

Grau de conversão e densidade de ligações cruzadas de compósitos formulados com diferentes fotoiniciadores

Degree of conversion and cross-link density of resin composites formulated with different photoinitiators

William Cunha Brandt*

Simonides Consani**

Mário Alexandre Coelho Sinhoreti***

Larissa Maria Assad Cavalcante****

Luis Felipe Jochims Schneider****

Resumo

O estudo verificou a influência da fonte de luz (FL) e do sistema fotoiniciador no grau de conversão (GC) e na densidade de ligações cruzadas (DLC) em compósitos com diferentes fotoiniciadores. Foram utilizadas as FLs XL2500® (3M/ESPE), Apollo95E® (DMD), UltraBlueIS® (DMC) e UltraLume5® (Ultradent), todas de acordo com as recomendações dos fabricantes e com 19J de energia aplicada, e os compósitos Pyramid-Bisco® (contendo fotoiniciador Lucirin TPO) e Filtek® Z250-3M/ESPE (fotoiniciador canforoquinona-CQ). O GC foi mensurado por espectroscopia de infra-vermelho transformada de Fourier. A DLC foi medida indiretamente por meio da leitura de dureza Knoop antes e após banho em etanol. Os dados foram submetidos à Anova e as médias, ao teste de Tukey (5%). Apollo95E® produziu os maiores valores de GC para o compósito TPO (60,2%) quando a dose de energia foi mantida constante. A FL UltraBlueIS® não foi capaz de fotoativar o compósito TPO. Não existiram diferenças nos valores de GC para o compósito CQ, a não ser quando Apollo95E® foi usado pelo tempo recomendado pelo fabricante, levando a menor média (50,8%) de GC. Em geral, UltraLume5® produziu maior DLC, e Apollo95E®, menor DLC para o compósito TPO; para o compósito CQ não houve um padrão para os valores de DLC. Conclui-se que fontes de luz e fotoiniciadores influenciam as propriedades de compósitos dentais fotoativados.

Palavras-chave: Fotoiniciador. Fotoativação. Dose de energia.

Introdução

Os compósitos fotoativados foram introduzidos no mercado na década de 1970. No entanto, os primeiros produtos eram fotoativados por luz ultravioleta, a qual oferecia riscos à visão, tanto do operador quanto do paciente, e apresentava propriedades físicas e mecânicas insatisfatórias ao compósito¹. Como consequência, versões posteriores passaram a ser fotoativadas por luz visível². Para o uso dessas fontes, foi necessário o desenvolvimento de compósitos restauradores apropriados, os quais passaram a conter fotoiniciadores sensíveis à luz visível.

Em relação às fontes de luz, os aparelhos mais tradicionais que emitem luz visível são compostos de lâmpadas de quartzo-tungstênio-halogênio (também conhecidas como lâmpadas “halógenas”). Procurando aumentar a profundidade de polimerização e diminuir o tempo de irradiação, diversas indústrias passaram a desenvolver fontes de luz de alta potência. Dentre estas, surgiram os aparelhos que utilizam o arco de plasma de xenônio (PAC).

Relativamente novos no mercado odontológico, os aparelhos de fotoativação que utilizam luz emitida por diodos (LEDs) foram introduzidos para fotoativação de compósitos restauradores³. A utilização dos LEDs justifica-se pelo fato de esses possuírem longo tempo de vida útil, pouca degradação com o

* Mestre e aluno do curso de doutorado em Materiais Dentários, área de Materiais Dentários, Faculdade de Odontologia de Piracicaba, Universidade Estadual de Campinas.

** Doutores em Materiais Dentários, área de Materiais Dentários, Faculdade de Odontologia de Piracicaba, Universidade Estadual de Campinas.

*** Doutora em Clínica Odontológica, área de Dentística, Departamento de Odontologia Restauradora, Faculdade de Odontologia, Universidade de Passo Fundo.

**** Doutor em Materiais Dentários, Departamento de Odontologia Restauradora, Faculdade de Odontologia, Universidade de Passo Fundo.

passar do tempo e não necessitarem de filtros especiais, em razão do estreito espectro de comprimento de onda emitido, que coincide com o pico de absorção do fotoiniciador mais comumente utilizado no mercado odontológico, a canforoquinona (CQ) – 470 nm⁴.

Assim como as fontes de luz, os compósitos também evoluíram. Dessa forma, atualmente o profissional dispõe de uma grande variedade de materiais. Nessa evolução, pode-se citar o desenvolvimento 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 CQ ser de cor amarela, o que pode vir a comprometer as propriedades estéticas do compósito^{5,6}. No entanto, diferentemente da canforoquinona, esses fotoiniciadores são ativados por comprimentos de onda menores que 450 nm^{6,7}.

Assim, o espectro de emissão de uma fonte de luz possui forte influência no desempenho de fotoativação, especialmente quando diferentes sistemas de fotoativação são comparados⁸, 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 fotoiniciador⁹.

O tipo de fonte de luz utilizada para fotoativação pode determinar diferentes propriedades nos compósitos odontológicos, pois fatores como irradiância, dose de energia aplicada e distribuição do espectro das fontes de luz podem acarretar diferenças na cinética de polimerização dos compósitos levando a diferentes propriedades, como, por exemplo, diferenças nos valores de grau de conversão e densidade de ligações cruzadas.

Dessa forma, este estudo teve como objetivo mensurar o grau de conversão e a densidade de ligações cruzadas de compósitos com diferentes sistemas fotoiniciadores após a fotoativação por diferentes fontes de luz. A hipótese testada foi que a fotoativação com diferentes tipos de fontes de luz pode provocar diferenças nas propriedades dos compósitos, especialmente quando diferentes tipos de fotoiniciadores são utilizados.

Materiais e método

Para este trabalho foram utilizados dois compósitos restauradores: Filtek Z250[®] (3M/ESPE, St Paul, MN, EUA), na cor incisal, que será nomeado de CQ, em razão da presença em sua composição do fotoiniciador canforoquinona, e Pyramid[®] (Bisco, Schaumburg, IL, EUA), na cor neutral, que será nomeado de TPO, em virtude da presença em sua composição do fotoiniciador óxido 2,4,6-trimetilbenzoil-difenil-fosfínico, comercialmente vendido como Lucirin TPO[®] (BASF, Charlotte, NC, EUA). O Quadro 1 apresenta os produtos comerciais, fabricantes e sistema fotoiniciador empregado.

Quadro 1 - Compósitos restauradores a serem utilizados e seus fabricantes

Compósito	Fabricante	Lote	Sistema fotoiniciador
Filtek Z250 [®]	3M, St.Paul, MN, EUA	5LN	Canforoquinona
Pyramid [®]	BISCO, Schaumburg, IL, EUA	0300010095	TPO*

* De acordo com New Image do Brasil (representante Bisco).

Quanto às fontes de luz, foram utilizadas: fonte convencional baseada em lâmpada de halogênio-quartzo-tungstênio XL2500[®] (3M/ESPE, St Paul, MN, EUA); arco de plasma de xenônio com filtro 470, Apollo 95E[®] (DMD, Westlake Village, CA, EUA); LED Ultrablue IS[®] (D.M.C. Equipamentos Ltda., São Carlos, SP, Brasil); LED UltraLume LED 5[®] (Ultradent Products Inc, South Jordan, Utah, EUA).

Na análise das fontes de luz, um medidor de potência Ophir 10A-V2-SH (Ophir Optronics, Har – Hotzvim, Jerusalém, Israel) acoplado a um microprocessador Nova (Ophir Optronics, Har – Hotzvim, Jerusalém, Israel) foi utilizado para a aferição da potência (mW) de todas as fontes de luz. Com esses dados foi possível determinar a irradiância de cada fonte de luz.

Posteriormente, as distribuições dos espectros emitidos pelas fontes de luz foram obtidas com auxílio do espectrômetro USB 2000[®] (Ocean Optics, Dunedin, FL, EUA) conectado a um computador. Assim, os valores de irradiância (mW/cm²) e os espectros emitidos pelas fontes de luz foram transferidos para o programa Origin 6.1[®] (OriginLab Corp. Northampton, MA, EUA) para se obter, por meio de cálculos integrais de área, os valores de irradiância nas seguintes regiões do espectro (estes dados foram aferidos para verificar se as fontes se enquadravam nas normas preconizadas pela ISO/TS: 10650 e para auxílio na explicação dos resultados encontrados): região entre 400-515 nm (não deveria ser menor do que 300 mW/cm², nem maior do que 1.000 mW/cm²); região entre 190-400 nm (não deveria exceder 100 mW/cm²); região acima de 515 nm (não deveria exceder 50 mW/cm²).

Grupos testados

A fotoativação dos compósitos foi realizada utilizando-se os tempos recomendados pelos fabricantes e padronizando-se a dose de energia aplicada por meio de diferentes tempos de fotoativação.

Confecção das amostras

Numa matriz confeccionada em elastômero, com abertura circular central de 7,0 mm e 1 mm de espessura, o compósito utilizado foi inserido em incremento único. Os procedimentos de fotoativação foram realizados com a ponta do aparelho fotoativador encostado no conjunto matriz de poliéster/

compósito, seguindo os tempos de exposição determinados. Todas as amostras foram confeccionadas em ambiente com temperatura controlada em 25 °C, com variação de 1 °C.

Avaliação do grau de conversão (GC) monomérica

Para cada grupo, três amostras ($n = 3$) foram submetidas à avaliação do GC monomérica por espectroscopia de infravermelho transformada de Fourier (FTIR). Após 24h de armazenagem em ambiente com temperatura de 37 °C, seco e protegido de luz, as amostras polimerizadas foram moídas num triturador mecânico (Marconi, modelo MA590, Piracicaba, SP, Brasil). O compósito triturado foi mantido num recipiente à prova de luz até o momento da análise em FTIR. Após, 10 mg do pó de compósito foram misturados com 100 mg de pó de KBr. Esta mistura foi inserida dentro de um pastilhador (Aldrich, Milwaukee, MI, EUA) e, então, pressionada numa prensa hidráulica (Caver Laboratory Press, modelo 3648, Wabash, St Morris, EUA) com uma carga de oito toneladas para a obtenção de uma pastilha. Esta foi, então, colocada num suporte para a sua inserção dentro do espectroscópio (Bomem, modelo MB-102, Quebec, Canadá) para a análise. O compósito não curado foi analisado numa janela metálica de silício para servir de referência para as amostras polimerizadas. As mensurações foram feitas em absorbância, com o espectrômetro FTIR operando sob as seguintes condições: comprimento de onda entre 300 - 4000 cm^{-1} ; resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras. Na análise do espectro foi considerado o intervalo de 1660 a 1590 cm^{-1} , para a observação dos sinais em 1608 e 1638 cm^{-1} , característico das ligações vinílicas aromáticas do bisfenol e alifáticas do grupamento funcional metacrilato, respectivamente. As alturas dos picos nestes sinais foi medida usando-se uma linha-base tangenciando o espectro nos números de onda 1591 e 1652 cm^{-1} .

Com esses dados, o grau de conversão (GC), em %, foi determinado por meio da seguinte fórmula:

$$GC = 100 - \left[\frac{(\text{Abs } 1638 \text{ cm}^{-1} / \text{Abs } 1608 \text{ cm}^{-1})_{\text{amostras polimerizadas}}}{(\text{Abs } 1638 \text{ cm}^{-1} / \text{Abs } 1608 \text{ cm}^{-1})_{\text{amostras não-polimerizadas}}} \right]$$

Onde Abs significa absorção. Os valores de GC foram submetidos à análise de variância dois fatores e as médias, comparadas pelo teste de Tukey (5% de significância).

Avaliação da densidade de ligações cruzadas (DLC)

Cinco amostras ($n = 5$) foram submetidas à análise da DLC do polímero formado. Esta foi realizada indiretamente por meio do ensaio de dureza Knoop antes e após imersão em etanol 100%. Após 24h de armazenagem em ambiente com temperatura de 37°C, seco e protegido de luz, as superfícies que ficaram em contato com a matriz de poliéster foram manualmente polidas com discos de carbetto de silício granulação 1200, com irrigação abundan-

te por 30s para remover qualquer eventual camada de inibição de polimerização. Após o polimento, as amostras foram secadas e submetidas ao ensaio de dureza Knoop. O ensaio foi realizado num microdurômetro (HMV-2000®, Shimadzu, Tokyo 101, Japão; carga de 50g durante 15s). Para cada amostra foram realizadas cinco edentações. Após o ensaio de dureza inicial, as amostras foram colocadas em recipientes contendo etanol 100% (absoluto) e armazenadas em ambiente com temperatura de 37 °C protegido de luz. Após 24h, as amostras foram novamente submetidas ao ensaio de dureza Knoop, utilizando-se os mesmos métodos descritos para a primeira leitura de dureza (sem realização de polimento prévio).

Os valores de dureza Knoop foram submetidos à análise de variância dois fatores com parcela subdividida e as médias foram comparadas pelo teste de Tukey (5% de significância).

Resultados

Caracterização das fontes de luz

A Figura 1 ilustra os espectros das fontes de luz utilizadas no presente estudo. Pode-se verificar que a fonte Apollo 95E® emitiu um feixe de luz deslocado para próximo à região UV do espectro. Além disso, verifica-se o amplo espectro emitido pela fonte XL2500®, assim como o fato dos espectros emitidos pelos LEDs Ultrablue IS® e UltraLume 5® estarem próximos do pico de absorção do fotoiniciador CQ (470 nm). No entanto, o LED UltraLume 5® também é caracterizado pela emissão de luz em diferente região do espectro, próximo de 400 nm.

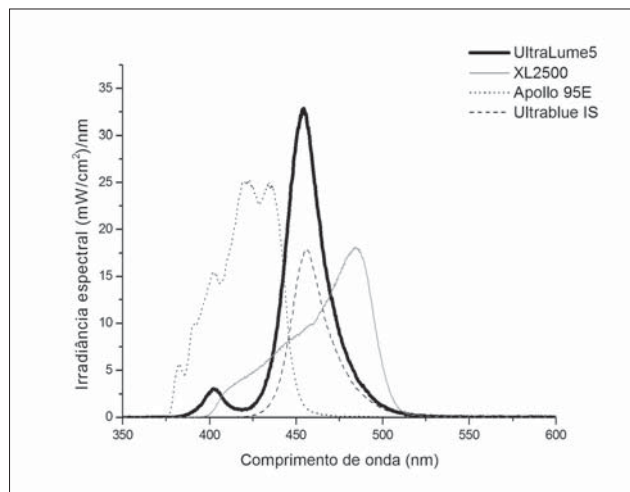


Figura 1 - Espectros emitidos pelas fontes de luz.

A Tabela 1 mostra a irradiância emitida pelas fontes de luz e a dose total de energia aplicada quando utilizados os tempos de fotoativação preconizados pelos fabricantes. A fonte Apollo 95E® apresentou o maior valor de irradiância total (1187 mW/cm^2), as-

sim como os maiores valores nas regiões < 400 nm (129,8 mW/cm²) e 400-515 nm (1051 mW/cm²). Na região > 515 nm, a fonte XL2500[®] emitiu os maiores valores de irradiância (5,75 m/cm²). Quando utili-

zados os tempos de fotoativação preconizados pelos fabricantes, a fonte UltraLume 5[®] produziu a maior dose de energia (19.000 mJ/cm²).

Tabela 1 - Irradiâncias emitidas pelas fontes de luz (total e nas regiões < 400 nm, 400-515 nm e > 515 nm) e dose total de energia aplicada quando utilizados os tempos de fotoativação preconizados pelos fabricantes

Fonte de luz	Irradiâncias (mW/cm ²)				Dose de energia total (mJ/cm ²)
	Total	< 400 nm	400-515 nm	> 515 nm	
XL2500 [®]	826	1,4	818,85	5,75	18700
Ultrablue IS [®]	515	0	514,33	0,88	10300
UltraLume 5 [®]	950	17,93	925,64	6,43	19000
Apollo 95E [®]	1187	129,8	1051,82	5,38	5454

Grau de conversão

A Tabela 2 apresenta os valores de GC obtidos. Quando utilizados o compósito TPO e os tempos de fotoativação recomendados pelo fabricante, não foi verificada diferença estatística com os valores de GC gerados pelas fontes de luz UltraLume 5[®], XL2500[®] e Apollo 95E[®]. Quando as amostras foram fotoativadas de acordo com os tempos necessários

para manutenção da dose de energia constante, a fonte XL2500[®] produziu valores estatisticamente inferiores aos produzidos pela fonte Apollo 95E[®] e a fonte UltraLume 5[®] produziu valores intermediários. Não foram realizadas leituras de amostras iluminadas pelo LED Ultrablue IS[®], pois esta fonte de luz não foi capaz de fotoativar este material, independentemente do tempo empregado.

Tabela 2 - Grau de conversão dos compósitos TPO e CQ quando fotoativados, de acordo com os tempos recomendados pelos fabricantes e pelos tempos necessários para manutenção de dose de energia constante

Compósito	Fonte de luz	Tempos recomendados pelos fabricantes		Tempos necessários para manutenção de dose de energia constante	
		Tempo de ativação	GC%	Tempo de ativação	GC%
TPO	UltraLume 5 [®]	20 s	57,44 (0,64) A,a	20s	57,44 (0,64) A,ab
	XL2500 [®]	20 s	57,50 (1,56) A,a	23s	55,65 (1,83) A,b
	Apollo 95E [®]	3 s	57,99 (1,26) A,a	16s	60,24 (1,24) A,a
	Ultrablue IS [®]	20 s	-----	37s	-----
CQ	UltraLume 5 [®]	20 s	57,11 (0,62) A,a	20s	57,11 (0,62) A,a
	XL2500 [®]	20 s	55,62 (0,80) A,ab	23s	55,42 (1,65) A,a
	Apollo 95E [®]	3 s	50,80 (4,25) B,b	16s	56,27 (1,65) A,a
	Ultrablue IS [®]	20 s	55,63 (1,37) A,ab	37s	55,95 (1,14) A,a

Médias seguidas de letras iguais não diferem estatisticamente. Comparação apenas dentro do mesmo compósito. Letras maiúsculas = comparação na linha; letras minúsculas = na coluna.

Ao se utilizar o compósito CQ e os tempos de fotoativação recomendados pelo fabricante, a fonte Apollo 95E[®] produziu valores estatisticamente inferiores aos produzidos pela fonte UltraLume 5[®]. Quando as amostras foram fotoativadas de acordo com os tempos necessários para manutenção da dose de energia constante, não houve diferença estatística.

Dureza Knoop – “Softening test”

A Tabela 3 mostra os valores médios de dureza Knoop dos compósitos TPO e CQ quando fotoativados, de acordo com os tempos recomendados pelos fabricantes. Pode-se verificar que houve diferença estatística entre os valores de dureza Knoop produzidos pelo UltraLume 5[®] e o Apollo 95E[®], tanto antes como após a imersão em etanol do compósito TPO. Já a fonte XL2500[®] não diferiu das demais. Com relação às amostras fotoativadas com a fonte LED Ultrablue IS[®], não foi possível a realização de leituras de dureza Knoop.

Tabela 3 - Médias de dureza Knoop (KHN – kgf/mm²) antes e após banho de etanol dos compósitos TPO e CQ quando fotoativados de acordo com os tempos recomendados pelos fabricantes

Compósito	Fonte de luz	Tempo de fotoativação	Pré-etanol	Pós-etanol
TPO	UltraLume 5 [®]	20s	59,25 (3.08) a	45,05 (4.11) a
	XL2500 [®]	20s	52,61 (2.44) ab	40,70 (1.62) ab
	Apollo 95E [®]	3s	50,82 (2.10) b	37,17 (1.78) b
	Ultrablue IS [®]	20s	----	----
CQ	UltraLume 5 [®]	20s	65,48 (1.74) ab	60,77 (2.88) a
	XL2500 [®]	20s	70,12 (3.33) a	58,59 (5.52) a
	Apollo 95E [®]	3s	59,39 (2.17) b	45,75 (5.88) b
	Ultrablue IS [®]	20s	61,39 (6.50) b	54,26 (4.46) a

Médias seguidas de letras iguais não diferem estatisticamente. Comparação apenas dentro do mesmo compósito e na mesma coluna.

Quando o compósito CQ foi fotoativado de acordo com os tempos recomendados pelos fabricantes, pôde-se verificar que, previamente à imersão das amostras em etanol, não houve diferença estatística entre as fontes XL2500[®] e UltraLume 5[®]. No entanto, a fonte XL2500[®] promoveu valores estatisticamente superiores às fontes Apollo 95E[®] e Ultrablue IS[®], as quais não diferiram estatisticamente entre si e da fonte UltraLume 5[®]. Após a imersão em etanol, apenas a fonte Apollo 95E[®] promoveu valores de dureza Knoop estatisticamente inferiores às demais.

A Tabela 4 mostra os valores médios de dureza Knoop dos compósitos TPO e CQ quando fotoativados de acordo com os tempos necessários para manutenção da dose de energia constante. Com relação aos valores de dureza do compósito TPO tanto antes como após a imersão em etanol, pode-se verificar que não houve diferença estatística entre as fontes de luz UltraLume 5[®], XL2500[®] e Apollo 95E[®]. Novamente, não foram possíveis leituras de dureza das amostras fotoativadas com a fonte Ultrablue IS[®].

Tabela 4 - Médias de dureza Knoop (KHN – kgf/mm²) antes e após banho de etanol dos compósitos TPO e CQ quando fotoativados de acordo com os tempos necessários para manutenção da dose de energia constante

Compósito	Fonte de luz	Tempo de fotoativação	Pré-etanol	Pós-etanol
TPO	UltraLume 5 [®]	20s	59,25 (3.08) a	45,05 (4.11) a
	XL2500 [®]	23s	56,78 (3.61) a	42,33 (4.28) a
	Apollo 95E [®]	16s	59,42 (1.73) a	44,27 (2.31) a
	Ultrablue IS [®]	20s	----	----
CQ	UltraLume 5 [®]	20s	65,48 (1.74) b	60,71 (2.88) a
	XL2500 [®]	23s	71,14 (2.45) a	55,31 (3.23) b
	Apollo 95E [®]	16s	73,77 (2.00) a	57,98 (2.68) b
	Ultrablue IS [®]	20s	71,07 (3.00) a	57,53 (5.33) ab

Médias seguidas de letras iguais não diferem estatisticamente. Comparação apenas dentro do mesmo compósito e na mesma coluna.

Quando o compósito CQ foi fotoativado de acordo com os tempos necessários para manutenção da dose de energia constante, notou-se que, previamente à estocagem em etanol, a fonte UltraLume 5[®] promoveu valores estatisticamente inferiores aos promovidos pelas demais. Após o banho, as fontes UltraLume 5[®] e Ultrablue IS[®] não diferiram estatisticamente entre si. UltraLume 5[®] promoveu valores de dureza superiores aos valores promovidos pelas fontes XL2500[®] e Apollo 95E[®], que não o diferiram estatisticamente entre si e Ultrablue IS[®], promovendo valores intermediários.

Discussão

Além da irradiância emitida pela fonte de luz e do tempo de exposição, o processo de fotoativação também é dependente da correlação entre o espectro emitido pela fonte de luz e o espectro de absor-

ção do fotoiniciador⁹. Quando o compósito TPO foi fotoativado de acordo com os tempos recomendados pelos fabricantes, o grau de conversão não diferiu estatisticamente entre as fontes UltraLume 5[®], XL2500[®] e Apollo 95E[®].

Apesar de os resultados prévios¹⁰ mostrarem baixos valores de grau de conversão quando o arco de plasma de xenônio foi empregado por apenas 3s (o presente trabalho também mostra isso quando usado o compósito CQ), esta fonte emitiu a maior irradiância na região de absorção do fotoiniciador TPO – em torno de 380 nm¹¹. Esse fato também explica as diferenças encontradas quando igualada a dose total de energia.

A fonte de luz Apollo 95E[®] produziu valores de intensidade luminosa superiores aos produzidos pelo LED UltraBlue IS[®] na região de interesse; assim, gerou maiores valores de grau de conversão, ou seja, o presente resultado corrobora com os achados

de que nem sempre a padronização da dose total de energia significa que um mesmo grau de conversão será obtido¹², pois se deve também levar em consideração o espectro de luz emitido.

Um dos objetivos deste estudo foi verificar as irradiancias nas faixas preconizadas pela ISO. Assim, apesar de o XL2500® gerar os menores valores na faixa < 400 nm, esta fonte não diferiu das demais. Isso se explica se analisada a irradiancia abaixo de 430 nm, onde o XL2500® emitiu 98,23 mW/cm² e o LED UltraLume 5®, 66.3 mW/cm². No entanto, vale ressaltar a capacidade do LED UltraLume 5® em sensibilizar um sistema fotoiniciador alternativo, diferentemente do LED convencional UltraBlue IS®. Esses dados corroboram com achados prévios, que relatam uma eficiência da fonte de luz UltraLume 5® quando utilizados diferentes fotoiniciadores¹³.

Diferentemente do compósito TPO, houve diferenças de valores de grau de conversão de CQ quando empregados os tempos indicados pelos fabricantes. A fotoativação deste material é iniciada pelo tradicional sistema canforoquinona/amina e, tendo em vista o espectro emitido e a dose de energia gerada pelo PAC Apollo 95E®, esta fonte gerou os menores valores. No entanto, quando padronizada a dose de energia, não houve diferença estatística entre os valores obtidos. Isso pode ser explicado pelo fato de que, quando padronizada a dose de energia total, também existe uma regularização desta na faixa 400-515 nm do espectro, a região de absorção da CQ. Para a fotoativação desse material, a fonte LED Ultrablue IS® mostrou ser extremamente eficiente, mostrando a efetividade dos LEDs convencionais quando necessária a fotativação de compósitos que utilizam o sistema CQ/amina.

É de conhecimento geral o fato de haver uma correlação entre GC e dureza¹⁴. No entanto, se analisados os valores de GC com os de dureza Knoop iniciais, pode-se notar que para todos os grupos o padrão dos resultados nunca foi exatamente o mesmo. Isso pode ser resultante das metodologias utilizadas no presente estudo, pois os dados de GC e dureza Knoop foram retirados de corpos-de-prova diferentes. Isso foi necessário em razão da técnica empregada nas leituras de FTIR. Como era necessária a pulverização das amostras para a realização das leituras de absorção, não seria possível realizar as medições de dureza Knoop após o banho em etanol. Como um pequeno aumento do GC pode gerar uma grande variação na dureza, qualquer diferença referente à confecção das amostras pode ter influenciado nos achados. Assim, pode-se sugerir que novos estudos devem ser conduzidos empregando-se uma técnica não destrutiva de leitura do GC para uma real comparação com os valores obtidos por meio do teste de dureza.

A realização do teste de dureza antes e após banho em etanol tem sido utilizada como uma forma eficaz da avaliação indireta da DLC. O teste sugere

que polímeros com grande quantidade de ligações cruzadas são mais resistentes às reações de degradação e sorção por causa da limitação de espaço e “caminhos” para que as moléculas do solvente se difundam através da estrutura polimérica¹⁵. Quando utilizados os tempos recomendados pelos fabricantes, a dureza inicial do polímero formado pela fonte Apollo 95E® foi estatisticamente diferente das demais, as quais não diferiram, tanto na dureza inicial como na dureza após banho em etanol. Já, quando igualada a dose de energia, todas as fontes produziram resultados semelhantes, tanto na avaliação pré como na pós-banho em etanol. Este resultado pode ser considerado surpreendente.

Num raciocínio lógico, poder-se-ia esperar uma menor resistência à degradação do polímero gerado pelo LED UltraLume 5®, tendo em vista sua associação com o sistema TPO. Como o UltraLume 5® emite uma irradiancia menor na faixa de absorção deste material, era de se esperar que a reação fosse mais lenta, gerando polímeros mais lineares. No entanto, isso não ocorreu. Dessa forma, seria interessante um aprofundamento no estudo da velocidade da reação de polimerização, o que pode ser feito por meio de técnicas que empregam DSC (*differential scanning calorimetry*), por exemplo.

Analisando os resultados obtidos com o compósito CQ, a fonte Apollo 95E® sempre produziu um polímero que foi mais suscetível à degradação em etanol. Mais uma vez, a integração do espectro emitido por esta fonte e o espectro de absorção da CQ pode ser a resposta para este achado. Em razão do deslocamento do espectro emitido por essa fonte, uma polimerização mais lenta pode ter ocorrido, tanto quando utilizados os tempos recomendados pelos fabricantes, como quando padronizada a dose de energia total, gerando um polímero linear e suscetível à degradação.

Além disso, a interação do espectro emitido pelos LEDs com o espectro de absorção da CQ pode ter gerado uma rápida reação, resultando numa estrutura com maior densidade de ligações cruzadas, a qual foi responsável pela maior estabilidade da dureza após 24h de armazenagem em etanol, tanto quando empregados os tempos recomendados pelos fabricantes, assim como quando igualada a dose total de energia. Assim, a fotoativação de compósitos por diferentes fontes de luz provocou diferenças em suas propriedades (GC e DLC), confirmando a hipótese do trabalho.

Conclusão

O grau de conversão e a densidade de ligações cruzadas foram influenciados pela interação dos espectros emitidos pelas fontes de luz com os fotoiniciadores, assim como o parâmetro utilizado na determinação dos tempos de fotoativação.

Abstract

This study verified the influence of light curing units (LCU) in the degree of conversion (DC) and cross-link density (CLD) in composites formulated with different photoinitiators. LCUs XL2500™ (3M/ESPE), Apollo95E™ (DMD), UltraBlue IS™ (DMC) and UltraLume5™ (Ultradent) were used, all them in agreement with the manufacturers' recommendations and with 19J of radiant exposure. Pyramid-Bisco™ (photoinitiator Lucirin TPO) and FiltekZ250™-3M/ESPE (photoinitiator camphorquinone) were used. DC was measured by infra-red spectroscopy. CLD was measured indirectly with Knoop hardness before and after immersion in ethanol. Data were submitted to ANOVA and the averages to the Tukey test (5%). LCU Apollo95E™ produced the largest values of DC for the composite TPO (60.2%) when the radiant exposure was maintained constant. LCU UltraBlueIS™ was not capable of photoactivating the composite TPO. There were no differences in the values of DC to the composite CQ, unless when Apollo95E™ was used by the manufacturer's time, producing the lowest average (50.8%) of DC. In general, UltraLume5™ produced greater CLD, while Apollo95E™ the smallest CLD for composite TPO. For the composite CQ there was no pattern for the values of DLC. Therefore, it is concluded that, photoinitiator systems affect properties of light-curing resin composites.

Key words: Photoinitiators. Photoactivation. Radiant exposure.

Referências

1. Peutzfeldt A, Sahafi A, Asmussen E. Characterization of resin composites polymerized with plasma arc curing units. *Dent Mater* 2000; 16:330-6.
2. Rueggeberg FA. Contemporary issues in photocuring. *Compendium* 1999; 20: S4-S15.
3. Stahl F, Ashworth SII, Jandt KD, Mills RW. Light-emitting diode (LED) polymerization of dental composites: flexural properties and polymerization potential. *Biomater* 2000; 21:1379-85.
4. Caughman WF, Caughman GB, Shiflett RA, Rueggeberg FA, Schuster GS. Correlation of cytotoxicity, filler loading and curing time of dental composites. *Biomater* 1991; 12:737-40.
5. Park YJ, Chae KH, Rawls HR. Development of a new photoinitiation system for dental light-cure composite resins. *Dent Mater* 1999; 15:120-7.
6. Hofmann N, Hugo B, Klaiber B. Effect of irradiation time (LED or QTH) on photo-activated composite shrinkage strain kinetics, temperature rise and hardness. *Eur J Oral Sciences* 2002; 110:471-9.
7. Stansbury JW. Curing dental resins and composites by photopolymerization. *J Esthetic Dent* 2000; 12:300-8.
8. 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. *Biomater* 2002; 23:2955-63.
9. 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. *Dent Mater* 2002; 18:221-6.
10. Schneider LF, Consani S, Correr-Sobrinho L, Correr AB, Sinhoreti MA. Halogen and LED light curing of composite: temperature increase and Knoop hardness. *Clin Oral Invest* 2006; 10:66-71.
11. Neumann MG, Miranda Jr WG, Schmitt CC, Rueggeberg FA, Correa IC. Molar extinction coefficients and the photon absorption efficiency of dental photoinitiators and light curing units. *J Dent* 2005; *in press*.
12. Musanje L, Darvell BW. Polymerization of resin composite restorative materials: exposure reciprocity. *Dent Mater* 2003; 19:531-41.
13. Price RB, Felix CA, Andreou P. Evaluation of a dual peak third generation LED curing light. *Compendium* 2005; 72:331-8.
14. Ferracane JL. Correlation between hardness and degree of conversion during the setting reaction of unfilled dental restorative resins. *Dent Mater* 1985; 16:11-4.
15. Ferracane JL. Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks. *Dent Mater* 2006; 22:211-22.

Endereço para correspondência:

William Cunha Brandt
Departamento de Odontologia Restauradora,
Área de Materiais Dentários
Faculdade de Odontologia de Piracicaba,
Unicamp
Av. Limeira, 901
13414-930 Piracicaba - SP
Fone: (55) 19 2106 5345
Fax: (55) 19 2106 5218
E-mail: williamcbrandt@yahoo.com.br

Recebido: 13/04/2009 Aceito: 03/08/2009