



UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE PIRACICABA**



CURSO DE GRADUAÇÃO EM ODONTOLOGIA

Monografia de Final de Curso

Aluno: Fernando Fister Nunes

Orientador: Mário Alexandre Coelho Sinhoreti

Ano de Conclusão do Curso: 2008

TCC 441

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE PIRACICABA
BIBLIOTECA**



Fernando Fister Nunes

**AVALIAÇÃO DA DUREZA KNOOP E DA DENSIDADE DE LIGAÇÕES CRUZADAS
DE COMPÓSITOS ODONTOLÓGICOS COMERCIAIS E EXPERIMENTAIS.**

**Monografia apresentada ao Curso de Odontologia
da Faculdade de Odontologia de Piracicaba –
UNICAMP, para obtenção do diploma de Cirurgião-
Dentista.**

Orientador: Mário Alexandre Coelho Sinhoreti

Piracicaba – 2008

Unidade FOP/UNICAMP
N. Chamada
.....
Vol. Ex.
Tombo BC/

C.T. 787466

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE PIRACICABA
Bibliotecária: Marilene Girello – CRB-8ª / 6159

N922a Nunes, Fernando Fister.
Avaliação da dureza Knoop e da densidade de ligações cruzadas de compósitos odontológicos comerciais e experimentais. / Fernando Fister Nunes. -- Piracicaba, SP: [s.n.], 2008.
27f.

Orientador: Mário Alexandre Coelho Sinhoreti.
Monografia (Graduação) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Odontologia de Piracicaba.

1. Resinas dentárias. 2. Polimerização. I. Sinhoreti, Mário Alexandre Coelho. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Odontologia de Piracicaba. III. Título.
(mg/fop)

Dedico este trabalho aos meus pais e irmãos

Agradecimentos

Ao orientador Prof. Dr. Mário Alexandre Coelho Sinhoreti pela ajuda e comprometimento com o trabalho.

Ao co-orientador William Cunha Brandt pela colaboração e apoio durante árduo trabalho.

A todos aqueles que de alguma forma ajudaram para que o trabalho fosse concretizado.

Aos meus amigos pelos momentos de descontração e amizade vividos nesses 4 anos de vida acadêmica.

Sumário

	Pag.
Lista de ilustrações.....	1
Lista de abreviaturas e siglas.....	2
Resumo.....	3
Introdução.....	4
Proposição.....	7
Materiais e métodos.....	7
Resultados.....	13
Discussão.....	16
Conclusão.....	17
Referências Bibliográficas.....	18

Lista de ilustrações

	Pág.
Tabela 1.....	6
Figura 1.....	10
Figura 2.....	11
Tabela 2.....	12
Tabela 3.....	13
Tabela 4.....	14

Lista de abreviaturas e siglas

DK = Dureza de knoop

CQ = canforoquinona

PPD = 1-Fenil-1,2-Propadiona

DLC = Densidade de ligações cruzadas

LED = Luz emitida pos diódos

FL = Fonte de luz

et al. = e outros (abreviatura de “et lii”)

Resumo

O estudo verificou a influência da fonte de luz (FL) e do sistema fotoiniciador na dureza Knoop (DK) e na densidade de ligações cruzadas (DLC) gerada pelas fontes halógena e LED, quando utilizadas com compósitos comerciais e experimentais. Foram usados os compósitos comerciais Opallis-FGM (OP) e MasterFill-Biodinâmica (MF) e os compósitos experimentais que continham uma mistura de BisGMA, TEGDMA, 65% em peso de partículas de carga silanizadas e os sistemas fotoiniciadores CQ (Canforoquinona), PPD (1-Fenil-1,2-Propanodiona) ou CQ/PPD. Foram usadas as FLs XL2500 (3M/ESPE), UltraBlueIS (DMC) e UltraLume 5 (Ultradent), todas com 35J de dose de energia. As amostras foram confeccionadas em matriz metálica e a DK inicial (DK1) foi aferida após 24 horas de armazenagem (37°C, seco). Após 24 horas de armazenagem em etanol 100%, a DK foi aferida novamente (DK2) para avaliação indireta da DLC. Os dados DK1 e DK2 (KHN) foram submetidos à análise de variância e ao teste de Tukey (5%). Os compósitos MF (48,9), OP (45,1), CQ (27,8), CQ/PPD (26,4) e PPD (18,7) apresentaram resultados decrescentes de DK1, sendo que a DK1 de CQ não mostrou diferença estatística de CQ/PPD. As FLs não tiveram diferenças estatísticas de DK1 dentro do mesmo compósito. PPD (22,7) e a combinação CQ/PPD (25) obtiveram a maior DLC não diferindo entre si, seguidos por CQ (33,7) e OP (34,2), enquanto o compósito MF (48,4) foi o mais linear. Entre as FLs, XL2500 e UltraBlueIS produziram polímeros mais lineares e o UltraLume5, com maior DLC.

O sistema fotoiniciador pode interferir nas propriedades mecânicas dos compósitos.

INTRODUÇÃO

Os compósitos fotoativados foram introduzidos no mercado na década de 70. No entanto, os primeiros produtos eram fotoativados por luz ultravioleta, a qual oferecia riscos à visão, tanto do operador quanto do paciente e proporcionavam propriedades físicas e mecânicas insatisfatórias ao compósito (Blankenau *et al.*, 1983; Cook, 1986). Como consequência, versões posteriores passaram a ser fotoativadas por luz visível (Ruyter & Øysæd, 1982). Para o uso destas fontes, foi necessário o desenvolvimento de compósitos restauradores apropriados, os quais passaram a conter fotoiniciadores sensíveis à luz visível.

Os aparelhos mais tradicionais que emitem luz visível são compostos de lâmpadas de quartzo-tungstênio-halogênio (também conhecidas como lâmpadas halógenas). Estas lâmpadas consistem de um filamento de tungstênio conectado a eletrodos, o qual, permitindo o fluxo da eletricidade, gera luz e calor (Rueggeberg, 1999). As lâmpadas de quartzo-tungstênio-halogênio emitem luz branca que, ao passar por filtros específicos, tem selecionado determinadas regiões do espectro eletromagnético. Desta forma, apenas a região azul do espectro é selecionada para a fotoativação do compósito odontológico (Burguess *et al.*, 2002), tendo em vista ser esta a região de absorção da canforoquinona.

Relativamente novos no mercado odontológico, os aparelhos de fotoativação que utilizam luz emitida por diodos (LEDs) foram introduzidos para fotoativação de compósitos restauradores (Stahl *et al.*, 2000). Os LEDs são constituídos de materiais semicondutores que determinam o tipo de luz emitida (Burguess *et al.*, 2002). Cada material semicondutor apresenta uma faixa de energia que determinará o espectro de emissão da luz, caracterizando a cor emitida (Kurachi *et al.*, 2001). Para fotoativação de compósitos odontológicos, os LEDs emitem luz azul. A utilização dos LEDs se justifica pelo fato destes possuírem longo tempo de vida útil (acima de 10.000 horas), pouca degradação com o passar do tempo e não necessitarem de filtros especiais

devido ao estreito espectro de comprimento de onda emitido, que coincide com o pico de absorção da canforoquinona – 468nm (Caughman & Rueggeberg, 2002).

Assim como as fontes de luz, os compósitos também evoluíram e, desta forma, atualmente o profissional dispõe de uma grande variedade de materiais, cada qual com sua indicação clínica. Entre estas evoluções, podemos citar a dos sistemas fotoiniciadores.

Atualmente, alguns compósitos, especialmente nas cores mais claras, utilizam sistemas fotoiniciadores ou co-iniciadores alternativos, tendo em vista o fato de a canforoquinona ser de cor amarela, o que pode vir a comprometer as propriedades estéticas do compósito (Park *et al.*, 1999; Hofmann *et al.*, 2002). No entanto, diferentemente da canforoquinona, estes fotoiniciadores são ativados por comprimentos de onda menores que 450nm (Stansbury, 2000; Hofmann *et al.*, 2002). Assim, o espectro de emissão de uma fonte de luz possui forte influência no seu desempenho de fotoativação, especialmente quando diferentes sistemas de fotoativação são comparados (Mills *et al.*, 1999; Mills *et al.*, 2002), pois muitas das propriedades exibidas por um compósito fotoativado são dependentes da relação entre a distribuição do espectro emitido pela fonte de luz e a máxima absorção pelo fotoiniciador (Pradhan *et al.*, 2002).

Neumann *et al.* (2005) avaliaram os coeficientes de extinção molar e a eficiência de absorção fotônica quando utilizados diferentes fotoiniciadores e diferentes fontes de luz. Neste trabalho, os autores também verificaram o pico de absorção dos diferentes fotoiniciadores e verificaram que, assim como a canforoquinona possui um pico de absorção no comprimento de onda de 470nm, os fotoiniciadores PPD, Lucirin TPO e BAPO Irgacure 819 possuem seus picos de absorção nos comprimentos de onda 398nm, 381nm e 370nm, respectivamente. Ou seja, no limite UV-Vis. Além disso, segundo estes autores, o estreito espectro emitido por algumas fontes de luz, como os LEDs, pode resultar numa baixa eficiência de fotoativação quando utilizados fotoiniciadores como o Lucirin TPO ou BAPO Irgacure 819 na formulação dos compósitos.

Novos no mercado, novos sistemas de LEDs emitem radiação na região abaixo de 410nm para ativar os iniciadores, ou co-iniciadores, que absorvem luz nesta região. Price *et al.* (2005) compararam a dureza Knoop de compósitos que não possuíam a canforoquinona como fotoiniciador, quando ativadas por diversas fontes de luz. Como conclusão, verificaram que apenas o UltraLume LED 5 teve a capacidade de fotoativar todos os compósitos, pois esta fonte possui um pico de 405nm de emissão de luz.

Além da correlação entre o espectro emitido pela fonte de luz e o espectro de absorção do fotoiniciador, o processo de fotoativação é dependente de outros fatores como, por exemplo, a irradiância (mW/cm^2) emitida pela fonte de luz e o tempo de exposição desta. De acordo com Emami *et al.*, (2003), é possível se obter valores de conversão similares usando diferentes combinações de irradiância em função do tempo, ou seja, o grau de conversão de compósitos fotoativados esta diretamente relacionado à densidade de energia, expressa em J/cm^2 , emitida pela fonte de luz (Myiazaki *et al.*, 1996; Sakaguchi *et al.*, 1998; Emami *et al.*, 2003). Assim, caso o compósito não receba uma quantidade suficiente de densidade de energia, o grau de conversão monomérica será baixo, resultando em possível aumento da citotoxicidade, desgaste e quebra de margens, assim como em redução da dureza e do módulo de elasticidade (Caughman *et al.*, 1991; Munksgaard *et al.*, 2000).

Apesar do conceito de que a fotoativação depende da densidade de energia aplicada, os polímeros formados por diferentes métodos de ativação podem apresentar diferentes características, mesmo que apresentem valores de grau de conversão similares (Asmussen & Peutzfeldt, 2003; Musanje & Darvell, 2003). A fotoativação realizada com baixos valores de irradiância resulta em um menor número de radicais livres gerados (Asmussen & Peutzfeldt, 2001). Este fato pode estar associado com menores densidades de ligações cruzadas, a qual é evidenciada pelo aumento da susceptibilidade à degradação (Ferracane, 1994; Ferracane & Berge, 1995). Assim a densidade de ligações cruzadas torna-se um fator importante e pode ser aferido, indiretamente, pelo teste de dureza antes e após 24 horas de imersão das amostras em solução de etanol 100% (Asmussen & Peutzfeldt, 2001; Asmussen & Peutzfeldt, 2003).

PROPOSIÇÃO

Em virtude do fato da qualidade dos compósitos fotoativados ser diretamente relacionado às características da matriz polimérica formada, este estudo teve como objetivos:

- 1- Mensurar, indiretamente (através do ensaio de dureza Knoop), o grau de conversão de compósitos comerciais e experimentais (contendo diferentes sistemas fotoiniciadores), quando diferentes fontes de luz são empregadas (mantendo a mesma densidade de energia – J/cm^2) e
- 2- Mensurar, indiretamente, a densidade de ligações cruzadas de compósitos comerciais e experimentais (contendo diferentes sistemas fotoiniciadores), quando diferentes fontes de luz são empregados (mantendo a mesma densidade de energia – J/cm^2).

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Para a realização da pesquisa foram utilizados cinco compósitos restauradores, sendo dois comercialmente disponíveis (Opallis-FGM, MasterFill-Biodinâmica), cor A3, e três compósitos experimentais.

A composição dos compósitos comerciais está representada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição dos compósitos comerciais de acordo com o fabricante.

Compósito	Fabricante	Composição
MasterFill	Biodinâmica	Matriz orgânica de BisGMA, UDMA com etileno e 79% de partículas inorgânicas variando entre 0,04 e 2,2 μm
Opallis	FGM	Matriz orgânica de BisGMA, BisEMA, TEGDMA e 79% de partículas de carga de vidro de Bário-Alumino silicato silanizados e nanopartículas de dióxido de silício variando de 0,02 a 1,1 μm

A composição dos três compósitos experimentais foi a mesma, variando-se apenas o sistema de fotoiniciação, ou seja, somente Canforoquinona/amina (CQ/Amina), somente Fenil-propanodiona/Amina (PPD/Amina) ou Canforoquinina/Fenil-propanodiona/Amina (CQ/PPD/Amina). Abaixo segue descrição mais detalhada da composição:

a. Matriz:

- Bisfenol glicidil dimetacrilato (BisGMA, Aldrich) - (50% em massa);
- Trietileno glicol dimetacrilato (TEGDMA, Aldrich) - (50% em massa).

b. Carga:

- Total de 65% em massa de partículas de carga silanizadas, sendo que:
 - 80% de partículas de BaAlSi (Bário Alumínio Silicato) com 0,5 μm de tamanho médio e;
 - 20% de partículas de SiO₂ (Sílica Coloidal) com 0,04 μm de tamanho médio.

c. Fotoiniciadores:

Os fotoiniciadores utilizados foram:

- CQ: Canforoquinona (Aldrich);
- PPD: Fenil-propanodiona (Aldrich);
- Amina Terciária: Dimetilaminametilmacrilato (Aldrich).

O sistema CQ/Amina e PPD/Amina foi utilizado no percentual, em massa, de 0,4/0,8%, respectivamente; o sistema CQ/PPD/Amina foi utilizado no percentual, em massa, de 0,2/0,2/0,8%, respectivamente.

Quanto às fontes de luz, foram utilizadas as seguintes fontes:

1. Fonte convencional baseada em lâmpada de halogênio-quartzo-tungstênio XL2500 (3M/ESPE, St Paul, MN 55144, EUA);
2. Luz emitida por diodos (LED) UltraBlue IS (D.M.C. Equipamentos LTD, São Carlos, 13562030, SP, Brasil);
3. Luz emitida por diodos (LED) UltraLume LED 5 (Ultradent Products Inc, South Jordan, Utah 84095, EUA).

Método

Caracterização das fontes de luz utilizadas: Avaliação da irradiância (mW/cm^2) e determinação dos espectros emitidos pelas fontes de luz

Os diâmetros das pontas de saída da luz foram aferidos com um paquímetro digital (Mitutoyo, Japão). Assim, foi possível determinar a área de cada ponta de saída de luz.

A potência (mW) de todas as fontes de luz foi mensurada por um medidor de potência Ophir 10A-V2-SH (Ophir Optronics, Har – Hotzvim, P.O.B. 45021, Jerusalém 91450, Israel) acoplado a um microprocessador NOVA (Ophir Optronics, Har – Hotzvim, P.O.B. 45021, Jerusalém 91450, Israel).

Com estes dados determinou-se as densidades de potência através do cálculo:

$$\text{Densidade de potência (mW/cm}^2\text{)} = \text{Potência (mW)} / \text{Área (cm}^2\text{)}$$

Assim, a densidade de energia total foi mantida constante através de diferentes tempos de exposição, onde a fonte de luz que emitiu a maior irradiância serviu como parâmetro.

As distribuições dos espectros emitidos pelas fontes de luz foram obtidas com auxílio de um espectrômetro USB 2000 (Ocean Optics, Dunedin, FL, 34698, EUA), com um corretor cossenoidal, conectado a um computador.

Os valores de irradiância (mW/cm^2) e dos espectros emitidos foram transferidos para o programa Origin 6.1 (OriginLab Corp. Northampton, MA 01060, EUA) para a obtenção, através de cálculos integrais de área, os valores de irradiância nas seguintes regiões do espectro:

1. Região entre 400-515nm: não deve ser menor do que 300 mW/cm², nem maior do que 1.000 mW/cm².
2. Região entre 190-400nm: não deve exceder 100 mW/cm².
3. Região acima de 515nm: não deve exceder 50 mW/cm².

Estes dados foram aferidos para verificar se as fontes se enquadram nas normas preconizadas pela ISO/TS:10650 e também para auxiliar na explicação dos resultados a serem encontrados.

Confecção dos corpos-de-prova

Em uma matriz metálica, que tinha uma abertura circular central (7mm de diâmetro x 2mm de profundidade), o compósito foi inserido em incremento único. Os procedimentos de fotoativação foram realizados com a ponta do aparelho fotoativador encostado no conjunto matriz / compósito seguindo os tempos de exposição determinados. Todas amostras foram confeccionadas em ambiente com temperatura controlada em 25°C, com variação de 1° C. Para cada grupo testado, foram realizadas dez amostras (n=10).

Avaliação da eficiência de fotoativação e da densidade de ligações cruzadas

A avaliação da eficiência de fotoativação foi realizada, indiretamente, através do ensaio de dureza Knoop após 24 horas de estocagem em ambiente seco e protegido de luz. Após a armazenagem, as superfícies que ficaram em contato com a ponta do aparelho fotoativador foram apenas polidas com discos de carbetto de silício granulações 1200 numa politriz automática APL-4 (Arotec Ind. Com., Cotia – SP, 06709-150, Brasil), com irrigação abundante. Após o polimento, as amostras foram submetidas ao ensaio de dureza Knoop. O ensaio foi realizado em um durômetro (HMV-2000, Shimadzu, Tokyo 101, Japão), com aplicação de uma carga de 50 g durante 15 segundos. Os valores obtidos, em micrometros, foram transformados em valores de dureza Knoop (KHN) através de um “software” do durômetro. Para cada

amostra, foram realizadas cinco endentações: uma no centro da amostra e mais quatro a 1mm da primeira, onde existia um ângulo de 90° entre estas (Figura 1).

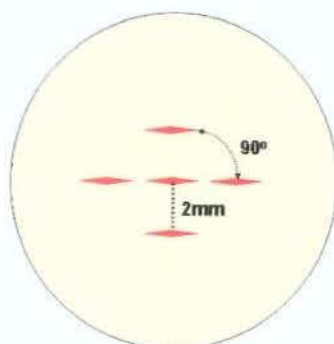


Figura 1: desenho esquemático da distribuição das endentações.

A análise indireta de densidade de ligações cruzadas foi realizada da seguinte forma. Após o ensaio de dureza, as amostras foram colocadas em recipientes contendo etanol 100% e ficaram armazenadas em ambiente com temperatura de 37°C protegido de luz. Após 24 horas, as amostras foram novamente submetidas ao ensaio de dureza Knoop, utilizando os mesmos métodos descritos para a primeira leitura de dureza. A diferença entre a dureza inicial e final foi utilizada para cálculo da densidade de ligações cruzadas.

Os valores de dureza Knoop inicial e da diferença de dureza Knoop inicial e após imersão em etanol foram submetidos à análise de variância dois fatores (compósito e fonte de luz) e as médias comparadas pelo teste de Tukey (5% de significância).

RESULTADOS

A figura 2 mostra os espectros de emissão de luz das fontes de luz utilizadas no estudo.

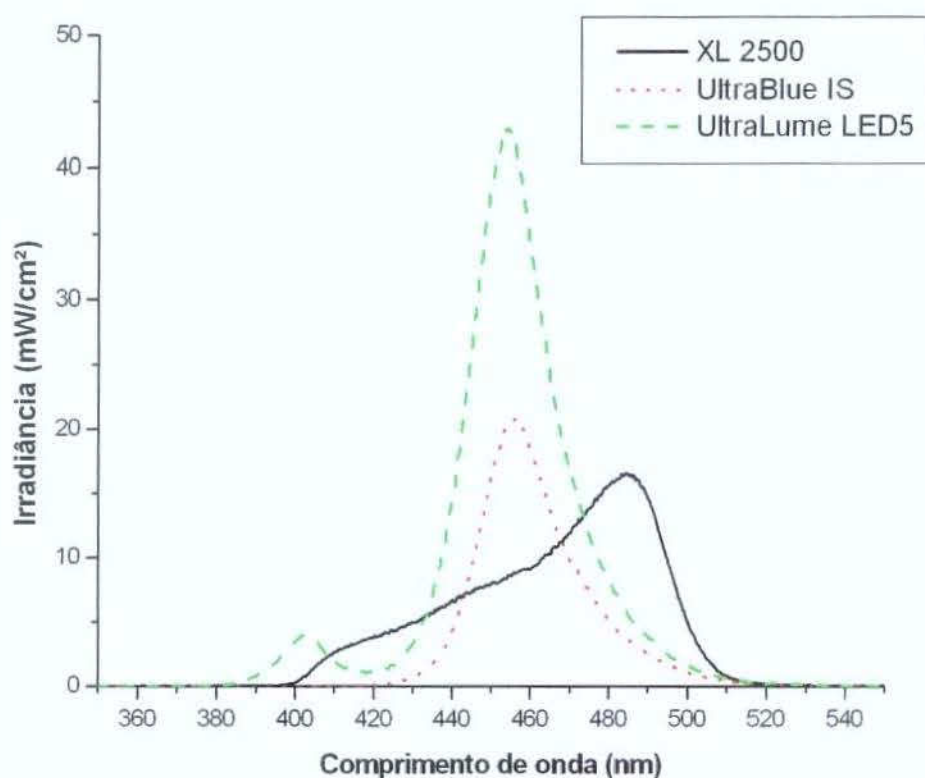


Figura 2. Espectro de emissão de luz dos aparelhos fotoativadores

De acordo com a análise das fontes de luz, foi verificado que elas diferem entre si nos valores de irradiância, onde XL 2500 apresentou irradiância de 840 mW/cm², UltraBlue IS 590 mW/cm² e UltraLume 1300 mW/cm². Nas regiões do espectro de luz pré-determinadas, as fontes de luz se enquadraram nas normas preconizadas pela

ISO/TS:10650 com exceção do UltraLume LED 5 que na região entre 400-515 emitiu 1264,4 mW/cm², enquanto o preconizado é de um mínimo de 300 mW/cm² e máximo de 1000 mW/cm².

A Tabela 2 mostra os valores de irradiância nas regiões determinadas pela ISO/TS:10650.

Tabela 2. Valores de irradiância (mW/cm²) das fontes de luz em determinadas regiões do espectro de luz.

	UltraBlue IS	UltraLume LED5	XL 2500
Entre 190-400 nm	0 mW/cm ²	27,3 mW/cm ²	1,8 mW/cm ²
Entre 400-515 nm	589 mW/cm ²	1264,4 mW/cm ²	832,7 mW/cm ²
Acima 515 nm	1 mW/cm ²	8,3 mW/cm ²	5,5 mW/cm ²
Total	600 mW/cm ²	1300 mW/cm ²	840 mW/cm ²

As Tabelas 3 e 4, respectivamente, mostram os valores médios de dureza Knoop inicial (KHN – kgf/mm²) e os valores médios em porcentagem (%) da diferença de dureza Knoop inicial e após imersão em etanol de acordo com a fórmula:

$$\frac{(\text{Dureza inicial} - \text{dureza etanol}) \times 100}{\text{Dureza inicial}} = \Delta$$

Dureza inicial

De acordo com os resultados de dureza inicial obtidos, observou-se que, em geral, os compósitos Master Fill, Opallis, CQ, CQ/PPD e PPD apresentaram resultados decrescentes de dureza, sendo que a dureza inicial de CQ não obteve diferença estatística com relação a dureza inicial de CQ/PPD. As fontes de luz utilizadas não

produziram diferenças estatísticas de dureza inicial dentro do mesmo compósito, com exceção do compósito MasterFill que obteve as maiores médias de dureza inicial quando fotoativado com a fonte de luz XL2500 quando comparado ao UltraBlue IS. Nesse caso, a fonte de luz UltraLume LED 5 produziu valores intermediários sem diferença estatística de dureza inicial.

Com relação à avaliação indireta da densidade de ligações cruzadas, verificou-se que PPD e a combinação CQ/PPD obtiveram a maior densidade de ligações cruzadas não diferindo entre si, seguidos por CQ e Opallis, enquanto os resultados indicaram que o compósito MasterFill foi o mais linear (menor densidade de ligações cruzadas). Entre as fontes de luz, XL2500 e UltraBlue IS produziram os polímeros mais lineares e o UltraLume5 os polímeros com maior densidade de ligações cruzadas.

Tabela 3. Dureza Knoop inicial (KHN – kgf/mm²).

	UltraBlue IS	UltraLume LED 5	XL 2500
MasterFill	47,4 <i>A,b</i>	49,1 <i>A,ab</i>	50,1 <i>A,a</i>
Opallis	45,7 <i>A,a</i>	44,2 <i>B,a</i>	45,4 <i>B,a</i>
CQ	28,0 <i>B,a</i>	27,3 <i>C,a</i>	28,1 <i>C,a</i>
CQ/PPD	25,4 <i>C,a</i>	26,7 <i>C,a</i>	27,2 <i>C,a</i>
PPD	18,0 <i>D,a</i>	18,2 <i>D,a</i>	19,8 <i>D,a</i>

Maiúscula: Comparação em coluna. Minúscula: Comparação em linha

Letras diferentes diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey (5% de significância).

Tabela 4. Porcentagem (%) da diferença de dureza inicial e após imersão em etanol.

	UltraBlue IS	UltraLume LED 5	XL 2500
MasterFill	49,5 A,a	46,0 A,a	49,6 A,a
Opallis	38,7 B,a	28,1 C,b	35,9 B,a
CQ	34,8 B,a	34,0 B,a	32,3 BC,a
CQ/PPD	23,9 C,b	22,2 D,b	28,9 C,a
PPD	22,2 C,a	21,9 D,a	24,0 D,a

Maiúscula: Comparação em coluna. Minúscula: Comparação em linha

Letras diferentes diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey (5% de significância).

DISCUSSÃO

Hoje no mercado odontológico, existem vários tipos de compósitos, cada qual, com seus custos e indicações. A indústria brasileira tem crescido nesse aspecto, e a cada ano lança no mercado diferentes compósitos. Pesquisas com compósitos fabricados aqui no país têm mostrado que tais produtos possuem uso clínico adequado e que suas propriedades em geral também são adequadas.

Nesse estudo, verificou-se que quando comparados aos compósitos experimentais, os comerciais obtiveram valores iniciais de dureza Knoop maiores. Isso se deve principalmente a diferença na quantidade de partículas de carga. Enquanto MasterFill e Opallis possuem aproximadamente 79% em massa de carga, os compósitos experimentais possuem 65% em massa de carga. Porém, de acordo com os resultados deste estudo, verificou-se que o tipo da matriz orgânica formada difere entre os compósitos. Enquanto MasterFill apresentou uma diminuição em sua dureza Knoop de quase 50% após a imersão em etanol, os compósitos contendo PPD

obtiveram a menor diminuição de dureza. A grande quantidade de BisGMA no MasterFill pode explicar essa diminuição. O monômero BisGMA possui maior sorção em água, além do que a falta de um agente de ligações cruzadas como o monômero TEGDMA leva a um maior efeito do etanol sobre a matriz orgânica do compósito e, conseqüentemente, a maior diminuição de dureza após imersão em etanol (Asmussen & Peutzfeldt, 2003).

Já, o compósito Opallis, ao contrário, mostrou valores de densidade de ligação cruzada comparáveis aos compósitos CQ e CQ/PPD. Isso se deve ao fato de Opallis possuir o monômero BisEMA em substituição ao BisGMA e também possui o TEGDMA na composição, um diluente que promove maior quantidade de ligações cruzadas no polímero (Asmussen & Peutzfeldt, 2003).

Dentre os compósitos experimentais, foi possível verificar a grande influência do sistema fotoiniciador nas propriedades da matriz orgânica. Mesmo a única diferença de composição sendo o fotoiniciador utilizado (CQ ou PPD), resultados distintos tanto de dureza Knoop inicial e densidade de ligações cruzadas foi verificado.

Em geral, os compósitos contendo CQ em sua composição apresentaram valores de dureza Knoop inicial maiores que os contendo apenas PPD. Isso se deve muito provavelmente pela diferença no grau de conversão desses compósitos (Rueggeberg & Craig, 1988). Emami & Soderholm (2005), estudando a velocidade da reação de polimerização desencadeada pelos fotoiniciadores CQ e PPD, verificaram que a taxa de polimerização do fotoiniciador PPD é mais lenta que a do fotoiniciador CQ. Dessa forma, talvez o tempo de fotoativação possa ter sido insuficiente para a completa polimerização do compósito contendo apenas PPD, em relação aos compósitos contendo CQ.

Brandt (2007), usando os mesmos fotoiniciadores e a mesma concentração utilizada nesse estudo, verificou que os compósitos contendo PPD alcançavam o mesmo valor de grau de conversão que os contendo CQ, usando a mesma dose de energia. Porém, a diferença encontrada no presente estudo, em comparação ao estudo de Brandt (2007), foi que a matriz orgânica utilizada era diferente. Ele utilizou uma

combinação de BisGMA, BisEMA, UDMA e TEGDMA, enquanto nesse estudo foi utilizado BisGMA e TEGDMA (50% / 50%, em massa). Devido a maior quantidade de monômeros de alto peso molecular na composição dos compósitos utilizados por Brandt (2007), o tempo de fotoativação poderia ser menor, assim beneficiando a menor velocidade do PPD na iniciação da reação de polimerização. Para a composição BisGMA e TEGDMA (50% / 50%, em massa) talvez maior tempo de fotoativação fosse necessário para produzir valores de dureza Knoop inicial comparáveis entre CQ e PPD.

Um maior tempo de fotoativação seria recomendado não somente pela diferença na velocidade de liberação de radicais livres entre os dois fotoiniciadores (CQ e PPD), mas devido também às diferenças no espectro de absorção dos fotoiniciadores e sua possível correlação com o espectro de emissão das fontes de luz utilizadas. Como a curva de absorção do fotoiniciador PPD encontra-se na região UV-Vis do espectro, tendo início na região UV e o término na região visível, próxima de 485 nm (Neumann et al., 2005), o PPD apresenta boa correlação com as fontes de luz do estudo, assim como o fotoiniciador CQ.

Apesar dos menores valores de dureza apresentados pelo compósito PPD, ele obteve maior densidade de ligações cruzadas que o compósito contendo apenas CQ. Sun & Chae (2000) encontraram resultados semelhantes, onde resinas experimentais preparadas com PPD apresentaram maior densidade de ligações cruzadas que as resinas preparadas com CQ. Segundo esses autores, isso ocorreu devido ao fato de o fotoiniciador PPD favorecer maior formação de ligações cruzadas.

As fontes de luz não produziram grandes diferenças tanto na dureza Knoop inicial quanto na densidade de ligações cruzadas dos diferentes compósitos avaliados. Apesar da utilização de fontes de luz diferentes (Luz de lâmpada halógena, e LEDs de características distintas) cada uma com sua irradiância e espectro de emissão de luz, a manutenção da dose de energia constante fez com que essas diferenças não fossem tão significantes.

Uma reação de polimerização mais lenta, provocada por uma irradiância baixa, é geralmente associada com poucos centros de crescimento polimérico, o que pode

resultar em um polímero mais linear, enquanto que uma alta irradiância geralmente leva a formação de múltiplos centros de crescimento polimérico e favorece a formação de polímeros com maior densidade de ligações cruzadas (Asmussen & Peutzfeldt, 2001). Apenas o UltraLume LED5 produziu maior densidade de ligações cruzadas que as demais fontes de luz. Isso se deve a maior irradiância do UltraLume LED5, principalmente dentro do espectro de luz com comprimento de onda entre 400 e 515 nm, comparado as demais fontes de luz (Tabela 2).

Assim, o estudo verificou que os compósitos comerciais, apesar de possuírem dureza maior que os experimentais, possuem maior degradação em etanol; assim como os compósitos experimentais contendo CQ quando comparados ao compósito PPD. Polímeros com alta densidade de ligações cruzadas podem ser vantajosos não somente do ponto de vista de certas propriedades mecânicas, mas também por serem menos susceptíveis ao amolecimento (plastificação) provocado por substâncias encontradas na alimentação ou a ataques enzimáticos (Asmussen & Peutzfeldt, 2003).

CONCLUSÃO

De acordo com os resultados e as limitações desse estudo pode-se concluir que:

- Os compósitos comerciais mostraram dureza Knoop maior que os compósitos experimentais;
- Dentre os compósitos experimentais, os que continham CQ tiveram dureza Knoop maior que os que tinham PPD;
- Os compósitos comerciais mostraram menor densidade de ligações cruzadas que os compósitos experimentais; e,
- Dentre os compósitos experimentais, os que continham PPD possuem maior densidade de ligações cruzadas do que os que tinham CQ.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of pulse-delay curing on softening of polymer structures. *Journal of Dental Research* 2001; 80: 1570-3.
2. Asmussen E, Peutzfeldt A. Two-step curing: influence on conversion and softening of a dental polymer. *Dental Materials* 2003; 19: 466-70.
3. Burgess JO, Walker RS, Porche CJ, Rappold AJ. Light curing – an update. *Compendium* 2002; 23: 889-92.
4. Blankenau RJ, Kelsey WP, Cavel WT e Blankenau P. Wavelength and intensity of seven systems for visible light-curing composite resins: a comparison study. *J Am Dent Assoc* 1983; 106(4): 471-4.
5. Brandt WC, Determinação do espectro de diferentes fontes de luz e fotoiniciadores e seu efeito no grau de conversão de compósitos experimentais contendo diferentes fotoiniciadores. Dissertação de mestrado, Faculdade de Odontologia de Piracicaba, 2007.
6. Caughman WF, Caughman GB, Shiflett RA, Rueggeberg FA, Schuster GS. Correlation of cytotoxicity, filler loading and curing time of dental composites. *Biomaterials* 1991; 12: 737-40.
7. Caughman WF, Rueggeberg FA. Shedding new light on composite polymerization. *Operative Dentistry* 2002; 27: 636-8.
8. Cook WD. Curing efficiency and ocular hazards of dental photopolymerization sources. *Biomaterials* 1986; 7(6): 449-54.
9. Emami N, Söderholm KM, Berlung LA. Effect of light power density variations on bulk curing properties of dental composites. *Journal of Dentistry* 2003; 31: 189-96.
10. Emami N e Soderholm KJ. Influence of light-curing procedures and photo-initiator/co-initiator composition on the degree of conversion of light-curing resins. *J Mater Sci Mater Med* 2005; 16(1): 47-52.

11. Ferracane JL. Elution of leachable components from composites. *Journal of Oral Rehabilitation* 1994; 21: 441-52.
12. Ferracane JL, Berge HX. Fracture toughness of experimental dental composites aged in ethanol. *Journal of Dental Research* 1995; 74: 1418-23.
13. Hofmann N, Hugo B, Klaiber B. Effect of irradiation time (LED or QTH) on photo-activated composite shrinkage strain kinetics, temperature rise, and hardness. *European Journal of Oral Sciences* 2002; 110: 471-9.
14. Kurachi C, Tuboy AM, Magalhães DV, Bagnato VS. Hardness evaluation of a dental composite polymerized with experimental LED-based devices. *Dental Materials* 2001; 17: 309-15.
15. Mills RW, Jandt KD, Ashworth SH. Dental composite depth of cure with halogen and blue light emitting diode technology. *British Dental Journal* 1999;186:388-91.
16. Mills RW, Uhl A, Blackwell GB, Jandt KD. High power light emitting diode (LED) arrays versus halogen light polymerization of oral biomaterials: barcol hardness, compressive strength and radiometric properties. *Biomaterials* 2002; 23: 2955–63.
17. Munksgaard EC, Peutzfeldt A, Asmussen E. Elution of TEGDMA and BisGMA from a resin and a resin composite cured with halogen or plasma light. *European Journal of Oral Sciences* 2000; 108: 341-5.
18. Musanje L, Darvell BW. Polymerization of resin composite restorative materials: exposure reciprocity. *Dental Materials* 2003; 19: 531-41.
19. Myiazaki M, Oshida Y, Moore Onose H. Effect of light exposure on fracture toughness and flexural strength of light-cured composites. *Dental Materials* 1996; 12: 328-32.
20. Neumann MG, Miranda Jr WG, Schmitt CC, Rueggeberg FA, Correa IC. Molar extinction coefficients and the photon absorption efficiency of dental photoinitiators and light curing units. *Journal of Dentistry* 2005; 33(6): 525-32.
21. Park YJ, Chae KH, Rawls HR. Development of a new photoinitiation system for dental light-cure composite resins. *Dental Materials* 1999; 15: 120–7.
22. Pradhan RD, Melikechi N, Eichmiller F. The effect of irradiation wavelength bandwidth and spot size on the scraping depth and temperature rise in

- composite exposed to an argon laser or a conventional quartz-tungsten-halogen source. *Dental Materials* 2002; 18: 221-6.
23. Price RBT, Felix CA e Andreou P. Evaluation of a dual peak third generation LED curing light. *Compend Contin Educ Dent Suppl* 2005; 26(5): 331-347.
24. Rueggeberg FA e Craig RG. Correlation of parameters used to estimate monomer conversion in a light-cured composite. *J Dent Res* 1988; 67(6): 932-7.
25. Rueggeberg FA. Contemporary issues in photocuring. *Compendium* 1999; 20: S4-S15.
26. Ruyter IE e Oysaed H. Conversion in different depths of ultraviolet and visible light activated composite materials. *Acta Odontol Scand* 1982; 40(3): 179-92.
27. Stahl F, Ashworth SII, Jandt KD, Mills RW. Light-emitting diode (LED) polymerisation of dental composites: flexural properties and polymerization potential. *Biomaterials* 2000; 21: 1379-85.
28. Sakaguchi RL, Berge HX. Reduced light energy density decreases post-gel contraction while maintaining degree of conversion in composites. *Journal of Dentistry* 1998; 26: 695-700.
29. Sun GJ e Chae KH. Properties of 2,3-butanedione and 1-phenyl-1,2-propanedione as new photosensitizers for visible light cured dental resin composites. *Polymer* 2000; 41: 6205-6212.
30. Stansbury JW. Curing dental resins and composites by photopolymerization. *Journal of Esthetic Dentistry* 2000; 12: 300-8.