

Avaliação da Dureza Knoop e da Densidade de Ligações Cruzadas de Compósitos Odontológicos Comerciais e Experimentais

Evaluation of Knoop Hardness and Cross-link Density of Commercial and Experimental Dental Composites

William Cunha Brandt^{a*}; Fernando Fister Nunes^b; Elisabete Frollini^c; Lourenço Correr-Sobrinho^d; Mario Alexandre Coelho Sinhoreti^e

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 UltraLume5 (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.

Palavras-chave: Foto-ativação. Foto-iniciador. Fonte de luz. Resina composta.

Abstract

The study evaluated the influence of the light curing units (LCUs) and photo-initiators in the Knoop hardness (KHN) and cross-link density (CLD) produced by a quartz-tungsten-halogen LCU and LED LCU when used with commercial and experimental composite resins. The commercial composites used were Opallis-FGM (OP) and MasterFill-Biodinamica (MF) and the experimental composites were a blend of BisGMA, TEGDMA, 65wt% of silanated filler particles and the photo-initiators CQ (Camphorquinone), PPD (1-Phenil-1,2-Propanodione) and the association CQ/PPD. The LCUs used were XL2500 (3M/ESPE), UltraBlueIS (DMC) and UltraLume 5 (Ultradent) with 35 J of radiant exposure. Initial KHN (KHN1) was accomplished after photoactivation (24h, 37°C, dry). After additional 24 hours of storage in ethanol 100%, KHN was made again (KHN2) for indirect evaluation of CLD. KHN1 and KHN2 (KHN – kgf/mm²) were submitted to the ANOVA and Tukey's test (5%). The composites MF (48,9), OP (45,1), CQ (27,8), CQ/PPD (26,4) and PPD (18,7) showed decreasing results of KHN1, and KHN1 of CQ was not different from CQ/PPD. LCUs didn't have statistical differences of KHN1 in the same composite. PPD (22,7) and the association CQ/PPD (25) showed the largest CLD, following for CQ (33,7) and OP (34,2), while the composite MF (48,4) was the most lineal. Among LCUs, XL2500 and UltraBlueIS produced more lineal polymers and UltraLume5, with the largest CLD. The photoinitiator can interfere in the mechanical properties of the composites.

Keywords: Photo-activation. Photo-initiator. Light curing unit. Resin composite.

^a Doutorando em Materiais Dentários – Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). E-mail: webrandt@fop.unicamp.br

^b Cirurgião dentista - Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). E-mail: fernandofister@fop.unicamp.br

^c Doutora em Físico-Química – Universidade de São Paulo (USP) - Docente da Universidade de São Paulo (USP). E-mail: elisabete@iqsc.usp.br

^d Doutor em Materiais Dentários - Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) - Docente da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). E-mail: correr-sobrinho@fop.unicamp.br

^e Doutor em Materiais Dentários - Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) - Docente da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). E-mail: sinhoreti@fop.unicamp.br

* Endereço para correspondência:

1 Introdução

Compósitos odontológicos fotoativados foram introduzidos no mercado na década de 70. No entanto,

os primeiros produtos eram ativados por luz ultravioleta, que oferecia riscos à visão tanto do operador quanto do paciente, além de proporcionarem propriedades físicas insatisfatórias ao compósito^{1,2}. Como consequência, versões posteriores passaram a ser fotoativadas por luz visível³. Para o uso destas fontes, foi necessário o desenvolvimento de compósitos restauradores apropriados, os quais passaram a conter fotoiniciadores sensíveis à faixa visível do espectro eletromagnético.

Os aparelhos mais tradicionais, que emitem luz visível são compostos por lâmpadas halógenas de quartzo-tungstênio (QTH). Estes aparelhos são compostos por filamento de tungstênio conectado a eletrodos o qual, permitindo o fluxo da eletricidade, gera luz e calor⁴. As lâmpadas QTH emitem luz branca que, ao passar por filtros específicos, têm selecionadas determinadas regiões do espectro eletromagnético. Desta

forma, apenas a região azul do espectro é selecionada para a fotoativação do compósito odontológico⁵, tendo em vista, ser esta a região de absorção da canforoquinona (CQ).

Relativamente novos no mercado odontológico, os aparelhos de fotoativação que utilizam luz emitida por diodos (LEDs) foram introduzidos para fotoativação de compósitos restauradores⁶. Os LEDs são constituídos de materiais semicondutores que determinam o tipo de luz emitida⁵. Cada material semicondutor apresenta uma faixa de energia que determinará o espectro de emissão da luz, caracterizando a cor emitida⁷. Para a 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 CQ – 468nm⁸.

Assim como as fontes de luz, os compósitos também evoluíram e, atualmente, o profissional dispõe de grande variedade de materiais para uso clínico, cada qual com sua indicação clínica. Entre estas evoluções, podemos citar a dos sistemas fotoiniciadores. Alguns compósitos, especialmente nas cores mais claras, utilizam sistemas fotoiniciadores alternativos como o PPD (fenil propanodiona), TPO (Óxido mono-álquil fosfínico) e BAPO (Óxido bis-álquil fosfínico), tendo em vista o fato de a CQ ser de cor amarela, o que pode vir a comprometer as propriedades estéticas do material^{9,10}. No entanto, diferentemente da CQ, estes fotoiniciadores são ativados por comprimentos de onda menores que 450nm¹⁰⁻¹². 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^{13,14}; muitas propriedades de um compósito fotoativado são dependentes da relação entre a distribuição do espectro emitido pela fonte de luz e a máxima absorção do mesmo pelo fotoiniciador¹⁵.

Neumann *et al.*¹⁶ avaliaram o coeficiente de extinção molar e a eficiência de absorção fotônica de diferentes fotoiniciadores e fontes de luz. Os autores também avaliaram o pico de absorção dos diferentes fotoiniciadores e verificaram que, assim como a CQ possui pico de absorção no comprimento de onda de 470nm, os fotoiniciadores PPD, TPO e BAPO 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, podem resultar numa baixa eficiência de fotoativação quando utilizados fotoiniciadores como o TPO ou BAPO na formulação dos compósitos.

Novos sistemas de LEDs posteriormente disponibilizados emitem radiação na região abaixo de 410nm para ativar os iniciadores, ou co-iniciadores, que absorvem luz nesta região. Price *et al.*¹⁷ compararam a dureza Knoop de compósitos que

não possuíam a CQ como foto-iniciador, 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 pico secundário de 405nm de emissão de luz.

Além da correlação entre o espectro emitido pela fonte de luz e o espectro de absorção do foto-iniciador, o processo de fotoativação é dependente de outros fatores como, por exemplo, a irradiância (mW/cm²) emitida pela fonte de luz e o tempo de exposição desta. De acordo com Emami *et al.*¹⁸ é possível obter valores de conversão similares usando diferentes combinações de irradiância em função do tempo, ou seja, o grau de conversão de compósitos fotoativados está diretamente relacionado à dose de energia, expressa em J/cm², emitida pela fonte de luz¹⁸⁻²⁰. Assim, caso o compósito não receba quantidade suficiente de energia, o grau de conversão monomérica será baixo, resultando em possível aumento da citotoxicidade, desgaste e fraturas marginais, assim como redução da dureza e módulo de elasticidade^{21,22}.

Apesar do conceito de que a fotoativação depende da dose de energia aplicada, os polímeros formados por diferentes métodos de ativação podem apresentar diferentes características, mesmo que apresentem valores de grau de conversão similares^{23,24}. A fotoativação realizada com baixos valores de irradiância resulta em menor número de radicais livres gerados²⁵. Este fato pode estar associado a menor densidade de ligações cruzadas, a qual é evidenciada pelo aumento da susceptibilidade à degradação²⁶⁻²⁷. Assim a densidade de ligações cruzadas torna-se 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%^{23,25}.

Em virtude da qualidade dos compósitos fotoativados estar diretamente relacionada às características do polímero formado, este estudo teve como objetivos mensurar a dureza Knoop de compósitos comerciais e experimentais (contendo diferentes sistemas fotoiniciadores), quando diferentes fontes de luz são empregadas (mantendo a mesma dose de energia – J/cm²) e mensurar, indiretamente, a densidade de ligações cruzadas de compósitos comerciais e experimentais (contendo diferentes sistemas fotoiniciadores), quando diferentes fontes de luz são empregadas (mantendo a mesma dose de energia – J/cm²).

2 Materiais e Métodos

2.1 Materiais

Para a realização da pesquisa foram utilizados 5 compósitos restauradores, sendo 2 comercialmente disponíveis (Opallis-FGM, MasterFill-Biodinâmica), cor A3, e 3 compósitos experimentais.

A composição dos compósitos está descrita na tabela 1.

Tabela 1: Composição dos compósitos comerciais (de acordo com o fabricante) e experimentais.

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
CQ	Experimental	Matriz orgânica de BisGMA/TEGDMA (1/1 wt), 65% de partículas de carga silanizadas (80% wt de Bário-Alumino silicato com 0,5 µm e 20% wt de sílica coloidal com 0,04 µm) e sistema fotoiniciador CQ/Amina (0,4%/0,8% wt)
PPD	Experimental	Matriz orgânica de BisGMA/TEGDMA (1/1 wt), 65% de partículas de carga silanizadas (80% wt de Bário-Alumino silicato com 0,5 µm e 20% wt de sílica coloidal com 0,04 µm) e sistema fotoiniciador PPD/Amina (0,4%/0,8% wt)
CQ/PPD	Experimental	Matriz orgânica de BisGMA/TEGDMA (1/1 wt), 65% de partículas de carga silanizadas (80% wt de Bário-Alumino silicato com 0,5 µm e 20% wt de sílica coloidal com 0,04 µm) e sistema fotoiniciador CQ/PPD/Amina (0,2%/0,2%/0,8% wt)

A composição dos 3 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).

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, EUA);
2. Luz emitida por diodos (LED) UltraBlue IS (D.M.C. Equipamentos LTD, São Carlos, SP, Brasil); e
3. Luz emitida por diodos (LED) UltraLume LED 5 (Ultradent Products Inc, South Jordan, Utah, EUA).

2.2 Método

Caracterização das fontes de luz utilizadas: Avaliação da irradiância (mW/cm²) e determinação dos espectros emitidos pelas fontes de luz

Os diâmetros das pontas de saída de luz dos aparelhos foram aferidos com um paquímetro digital (Mitutoyo, Tóquio, 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, Israel).

Com estes dados determinou-se a irradiância através do cálculo:

$$\text{Irradiância (mW/cm}^2\text{)} = \text{Potência (mW)} / \text{Área (cm}^2\text{)}$$

Assim, a dose 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, EUA), com um corretor cossenoidal, conectado ao computador.

Os valores de irradiância (mW/cm²) 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; e
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.

2.2.1 Confeção dos corpos-de-prova e avaliação da dureza Knoop e densidade de ligações cruzadas

Em uma matriz metálica, com abertura circular central (7mm de diâmetro x 2mm de profundidade), o compósito foi inserido em incremento único e fotoativado com as diferentes fontes de luz seguindo os tempos de exposição determinados. Todas as amostras foram confeccionadas em ambiente com temperatura controlada em 25°C, com variação de 1° C. Para cada grupo testado, foram realizadas 10 amostras (n=10). Após a armazenagem (24 horas em ambiente seco e protegido de luz), 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 durômetro (HMV-2000, Shimadzu, Tokyo 101, Japão), com aplicação de 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 5 endentações.

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 análise indireta 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 2 fatores (compósito e fonte de luz) e as médias comparadas pelo teste de Tukey (5% de significância).

3 Resultados

A figura 1 mostra os espectros de emissão de luz das fontes de luz utilizadas no estudo.

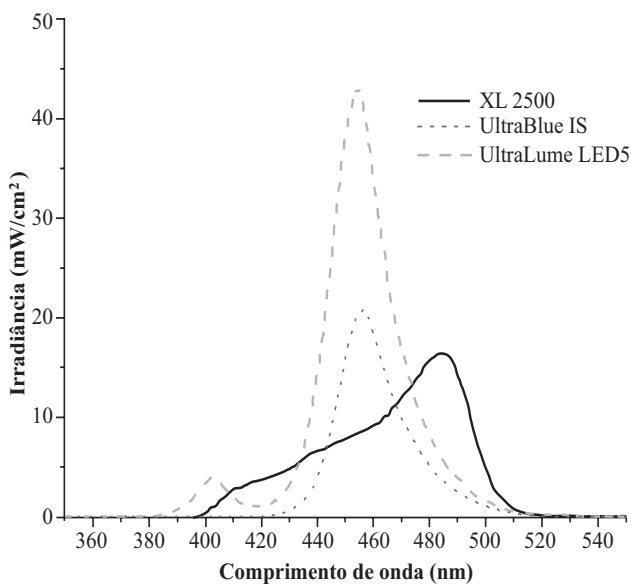


Figura 1. Espectro de emissão de luz dos aparelhos fotoativadores

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 no mínimo 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 (mW/cm ²)	UltraLume LED5 (mW/cm ²)	XL 2500 (mW/cm ²)
Entre 190-400nm	0	27,3	1,8
Entre 400-515nm	589	1264,4	832,7
Acima 515 nm	1	8,3	5,5
Total	600	1300	840

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:

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

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 <i>A,a</i>	46,0 <i>A,a</i>	49,6 <i>A,a</i>
Opallis	38,7 <i>B,a</i>	28,1 <i>C,b</i>	35,9 <i>B,a</i>
CQ	34,8 <i>B,a</i>	34,0 <i>B,a</i>	32,3 <i>BC,a</i>
CQ/PPD	23,9 <i>C,b</i>	22,2 <i>D,b</i>	28,9 <i>C,a</i>
PPD	22,2 <i>C,a</i>	21,9 <i>D,a</i>	24,0 <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).

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 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.

4 Discussão

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 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, quando comparado aos monômeros BisEMA e UDMA utilizados nos compósitos experimentais, devido a presença de grupamentos hidroxila em sua molécula; além de que a falta de um agente de ligações cruzadas como o monômero TEGDMA, leva ao maior efeito do etanol sobre a matriz orgânica do compósito e, conseqüentemente, a maior diminuição de dureza após imersão em etanol²³.

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 a parte do monômero BisGMA e também possui o monômero TEGDMA na composição, um diluente que promove maior quantidade de ligações cruzadas no polímero²³.

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 foram verificados.

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 compósitos²⁸. Emami e Soderholm²⁹, estudando a cinética de polimerização desencadeada pelos fotoiniciadores CQ e PPD, verificaram que a taxa de conversão 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)³⁰ 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)³⁰, 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)³⁰, 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.

Maior tempo de fotoativação seria recomendado não somente pela diferença na velocidade de liberação de radicais livres entre os 2 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 nm¹⁶ 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 e Chae³¹ encontraram resultados semelhantes, no qual resinas experimentais preparadas com PPD apresentaram maior densidade de ligações cruzadas que as resinas preparadas com CQ. Segundo esses autores, isso ocorreu devido 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 diferentes gerações apresentando 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.

Reação de polimerização mais lenta, provocada por irradiância baixa, é geralmente associada a poucos centros de crescimento polimérico, o que pode resultar em um polímero mais linear. Enquanto isso, a alta irradiância geralmente leva à formação de múltiplos centros de crescimento polimérico e favorece a formação de polímeros com maior densidade de ligações cruzadas³². 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 enzimáticos²³.

5 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

1. Blankenau RJ, Kelsey WP, Cavel WT, Blankenau P. Wavelength and intensity of seven systems for visible light-curing composite resins: a comparison study. *Journal of American Dental Association*. 1983;106(4):471-4.
2. Cook WD. Curing efficiency and ocular hazards of dental photopolymerizationsources. *Biomaterials*. 1986;7(6):449-54.
3. Ruyter IE, Oysaed H. Conversion in different depths of ultraviolet and visible light activated composite materials. *Acta Odontologica Scandinavica* 1982;40(3):179-92.
4. Rueggeberg FA. Contemporary issues in photocuring. *Compendium of continuing education in dentistry*. 1999;20:S4-S15.
5. Burgess JO, Walker RS, Porche CJ, Rappold AJ. Light curing: an update. *Compendium of continuing education in dentistry*. 2002;23:889-92.
6. 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.
7. 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.
8. Tango RN, Komori PCP, Brandt WC, Correr-Sobrinho L, Sinhoreti MAC, Kimpara ET. Influência de materiais restauradores indiretos no espectro de luz emitido por diferentes fotoativadores. *UNOPAR Científica, Ciências Biológicas da . Saúde*. 2009;11(2):11-4
9. Park YJ, Chae KH, Rawls HR. Development of a new photoinitiation system for dental light-cure composite resins. *Dental Materials*. 1999;15:120-7.
10. 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.
11. Stansbury JW. Curing dental resins and composites by photopolymerization. *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry*. 2000;12:300-8.
12. Brandt WC, Consani S, Sinhoreti MAC, Cavalcante LMA, Schneider LFJ. Grau de conversão e densidade de ligações cruzadas de compósitos formulados com diferentes fotoiniciadores. *Revista da Faculdade de Odontologia de Passo Fundo*. 2009;14(3):239-245.
13. 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.
14. 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.
15. 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.
16. Neumann MG, Miranda Junior 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.
17. Price RBT, Felix CA, Andreou P. Evaluation of a dual peak third generation LED curing light. *Compendium of continuing education in dentistry*. 2005;26(5):331-347.
18. Emami N, Söderholm KM, Berlung LA. Efect of light power density variations on bulk curing properties of dental composites. *Journal of Dentistry*. 2003;31:189-96.
19. Myjaziaki 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. 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.
21. Caughman WF, Caughman GB, Shiflett RA, Rueggeberg FA, SchusterGS. Correlation of cytotoxicity, filler loading and curing time of dental composites. *Biomaterials*. 1991;12:737-40.
22. 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.
23. Asmussen E, Peutzfeldt A. Two-step curing: influence

- on conversion and softening of a dental polymer. *Dental Materials*. 2003;19:466-70.
24. Musanje L, Darvell BW. Polymerization of resin composite restorative materials: exposure reciprocity. *Dental Materials*. 2003;19:531-41.
 25. Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of pulse-delay curing on softening of polymer structures. *Journal of Dental Research*. 2001;80:1570-3.
 26. Ferracane JL. Elution of leachable components from composites. *Journal of Oral Rehabilitation*. 1994;21:441-52.
 27. Ferracane JL, Berge HX. Fracture toughness of experimental dental composites aged in ethanol. *Journal of Dental Research*. 1995;74:1418-23.
 28. Rueggeberg FA, Craig RG. Correlation of parameters used to estimate monomer conversion in a light-cured composite. *Journal of Dental Research*. 1988;67(6):932-7.
 29. Emami N, Soderholm KJ. Influence of light-curing procedures and photo-initiator/co-initiator composition on the degree of conversion of light-curing resins. *Journal of materials science. Materials in medicine*. 2005;16(1):47-52.
 30. 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]. Piracicaba: Faculdade de Odontologia de Piracicaba; 2007.
 31. Sun GJ, 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.
 32. Brandt WC, Moraes RR, Correr-Sobrinho L, Sinhoreti MAC, Consani S. Effect of different photo-activation methods on push out force, hardness and cross-link density of resin composite restorations. *Dent Mater* 2008;24(6):846-50