilidade e as reações passam a ser dificultadas. Comparativamente, o material Vitremer apresenta alterações mais discretas que os observados nas resinas estudadas como efeito da radiação.

Pela sua própria característica, os ionômeros de vidro puros, ou modificados por resina, são materiais quimicamente mais reticulados que os compósitos, e neles as possibilidades de reação de novas espécies formadas são mais reduzidas, razão da presença de grupos-COOH livres nas matrizes poliméricas dos ionômeros de vidro, modificados ou não com resinas. Esse fato pode ser observado nos ionômeros de vidro nos quais os grupos ácidos reativos não possuem suficiente mobilidade ou apresentam impedimentos de ordem espacial, capazes de impedir que a reação ocorra até seu total consumo.

Porém, quando se avalia a ação da radiação na porção inorgânica, podemos propor que a radiação ionizante terá ação não só na fração orgânica, mas também na fração inorgânica. Foi relatado nos trabalhos de Kamel & Neri, em 1979, e de Hsiue & Chang, em 1993, que, de alguma forma, a radiação promove alterações em partículas inorgânicas. Foi verificado por testes espectrométricos que a radiação promove alterações na superfície da carga inorgânica que tinha recebido tratamento com radiação. Em nosso trabalho, também pudemos observar alterações significativas no padrão dos espectros em frações inorgânicas dos materiais à base de resina estudados, que correspondem às bandas com comprimentos de onda inferiores a 1000cm^{-1} , as quais também não apresentaram comportamento linear com o aumento da dose de radiação. Quanto à cerâmica dentária, que se trata de um composto inorgânico, observamos alterações nos espectros dos grupos irradiados com relação ao grupo controle sugerindo mudanças no plano químico e/ou espacial dos átomos. A correlação destes achados com os trabalhos de Von Fraunhofer *et al.*, 1989 e Curtis *et al.*, 1991, que observaram, por meio de testes mecânicos, um aumento da dureza linear com o aumento da dose de radiação enquanto a resistência à abrasão permaneceu inalterada, respectivamente, pode explicar os resultados encontrados. Isso indica que a ação da radiação será tanto na porção orgânica como na porção inorgânica dos compostos. Com as alterações promovidas pela radiação, a porção inorgânica pode colaborar com o aumento de dureza dos materiais, pois, a porção orgânica, devido à incapacidade de promover uma reorganização em todo o polímero para concluir o processo de reticulação da matriz, não sofre alterações tão significantes que podem indicar uma maior resistência à abrasão.

7. CONCLUSÃO

De acordo com a metodologia empregada e os resultados obtidos é possível concluir que:

- 1- A radiação ionizante interagiu com todos os materiais odontológicos estudados apresentando respostas diferentes em cada dosagem de radiação aplicada. Não foi observado nenhum padrão de modificação linear determinado pelo aumento da dose de radiação.
- 2- Vários grupos funcionais se apresentaram susceptíveis à radiação, porém, as alterações ocorreram em bandas específicas, tanto na fração orgânica como na fração inorgânica dos compostos. Ocorreram alterações na estrutura química de todos materiais irradiados que apresentaram flutuações quantitativas dos grupos funcionais mais radiosensíveis quando comparados com o controle.

REFERÊNCIAS*

Baccaro S, Bianchilli B, Casadio C, Rinaldi G. Radiation induced effects on particulate composites from epoxy resin and fly-ash. *Radiat Phys Chem.* 1998; 52(1/6): 187-191.

Burnay SG. Radiation-induced changes in the structure of an epoxy resin. *Radiat Phys Chem.* 1980; 16: 389-397.

Burnay SG. Radiation-induced changes in the structure of an epoxy resin - II. *Radiat Phys Chem.* 1982; 19: 93-99.

Curtis PM Jr, Farman AG, von Fraunhofer JA. Effects of gamma radiation on the in vitro wear of composite restorative materials. *J Dent.* 1991;19(4): 241-244.

Haque S, Takinami S, Watari F, Khan MH, Nakamura M. Radiation effects of carbon ions and gamma ray on UDMA based dental resin. *Dent Mater J.* 2001; 20(4): 325-338.

Hsiue GH, Chang HL. The effects of radiation-modified silica and monomeric diluents on the properties of dental composite resins. *Angew Makromol Chem.* 1993; 3610: 63-77.

Kamel IL, Neri GA. Radiation Modified Filler for dental restorative composites. *Radiat Phys Chem.* 1979; 14: 603-611.

Kimura H. A study on the irradiation effect of ⁶⁰Co gamma ray on dental polymethylmethacrylate bonded parts (welding of dental polymethylmethacrylate). *J Osaka Univ Dent Sch.* 1980a; 20: 1-8.

Kimura H. A study on the effect of ⁶⁰Co gamma ray irradiation on the abrasion of dental polymethylmethacrylate (part 1). *J Osaka Univ Dent Sch.* 1980b; 20: 43-49.

Kimura H. A study on the effect of ⁶⁰Co gamma ray irradiation on the abrasion of dental polymethylmethacrylate (Part 2). *J Osaka Univ Dent Sch.* 1981a; 21: 25-36.

* De acordo com a norma de UNICAMP/FOP, baseado no modelo Vancouver. Abreviatura dos periódicos em conformidade com o Medline.

Kimura H. A study on the effect of ^{60}Co gamma ray irradiation on the abrasion of dental polymethylmethacrylate (Part 3). *J Osaka Univ Dent Sch.* 1981b; 21: 37-57.

Kimura H. A study on the effect of ^{60}Co gamma ray irradiation on the abrasion of dental polymethylmethacrylate (part 4). *J Osaka Univ Dent Sch.* 1982; 22: 1-15.

Langel MCM, Louro SRW. High-level dosimetry by radiation induced free radicals in dental restorative resins. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect B-Beam Interact Mater Atoms.* 1986; 16(4/5): 419-423.

Mauricio CLP, Rosa LAR, Cunha PG. Accident dosimetry using the TLD from dental restoration porcelains. *Radiat Prot Dosim.* 1985; 11(3): 185-188.

Von Fraunhofer JA, Curtis P Jr, Sharma S, Farmam AG. The effects of gamma radiation on the properties of composite restorative resins. *J Dent.* 1989; 17(4):177-183.

BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

Benson RS. Use of radiation in biomaterials science. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect B-Beam Interact Mater Atoms.* 2002; 191: 752-757.

Carlsson DJ, Chmela S. Polymers and high-energy irradiation: degradation and stability. In: Scott G, editor. *Mechanisms of polymer degradation and stabilization.* London: Elsevier Applied Science; 1990. p. 109 - 131.

Coates J. Interpretation of infrared spectra, a practical approach. In: Meyers R.A. editors. *Encyclopedia of analytical chemistry.* Disponível em: URL: <http://www.spectroscopynow.com/Spy/basehtml/spyH/1,1183,3-0-0-0-home-0-0,00.html> [2004 Mar 10]

Crisp S, Pringuer MA, Wardleworth D, Wilson AD. Reactions in glass ionomer cements. II. An infrared spectroscopic study. *J Dent Res.* 1974; 53(6): 1414-1419.

Dental ceramics. Disponível em: URL: <http://www.fleshandbones.com/readingroom/pdf/265.pdf> [2004 Mar 10].

Guerra RM, Durán I, Ortiz P. FTIR monomer conversion analysis of UDMA-based dental resins. *J Oral Rehab.* 1996; 23: 632-637.

Handke M, Mozgawa W. Model quasi-molecule Si₂O as an approach in the IR spectra description glassy and cristaline framework silicates. *J Mol Struct.* 1995; 348: 341-344.

Handke M, Mozgawa W. Vibrational Spectroscopy of the amorphous silicates. *Vib Spectrosc.* 1993; 5: 75-84.

Hansen DL. Sprouse *Collection of infrared spectra, book 1: polymers.* Paoli: Sprouse Scientific Systems; 1987.

March J. *Advanced organic chemistry; reactions, mechanisms and structure.* 2. ed. Tokyo: McGraw-Hill; 1977. p. 220, 223, 812-813, 823.

National Institute of Standards and Technology. Disponível em: URL: <http://www.webbook.nist.gov/chemistry/htm> [2004 Mar 10]

Nicholson JW, Anstice HM. The chemistry of modern dental filling materials. *J Chem Educ.* 1999; 76(11):1497-1501.

Nicholson JW, Brookman PJ, Lacy OM, Wilson AD. Fourier transform infrared spectroscopic study of the role of tartaric acid in glass-ionomer dental cements. *J Dent Res.* 1988; 67(12):1451-1454.

Pouchert CJ. *The aldrich library of FT-IR spectra.* 3. ed. Milwaukee: Aldrich Chemical Company; 1981.

Reichmanis E, Frank CW, O'Donnell JH, editors. *Irradiation of polymeric materials, process, mechanisms and applications.* Washington: American Chemical Society; 1993.

Schnabel W. *Polymer degradation - principles and practical applications.* München: Hanser International; 1981. p. 95-153.

Sheu TS, Ou CJ, Hon LY, Chen DY. Hydrated Behaviors and Mechanical Properties of Silicate-Containing Dental Glass Ceramics. *Proc Natl Sci Counc ROA.* 2000; 24(A): 301-305.

Silverstein RM, Bassler GC, Morrill TC. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos.* 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan; 1994.

Skoog DA, Holler FJ, Nieman TA. *Princípios de análise instrumental. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos.* 5. ed. Porto Alegre: Bookman; 2002.

Wilson AD. The Chemistry of Dental Cements. *Chem Soc Rev.* 1978; 7: 265-296.

Young AM, Rafeeka SA, Howlett JA. FTIR Investigation of monomer polymerization and polyacid neutralization kinetics and mechanisms in various aesthetic dental restorative materials. *Biomaterials.* 2004; 25: 823-833.

Zaykin YA, Potanin AS, Koztaeva UP. Kinetics of radiation-induced structural alterations in electron-irradiated polymer-based composites. *Radiat Phys Chem.* 2003; 67: 431-435.