

UNIVERSIDADE BANDEIRANTE ANHANGUERA
Programa de Pós Graduação em Biomateriais
Área de Concentração: Biomateriais em Odontologia

JOSÉ MANUEL CES RODRIGUEZ

**EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE CANFOROQUINONA NAS
CARACTERÍSTICAS DE POLIMERIZAÇÃO E PROPRIEDADES
MECÂNICAS DE COMPÓSITOS EXPERIMENTAIS**

SÃO PAULO - SP
2013

UNIVERSIDADE BANDEIRANTE ANHANGUERA
Programa de Pós Graduação em Biomateriais
Área de Concentração: Biomateriais em Odontologia

JOSÉ MANUEL CES RODRIGUEZ

**EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE CANFOROQUINONA NAS
CARACTERÍSTICAS DE POLIMERIZAÇÃO E PROPRIEDADES
MECÂNICAS DE COMPÓSITOS EXPERIMENTAIS**

Dissertação apresentada à Banca Examinadora
da Universidade Bandeirante Anhanguera –
UNIBAN como requisito para a obtenção do título
de Mestre em Biomateriais.

Orientadora: Prof^a Dra.: Roberta Caroline Bruschi Alonso

SÃO PAULO
2013

Folha de aprovação

Rodriguez, JMC. Efeito da concentração de canforoquinona nas características de polimerização e propriedades mecânicas de compósitos experimentais. Dissertação apresentada à Banca Examinadora da Universidade Bandeirante Anhanguera – UNIBAN como requisito para a obtenção do título de MESTRE em Biomateriais.

Aprovado em:

Banca Examinadora:

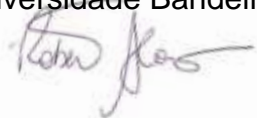
Presidente e Orientador

Nome: Profa. Dra. Roberta Caroline Bruschi Alonso

Titulação: Doutorado em Materiais Dentários pela Faculdade de Odontologia de Piracicaba - UNICAMP

Instituição: Universidade Bandeirante Anhanguera

Assinatura:



2ª Examinador

Nome: Profa. Dra. Andréia Bolzan de Paula

Titulação: Doutorado em Materiais Dentários pela Faculdade de Odontologia de Piracicaba - UNICAMP

Instituição: Faculdade de Odontologia de Piracicaba - UNICAMP

Assinatura:

3ª Examinador

Nome: Prof. Dr. Fábio Dupart Nascimento

Titulação: Doutorado em Ciências Biológicas (Biologia Molecular) pela Universidade Federal de São Paulo

Instituição: Universidade Bandeirante Anhanguera

Assinatura:

DEDICATÓRIA

A Deus, ao meu pai Ogun, a todos Orixás, aos meus guardiões e guias espirituais que tem me iluminado e protegido durante toda a minha caminhada nesta vida.

À minha mãe, Margarita Rodriguez y Castro (*in memorian*) e ao meu pai , José Manuel CesCarleos, com amor, admiração e gratidão pela dura tarefa de me ajudar a desenvolver o gosto pela aquisição do conhecimento, bem como pelo incansável esforço laborativo dispendido durante toda a minha infância e adolescência para garantir a minha educação.

À minha amada esposa, Erica Pinheiro Lopes Ces, com amor, admiração e gratidão por sua compreensão, carinho, presença e incansável apoio e motivação ao longo do período de elaboração deste trabalho e de toda a nossa vida em conjunto.

Ao meu querido filho, Victor Lopes com amor, carinho e gratidão por sua paciência, compreensão e amor que foram fundamentais para vencer este desafio.

AGRADECIMENTO ESPECIAL

À Profa. Dra. Roberta Caroline Bruschi Alonso, minha orientadora que com sua paciência e compreensão, me ajudou a completar com êxito essa difícil tarefa.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Bandeirante Anhanguera – UNIBAN, pela oportunidade da realização desse trabalho e pela bolsa de estudos concedida;

Ao Dr. Camillo Anauate Netto, coordenador do Curso de mestrado em Biomateriais da Universidade Bandeirante Anhanguera – UNIBAN pela oportunidade da realização desse trabalho;

Aos professores do Curso de Mestrado Biomateriais em Odontologia pelos ensinamentos e aprofundamento de conhecimentos científicos para o trabalho e para a vida;

Aos meus pais José Manuel Ces Carleos e Margarita Rodriguez Y Castro, responsáveis pela formação de meu caráter e personalidade;

À minha querida esposa Erica Pinheiro Lopes Ces e ao meu filho Victor Lopes que sempre estiveram me apoiando e incentivando no enfrentamento das dificuldades cotidianas;

Ao meu amigo Luciano Marcelo Medeiros pelo apoio e incentivo nas horas mais difíceis;

Aos meus colegas professores do Colégio Exatus e da Escola São Teodoro de Nossa Senhora de Sion pelo apoio e incentivo.

Aos Coordenadores Ismael Mendonça e Luiz Alvindos cursos de Engenharia Elétrica e Mecatrônica da Universidade Bandeirante Anhanguera – UNIBAN – ABC pelo intenso apoio dado nos momentos necessários.

“Além de viajante, o homem é a viagem – objeto e sujeito da travessia,
em cujo processo o mundo se faz.”

Benedito Nunes (1929-2011)

RESUMO

Objetivo: O objetivo deste estudo foi determinar o efeito da concentração de canforoquinona nas características de polimerização (grau de conversão e densidade de ligações cruzadas) e propriedades mecânicas (dureza, resistência à flexão e módulo de elasticidade) de compósitos resinosos experimentais. **Materiais e Métodos:** Foram preparados 3 compósitos a base de BisGMA/TEGDMA (proporção 65:35) e partículas de BaAlSi e sílica (65% em peso) com diferentes concentrações de amina/canforoquinona (C1 – 0,5%; C2 – 1%; C3 – 1,5%). Para todos os testes, os compósitos foram fotoativados por 40s com aparelho de lâmpada halógena XL2500 (3M ESPE) com intensidade luminosa de 700 mW/cm². O grau de conversão foi determinado através de Espectroscopia de Infravermelho Transformada de Fourier (FTIR) (n=3) em espectroscópio (Bomem, MB-102). Para determinação da dureza e densidade de ligações cruzadas, espécimes circulares com 7 mm de diâmetro e 1 mm de espessura de cada material foram confeccionadas em matriz metálica. A dureza Knoop foi mensurada utilizando um microdurômetro (HMV 2000, Shimadzu) com carga de 50 g aplicada durante 15 s. Foram realizadas três endentações em cada amostra. Avaliação indireta da densidade de ligações cruzadas (DLC) foi realizada através de mensurações de dureza antes e após armazenagem em álcool absoluto durante 24 h e determinação da taxa de amolecimento, sendo que a mesma amostra foi utilizada para os testes de dureza e densidade de ligações cruzadas (n=10). Para determinação da resistência à flexão e módulo de elasticidade, espécimes em forma de barra (7 mm comprimento x 2 mm largura X 1 mm espessura) foram confeccionados em matriz de silicone (n=10). A avaliação da resistência à flexão e módulo de elasticidade foi realizado com teste de 3 pontos em máquina de testes universal Instron (distância entre apoios de 5 mm, carregamento compressivo, velocidade 1 mm/min). Os dados obtidos foram submetidos a Análise de Variância (ANOVA) e Teste de Tukey ($\alpha=0,05$). **Resultados:** Considerando as características de polimerização (grau de conversão e densidade de ligações cruzadas), observou-se que o compósito com menor concentração de canforoquinona (C1) apresentou grau de conversão significativamente inferior e taxa de amolecimento significativamente superior ao observado para o compósito com maior concentração de canforoquinona (C3). O compósito C2 apresentam resultados intermediários, não apresentando diferença significativa de C1 e

de C3. Considerando as propriedades mecânicas (dureza, módulo de elasticidade e resistência a flexão), observou-se que o compósito com maior concentração de canforoquinona (C3) apresenta valores significativamente maiores que os compósitos com menor concentração de canforoquinona (C1 e C2). O compósito C2, apresenta resultados intermediários, significativamente diferentes de C1 e C3. O compósito C1 apresenta os menores valores. **Conclusão:** O aumento da concentração de fotoiniciadores aumenta significativamente o grau de conversão, a densidade de ligações cruzadas, além da resistência mecânica dos compósitos. Nas condições testadas, a concentração do sistema de iniciação mais favorável foi de 1,5% (compósito C3) .

Palavras-chave: compósitos odontológicos, canforoquinona, concentração de fotoiniciadores, grau de conversão, propriedades mecânicas.

ABSTRACT

Purpose: The aim of this study was to determine the effect of camphorquinone concentration on the characteristics of polymerization (degree of conversion and crosslink density) and mechanical properties (hardness, flexural strength and modulus of elasticity) of experimental resin composites. **Materials and Methods:** Three experimental composites based on BisGMA/TEGDMA (65:35) and BaAlSi and silica particles (65 wt%) with different concentrations of amine/camphorquinone (C1 – 0.5%; C2 – 1%; C3 – 1.5% of the resin matrix) were prepared. For all tests, the composites were light cured using halogen light curing unit (XL 2500 , 3M ESPE) for 40s with a light intensity of 700 mW/cm². The degree of conversion was determined by Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FTIR) (n = 3) in the spectroscope (Bomem, MB-102). For the determination of hardness and crosslink density, circular specimens (7 mm in diameter and 1 mm in thickness) of each experimental composite were fabricated using metallic matrix. Knoop hardness was measured using a microhardness tester (HMV 2000, Shimadzu) with a load of 50 g applied for 15 s. Three indentations were performed each specimen. An indirect evaluation of the crosslinking density (DLC) was carried out by measurement of hardness before and after storage in absolute ethanol for 24 h and determining the rate of softening (n = 10). To determine the flexural strength and elastic modulus, bar-shaped specimens (7mm long x 1 mm width x 2mm thick) were prepared using silicone matrix (n = 10). The evaluation of the flexural strength and elastic modulus was conducted using a 3 point-test at Instron universal testing machine (distance between supports 5 mm, a compressive load, crosshead speed 1 mm / min). Data were submitted to ANOVA and Tukey's test ($\alpha=0.05$). **Results:** Considering the characteristics of polymerization (degree of conversion and crosslink density), it was observed that the composite with lower concentration of camphorquinone (C1) showed degree of conversion significantly lower and rate of softening significantly higher than the composite with higher concentration of camphorquinone (C3). The composite C2 showed intermediate results, with no significant difference either from C1, or from C3. Considering the mechanical properties (hardness, modulus of elasticity and flexural strength), it was observed that the composite with higher concentration of camphorquinone (C3) showed values significantly higher than those observed for the composites with lower concentration of camphorquinone (C1 and C2). The composite C2

showed intermediate results, which were significantly different from C1 and from C3. The composite C1 showed the lowest values. **Conclusion:** The increase in photoinitiator concentration significantly increases the degree of conversion, the crosslink density, and mechanical strength of the composites. Under the conditions evaluated, the most favorable concentration of the photoinitiator system was 1.5% (composite C3).

Keywords: dental composites, canphorquinone, photoinitiator concentration, degree of conversion, mechanical properties.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	17
2.1. TIPOS DE FOTOINICIADORES.....	17
2.2. CANFOROQUINONA.....	17
2.3. MECANISMO DE GERAÇÃO DE RADICAIS LIVRES PELA CANFOROQUINONA.....	19
3. PROPOSIÇÃO.....	22
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	23
4.1. FORMULAÇÃO DOS COMPÓSITOS EXPERIMENTAIS.....	23
4.2. GRAU DE CONVERSÃO.....	24
4.3. DUREZA E DENSIDADE DE LIGAÇÕES CRUZADAS.....	27
4.4. RESISTENCIA À FLEXÃO E MÓDULO DE ELASTICIDADE.....	29
5. RESULTADOS.....	31
5.1. GRAU DE CONVERSÃO	31
5.2. DENSIDADE DE LIGAÇÕES CRUZADAS	32
5.3. DUREZA.....	33
5.4. RESISTÊNCIA A FLEXÃO.....	34
5.5. MÓDULO DE ELASTICIDADE.....	35
6. DISCUSSÃO.....	37
7. CONCLUSÕES.....	38
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	41

1. INTRODUÇÃO

A introdução e desenvolvimento dos compósitos odontológicos como material restaurador estético representou um grande avanço para a Odontologia. Atualmente, os compósitos são considerados a primeira opção para a restauração de dentes anteriores e posteriores. Isso porque, atualmente, esses materiais apresentam propriedades ópticas e propriedades mecânicas satisfatórias e boa estabilidade química na cavidade oral. Entretanto, para que essas propriedades sejam obtidas, uma polimerização eficiente é de fundamental importância. Assim a polimerização eficiente, determinada pelo alto grau de conversão, favorecerá a longevidade clínica da restauração, por melhorar a biocompatibilidade, aumentar a estabilidade de cor, resistência ao desgaste e à fratura. O grau de conversão desses materiais é diretamente influenciado pela composição do material (monômeros constituintes da matriz; tipo e tamanho das partículas de carga; concentração de fotoiniciador, co-iniciador e inibidor), pela intensidade e comprimento de onda da luz emitida pelo aparelho fotoativador, pelo tempo de exposição, e ainda, pela técnica de fotoativação (PIRES et al., 1993; BARGHI; BERRY; HATTON, 1994; CAUGHMAN; RUEGGEBERG; CURTIS, 1995; PEREIRA, 1995; TARLE et al., 2002).

A formulação do compósito é um importante fator a ser considerado, pois tem influência sobre todas as propriedades mecânicas do material, além de ser fator determinante das características de polimerização. O tipo e a concentração do sistema de iniciação (fotoativador/co-iniciador), assim como a composição do sistema monomérico são fatores importantes para determinar o grau de conversão (PARK et al., 1999). As características químicas e a concentração do sistema de fotoiniciação também determinam, devido a formação de radicais livres, a velocidade de reação e a taxa de desenvolvimento da tensão de contração (RUEGGEBERG et al., 1997; NEUMANN et al., 2006).

Com uma diminuição da concentração de fotoiniciadores, a tensão de contração tende a uma redução (VENHOVEN et al., 1996), o que, em tese, favoreceria o selamento marginal da restauração, entretanto isso também poderia dificultar o processo de polimerização, reduzindo as propriedades mecânicas do material.

Na grande maioria dos compósitos odontológicos comercialmente disponíveis, o processo de polimerização é iniciado pela canforoquinona (CQ) em associação a uma

amina terciária. O processo ocorre da seguinte maneira: ao receber luz em comprimento de onda apropriado (400 a 550 nm), o grupamento carbonila da CQ entra em estágio de excitação, chamado “triplete”, com meia-vida de 0,5 ms. Neste estágio, caso a CQ encontre uma molécula “doadora” de átomos de hidrogênio (na grande maioria dos casos, um amina terciária), forma-se um complexo excitado chamado “exciplexo”. Neste momento, o co-iniciador (amina) “doa” um átomo de hidrogênio formando dois radicais livres, um radical amino e outro radical cetila. Entretanto, apenas o radical amino inicia o processo de polimerização, enquanto o radical cetila pode até ser um fator de retardo da reação, pois este radical pode se unir a uma cadeia em propagação, causando terminação prematura da cadeia polimérica (COOK 1992, STANSBURY 2000; CORRÊA 2003).

Mesmo sendo um fotoiniciador eficiente, a canforoquinona apresenta coloração amarela intensa, o que é prejudicial em termos estéticos, especialmente para a obtenção de compósito de cores mais claras (TAIRA et al., 1988; RUEGGEBERG, ERGLE & LOCKWOOD, 1997; KALLIYANA KRISHNAN & YAMUNA, 1998; PARK, CHAE & RAWLS, 1999). Frente a isso, deve-se considerar a possibilidade de utilizar a menor concentração de CQ possível, para favorecer a adaptação da cor do compósito à cor dos dentes naturais. Assim, é de grande importância encontrar uma concentração de fotoiniciador que garanta polimerização adequada e não prejudique esteticamente o compósito.

O estudo de MOIN JAN *et al.* (2001) objetivou encontrar concentração adequada de fotoiniciador, considerando parâmetros como grau de conversão e iniciadores lixiviados do compósito. Observou-se que a concentração ótima para a combinação CQ/DMAEMA seria de 0,5% em peso, na proporção 1:1 para compósitos a base de UDMA/TEGDMA. Ainda, foi observada redução do grau de conversão e aumento nos componentes lixiviados (especialmente CQ) nos compósito com concentrações de 0,8 e 0,9% de CQ/DMAEMA. O uso de concentração maior que a ótima pode comprometer a estética das restaurações dentárias, devido a influência de moléculas residuais de CQ não reagidas. Além disso, a concentração elevada CQ pode também comprometer a biocompatibilidade geral dos materiais, devido à lixiviação das moléculas não reagidas de CQ na saliva e nos tecidos circundantes (MUSANJE, 2009). Um nível mais elevado de conversão permite a formação de um material restaurador com melhores

propriedades mecânicas, tais como: resistência à compressão, ao desgaste e à fratura, além de uma maior dureza.

Por outro lado, uma concentração de fotoiniciadores menor do que a adequada tem sido associada a redução da biocompatibilidade, da estabilidade de cor, baixas propriedades físicas e mecânicas, baixa resistência ao desgaste e, potencialmente, o fracasso precoce da restauração (MUSANJE, 2009). Todos os problemas citados são relacionados à polimerização ineficiente.

Quando a polimerização é insuficiente, o grau de conversão é baixo e todas as propriedades mecânicas são prejudicadas. Adicionalmente, a presença de uma maior quantidade de monômeros residuais compromete a biocompatibilidade do compósito (ALVIN et al 2009).

PFEIFER et al (2009) avaliaram compósitos experimentais a base de BISGMA/TEGDMA com três concentrações de fotoiniciadores (2,4%, 1,2% e 0,6% em peso, na razão de 2 CQ:1 amina terciária). Como resultados, observou-se menor tensão de contração para o material com menor concentração de fotoiniciadores (0,6%) e tensões semelhantes para os materiais com concentrações intermediária (1,2%) e alta (2,4%). A redução da tensão observada para o material com menor concentração de fotoiniciadores foi explicada pela redução do grau de conversão, e seu efeito sobre o módulo de elasticidade, uma vez que a contração volumétrica permaneceu constante para as três concentrações. A diferença de velocidade de reação entre os dois materiais de maior concentração não se refletiu em diferença nos valores de tensão (PFEIFER et al., 2009).

SCHENEIDER et al. (2008) também avaliaram materiais com diferentes concentrações de fotoiniciadores, e observaram que o aumento na concentração final de 0,5 para 1,5% em peso proporcionou um aumento do grau de conversão e da taxa máxima de polimerização. Entretanto, a partir de um estudo comparando diferentes proporções canforoquinona/amina observou-se que na proporção de 2 CQ:1 amina (0,3:0,15 em peso), o excesso de canforoquinona acarreta em redução na velocidade de polimerização e em discreta redução da conversão do material (SCHENEIDER et al., 2009)

Desta forma, observa-se a necessidade de estudos acerca do sistema de fotoiniciação dos compósitos, tanto no que se refere a sua composição como a sua

concentração, uma vez que estas características têm efeito determinante na polimerização de um compósito.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. TIPOS DE FOTOINICIADORES

Considerando o processo de geração dos radicais livres, os fotoiniciadores podem ser classificados em dois tipos (ANDRZEJEWSKA, 2001):

- **Tipo I:** A geração de radicais livres ocorre por clivagem, ou seja, através da quebra das moléculas de carbono dos grupos carbonila, não havendo necessidade de um co iniciador para iniciar a reação. Exemplos desse tipo de fotoiniciador são a FenilPropadiona (PPD) e o óxido de bisaquilfosfina (BAPO).
- **Tipo II:** Nesse tipo de fotoiniciador, para haver geração dos radicais, as moléculas necessitam de um auxiliar, o co-iniciador, para desencadear a reação. Neste caso, o co-iniciador não absorve luz, mas interage com o iniciador.. Como maior exemplo deste grupo tem-se a canforoquinona.

2.2. CANFOROQUINONA

Atualmente, a canforoquinona é o fotoiniciador mais frequentemente utilizado nos compósitos odontológicos comercialmente disponíveis.

A canforoquinona é uma dicetona, cuja estrutura química pode ser observada na Figura 1.

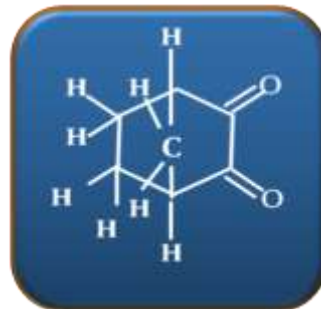


Figura 1. Estrutura química da Canforoquinona.

Este fotoiniciador é capaz de absorver luz numa faixa que cobre boa parte do espectro da luz visível entre 375 nm e 500 nm, entretanto sua máxima sensibilidade está relacionada aos comprimentos de onda de uma faixa bem mais estreitas desse espectro, que vai de 450 nm a 490 nm, sendo que o pico de absorção ocorre em 465 nm (Nomoto, 1997). Esse espectro de absorção de luz é bastante conveniente pois

apresenta boa correspondência com os espectros de emissão das fontes de luz disponíveis, tanto aquelas à base de lâmpadas halógenas, mas em especial as fontes a base de lâmpadas LED. Na figura 2 pode-se verificar essa relação entre espectro de absorção da CQ e o espectro de emissão das fontes de luz.

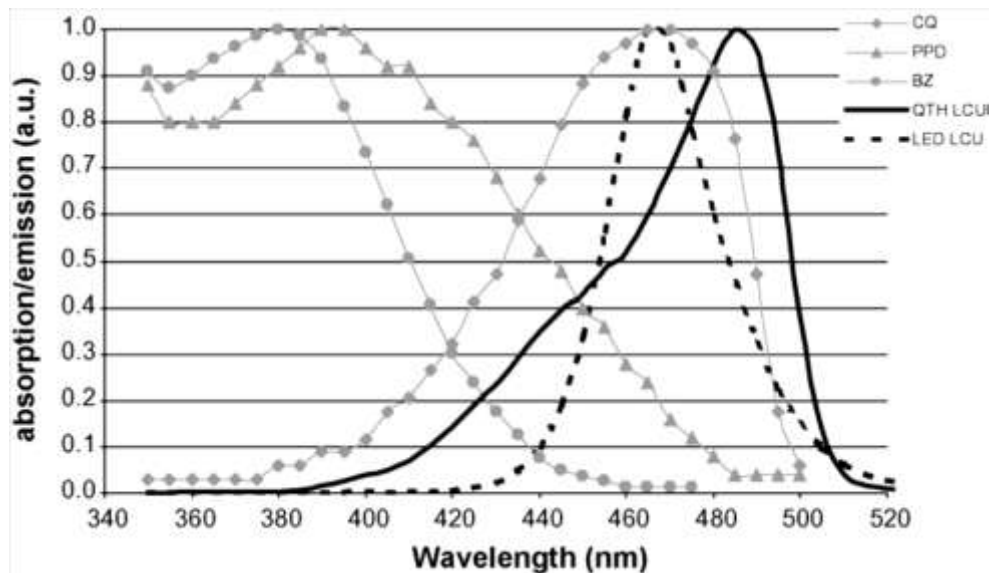


Figura 2. Distribuição espectral para fontes de luz LED e halógena em comparação com o espectro de absorção de diferentes fotoiniciadores. Figura extraída de Ogunyinka *et al.* Dental materials 23 (2007) 807–813

Na figura 2, pode-se comparar o espectro de absorção da CQ com o de outros fotoiniciadores (BZ – Benzil; PPD – Fenilpropadiona) e pode-se observar claramente a maior coincidência de seu espectro com os espectros de emissão tanto a fonte de luz halógena quanto da fonte de luz LED.

Entretanto, a CQ apresenta algumas desvantagens como baixa eficiência de polimerização quando comparada a outros fotoiniciadores, toxicidade e, sua tonalidade amarelo intenso (Figura 3), que pode gerar um efeito amarelado indesejável na aparência estética do material polimerizado (Park YJ *et al.*, 1999; Alvim HH *et al.*, 2007; Ilie N & Hickel R, 2008; Neumann MG *et al.*, 2006), dificultando a obtenção de compósitos em cores mais claras.

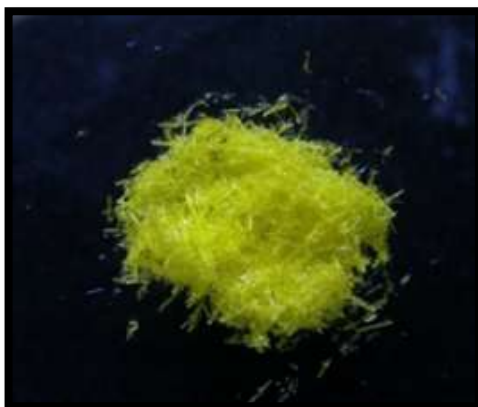


Figura 3. Pó de canforoquina, para verificação da cor amarela intensa.

2.3 MECANISMO DE GERAÇÃO DE RADICAIS LIVRES PELA CANFOROQUINONA

O mecanismo de iniciação pela CQ, envolve a presença de um co iniciador, usualmente derivado de amina. Nesses casos, após a absorção de luz na região do espectro de 400 a 550 nm, com pico de máxima absorção em 465 nm. Durante a fotoativação neste comprimento de onda, o grupamento carbonila pode passar a um estágio de excitação, chamado “triplete”, com meia-vida de 0,5 ms (TSAI & CHARNEY, 1969). Neste momento, pode ocorrer a fragmentação da molécula de canforoquinona. Entretanto, como os dois radicais carbonilas presentes na molécula da CQ estão estruturalmente conectados, pode ocorrer uma recombinação da molécula (SUN & CHAE, 2000), ou seja, a CQ pode retornar ao seu estágio inicial. Mas caso a CQ, já excitada, encontre uma molécula “doadora” de átomos de hidrogênio - antes de uma eventual “desativação” do estágio triplete – ocorre a geração de um estágio complexo excitado chamado “exciplexo”. Neste momento, o co-iniciador “doa” um átomo de hidrogênio e, conseqüentemente, gera dois radicais livres: um radical amino e outro cetila. (Stansbury JW, 2000). Entretanto, é apenas o radical amino que inicia o processo de polimerização, enquanto o radical cetila pode até ser um fator de retardo da reação, caso este se una a uma cadeia em propagação, levando a uma terminação prematura (COOK 1992, STANSBURY 2000; CORRÊA 2003). Uma representação esquemática desse processo pode ser observada na Figura 4.

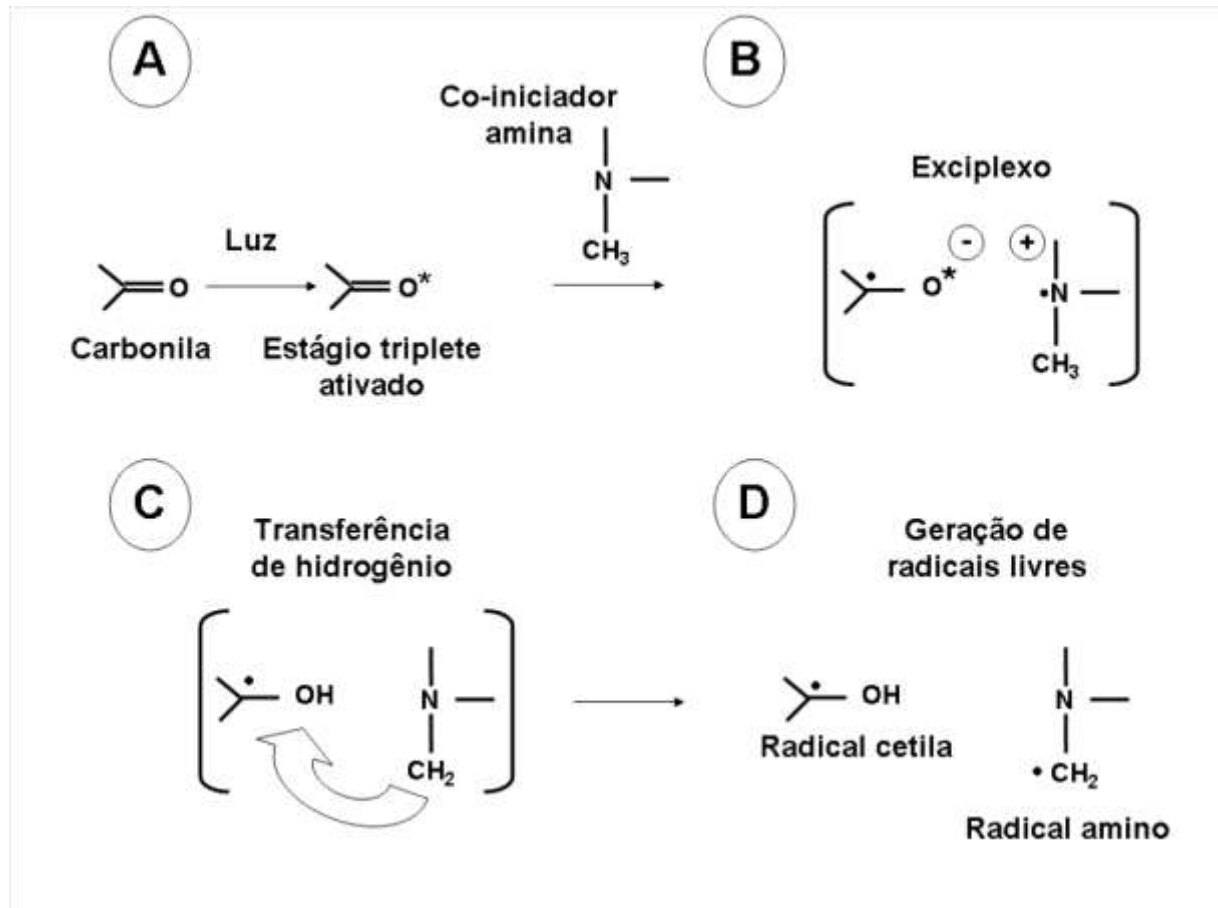


Figura 4. Representação esquemática do mecanismo de geração de radicais livres pela canforoquinona.

Figura extraída de:

Aplicação de sistemas fotoiniciadores alternativos em compósitos odontológicos. / Luis Felipe Jochims Schneider. -- Piracicaba, SP : [s.n.], 2008.

Orientador: Simonides Consani

Dissertação (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Odontologia de Piracicaba.

Segundo Shintani, *et al* (1985); Alvim, *et al* (2007); Peutzfeldt&Asmussen (1989), um fator que exerce forte influência na formação de radicais CQ/amina é a concentração de fotoiniciadores presente na composição, a qual varia conforme as marcas comerciais. Essa geração de radicais depende diretamente da proporção de canforoquinona e amina, assim como do tipo de amina pois algumas aminas podem ser utilizadas como inibidores de polimerização.

Fatores como: concentração de amina e canforoquinona, suas proporções, a estrutura molecular da amina, e a reatividade dos radicais formados para iniciar a polimerização do monômero, desempenham um importante papel na reação de

polimerização e, conseqüentemente, nas propriedades finais do polímero. Quando a concentração de amina é menor que a de CQ, a colisão espontânea das duas substâncias torna-se mais difícil devido à falta de disponibilidade das aminas. Sob essas condições, algumas moléculas de CQ em estágio triplete retornam ao seu estado fundamental, reduzindo a geração de radicais livres. Quando a concentração de amina é maior do que a de CQ, a produção de radicais depende somente da reatividade porque colisão entre as moléculas só irá ocorrer por excesso de amina. (COOK WD et al, 1992; YOSHIDA K & GREENER EH., 1994; JAKUBIAK J et al, 2001; JAKUBIAK J et al, 2003; DAVIDENKO N et al, 2005).

3. PROPOSIÇÃO

As características de polimerização dos compósitos fotoativados podem ser alteradas em função da concentração de fotoiniciadores. Dessa forma, o objetivo deste estudo foi determinar os efeitos da concentração de fotoiniciadores nas características de polimerização (grau de conversão e densidade de ligações cruzadas) e propriedades mecânicas (dureza, resistência à flexão e módulo de elasticidade) de compósitos resinosos experimentais.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Formulação dos compósitos experimentais

Para o preparo da matriz orgânica dos compósitos experimentais foram utilizados os monômeros dimetacrilatos BisGMA (BisfenolGlicidil Metacrilato – 65% em peso) e TEGDMA (Trietilenoglicoldimetacrilato – 35% em peso) ambos fabricados pela Sigma Aldrich. No sistema de fotoiniciação foram utilizados o fotoiniciador canforoquinona (CQ – Sigma Aldrich) e a amina 2-dimetilaminoetil metacrilato (DMAEMA – Sigma Aldrich), como co-iniciador na proporção de 1:1, nas seguintes concentrações: 0,5% (C1), 1,0% (C2) e 1,5% (C3). Além disso, foi adicionado à mistura o inibidor BHT (Hidroxibutil tolueno) na concentração de 0,1% para prevenir a polimerização espontânea dos dimetacrilatos. Finalizado o preparo da matriz orgânica, foram adicionadas partículas de carga de Bário Alumínio Silicato – BaAlSi com tamanho médio de 0,5 μm , silanizadas com γ -metacriloxipropiltrimetoxissilano e sílica coloidal - SiO_2 com tamanho médio de 0,04 μm . A proporção de total de carga foi de 65% em peso do compósito. E, considerando este conteúdo de carga, 80% são partículas de BaAlSi e 20% de SiO_2 . A descrição sumária dos compósitos experimentais pode ser observada na Tabela 1. Esta formulação foi selecionada com base nos estudos de Park *et al.*,(1999), Moin Jan *et al.*, (2001) e Atai & Watts (2006).

Tabela 1. Composição dos materiais experimentais utilizados neste estudo

Compósito	Composição
C1	BisGMA/TEGDMA (proporção 65:35); Sistema de fotoiniciação(CQ/DMAEMA – 1:1) – 0,5% Carga inorgânica (65%massa) – Vidro BaAlSi/ sílica coloidal (proporção 80:20)
C2	BisGMA/TEGDMA (proporção 65:35); Sistema de fotoiniciação(CQ/DMAEMA – 1:1) – 1,0% Carga inorgânica (65%massa) – Vidro BaAlSi/ sílica coloidal (proporção 80:20)
C3	BisGMA/TEGDMA (proporção 65:35); Sistema de fotoiniciação(CQ/DMAEMA – 1:1) – 1,5% Carga inorgânica (65%massa) – Vidro BaAlSi/ sílica coloidal (proporção 80:20)

Obs: A concentração do sistema de fotoiniciação é relacionada apenas a matriz resinosa. Ao se considerar o compósito como um todo é :

Compósito C1: Sistema de fotoiniciação: 0,170%, sendo 0,085% de CQ.

Compósito C2: Sistema de fotoiniciação: 0,350%, sendo 0,175% de CQ.

Compósito C3: Sistema de fotoiniciação: 0,520%, sendo 0,260% de CQ.

4.2. Grau de conversão

Três espécimes com 7 mm de diâmetro e 1 mm de espessura foram confeccionadas em matriz metálica com cada um dos compósitos experimentais (C1, C2 e C3). O compósito foi inserido em incremento único, coberto com uma tira de poliéster e fotoativados com aparelho de luz halógena XL 2500 (3M ESPE – St Paul, MN, EUA – Figura 5) com intensidade luminosa de 700 mW/cm² durante 40s. A dose de energia foi padronizada para todos os grupos em 28 J/cm². Todos os espécimes foram confeccionadas em ambiente com temperatura controlada em 25°C.



Figura 5. Aparelho fotoativador empregado XL 2500 – 3M ESPE.

A avaliação do grau de conversão foi realizada por Espectroscopia de Infravermelho Transformada de Fourier (FTIR). Após 24 horas de armazenagem a 37°C em ambiente seco e protegido de luz, os espécimes polimerizados foram moídos em triturador mecânico (Marconi, modelo MA590, Piracicaba-SP, Brasil – Figura 6). Após, 10 mg do pó de compósito foi misturado com 100 mg de pó de KBr. Esta mistura foi inserida em um pastilhador (Aldrich, Milwaukee, MI, USA – Figura 7) e pressionada em prensa hidráulica (CaverLaboratory Press, modelo 3648, Wabash, St Morris, USA) com carga de 8 toneladas para a obtenção de uma pastilha (Figura 8), que foi posicionada em um suporte e inserida no espectroscópio Bomem (MB-102, Quebec-Canadá – Figuras 9 e 10). Amostra de compósito não polimerizado foi analisada em uma janela metálica de silício para servir de padrão de comparação (Brandt et al, 2009).



Figura 6. Triturador Mecânico.



Figura 7. Pastilhador.



Figura 8. Pastilha.



Figura 9. Espectroscópio de Infravermelho Transformado de Fourier (FTIR).



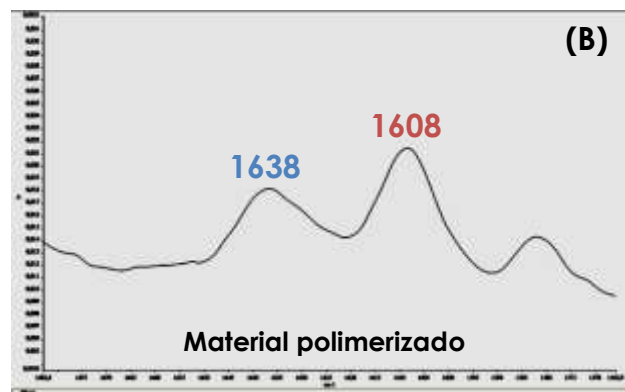
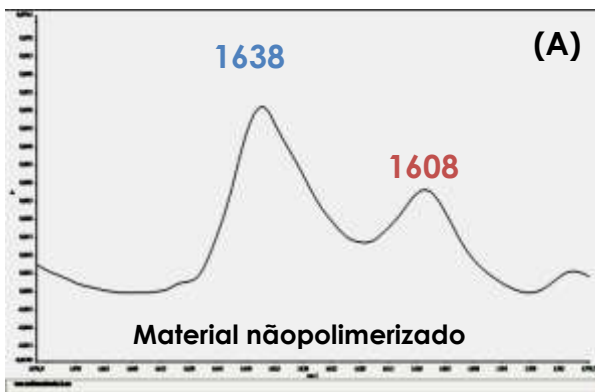
Figura 10. Detalhes da parte interna do espectroscópio.

As mensurações foram feitas em absorbância, com o espectrômetro FTIR (Bomem, modelo MB-102, Quebec-Canadá) operando sob as seguintes condições: comprimento de onda entre $300 - 4000 \text{ cm}^{-1}$; 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 (Figura 11). As alturas dos picos nestes sinais foi medida usando uma linha base tangenciando o espectro nos números de onda 1591 e 1652 cm^{-1} . Com estes dados, o grau de conversão foi determinado através das seguintes equações:

Eq1: Ligações duplas residuais (%) =

$$\frac{\text{absorção } 1638 \text{ cm}^{-1} / \text{absorção } 1608 \text{ cm}^{-1} \text{ (amostras polimerizadas)} \times 100}{\text{absorção } 1638 \text{ cm}^{-1} / \text{absorção } 1608 \text{ cm}^{-1} \text{ (amostras não-polimerizadas)}}$$

Eq2: Grau de conversão (%) = 100 – Ligações duplas residuais (%)



1638: C=C
Ligações alifáticas do
grupo metacrilato

1608: C...C
Ligações aromáticas do
bisfenol

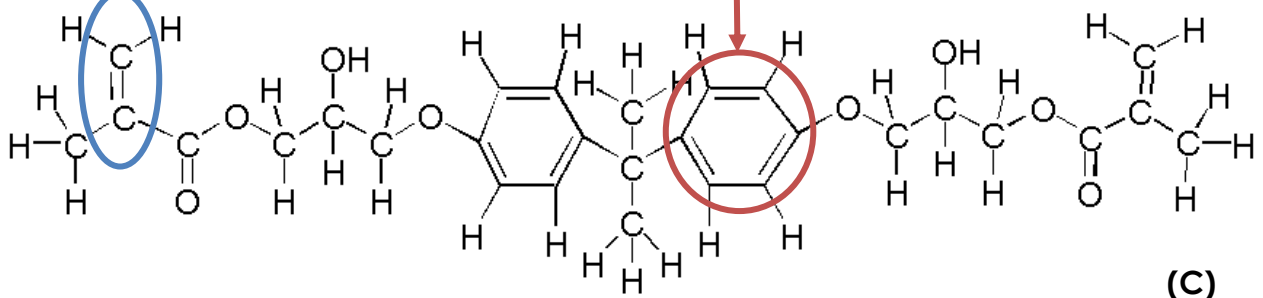


Figura 11. Picos de absorvância de material não polimerizado(A) e polimerizado(B), com apresentação da ligação correspondente na molécula de Bis-GMA(C). Nota-se a redução do pico 1638, equivalente à ligação alifática do grupo metacrilato quando o material é polimerizado.

Os dados obtidos foram submetidos a testes de normalidade e, em seguida, Análise de Variância (ANOVA) e teste de Tukey ($\alpha=0,05$) em um delineamento inteiramente casualizado.

4.3 Dureza e Densidade de ligações cruzadas

Foram confeccionados, em matriz metálica, dez espécimes circulares de cada compósito (Figura 12) com as dimensões 7 mm de diâmetro e 1 mm de espessura foram confeccionadas em matriz metálica com cada um dos compósitos experimentais (C1, C2 e C3). Da mesma maneira realizada no teste anterior, o compósito foi inserido em incremento único, coberto com uma tira de poliéster e fotoativado com aparelho de luz halógena XL 2500 (3M ESPE) com intensidade luminosa de 700 mW/cm^2 durante 40s. Após, os espécimes foram armazenados por 24h em ambiente seco e escuro e, em seguida, submetidos a acabamento manual (Figura 13) com lixas de carbetto de silício nas granulações 600 e 1200 (Norton S,A,, São Paulo, SP, Brasil) e polimento manual (Figura 14) com pastas diamantadas com partículas de $3 \mu\text{m}$ e $1 \mu\text{m}$.



Figura 12. Amostras circulares confeccionadas em matriz metálica.

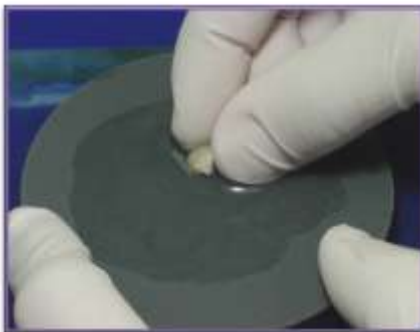


Figura 13. Acabamento manual com lixa de carbetto de silício.



Figura 14. Polimento manual com pasta diamantada.

Após os procedimentos de acabamento e polimento, as amostras foram lavadas com jato de água e levadas a um banho de ultrassom com água destilada por 10 minutos para a remoção de debris. Em seguida, foram realizadas as mensurações iniciais de dureza. A dureza Knoop inicial (D_1) foi mensurada utilizando um durômetro (HMV 2000, Shimadzu, Tokyo, Japão – Figura 15 A e B) com carga de 50 g aplicada durante 15 s. Foram realizadas três endentações (Figura 15C) na superfície de cada

espécime. Os valores, obtidos em micrometros, foram convertidos em número de dureza Knoop (KHN/Kgf/cm³), pelo software do aparelho e, para fins estatísticos, foi considerada a média das três endentações.

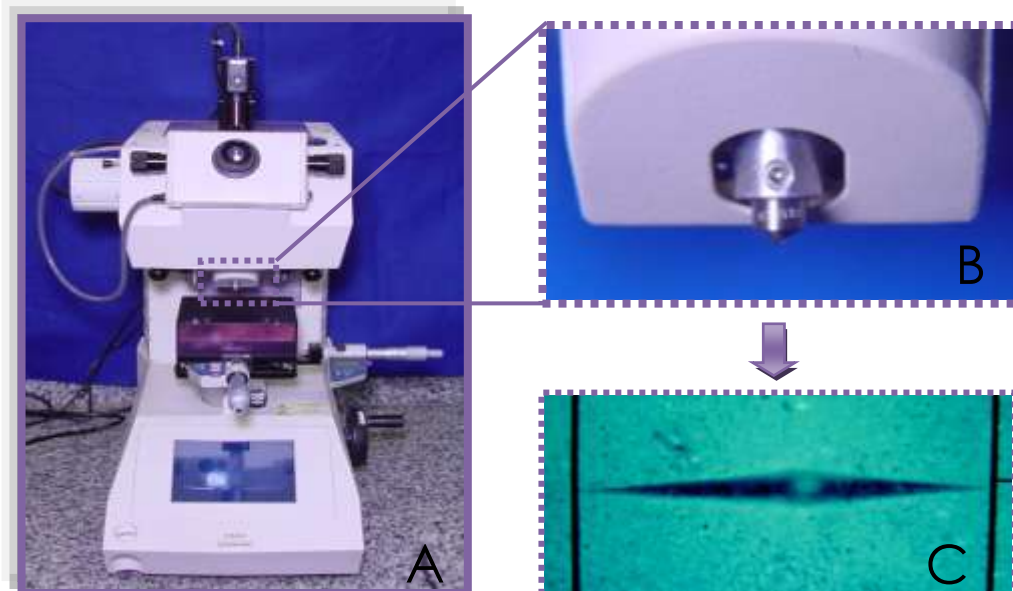


Figura 15. A. Microdurômetro(modelo HMV 2000, Shimadzu); B. Detalhe da ponta Knoop; C. Endentação provocada no material durante o teste de dureza Knoop.

Após as leituras iniciais (D_1), os espécimes foram armazenados durante 24 h em álcool absoluto a temperatura ambiente e, em seguida, foram novamente avaliados(D_2). A variação da dureza (ΔD) foi calculada de acordo com a equação:

$$\text{Eq3:} \quad \Delta D = 100 - (100D_2/D_1)$$

O fundamento deste teste baseia-se na relação entre a taxa de amolecimento (ΔD) e a densidade de ligações cruzadas. Foi demonstrado que redes poliméricas com alta densidade de ligações cruzadas são mais resistentes a degradação e sorção de solventes, enquanto que redes poliméricas mais lineares (com menor densidade de ligações cruzadas) apresentam mais espaço para difusão de moléculas de solventes (álcool, no caso deste estudo) dentro de sua estrutura, resultando em maior taxa de amolecimento (Ferracane, 2006; Schneider *et al*, 2008; Soh&Yap, 2004).

Os dados de dureza inicial (D_1) e taxa de amolecimento (ΔD) foram submetidos à análise estatística – testes de normalidade e, em seguida, análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey ($\alpha=0,05$).

4.4 Resistência à flexão e módulo de elasticidade

Para cada compósito experimental foram confeccionados 10 espécimes retangulares em forma de barra (7 mm de comprimento x 2 mm de largura x 1 mm de espessura) em matriz de silicone (Figura 16 A e B) para avaliação da resistência à flexão e módulo de elasticidade em teste de três pontos (Peutzfeldt & Asmussen, 2005). Esta dimensão do espécime foi selecionada para que a fotoativação pudesse ser realizada uma única vez (Figura 16C), de apenas 1 lado do espécime, uma vez que fotoativações múltiplas (como exigido no teste de flexão convencional ISO) poderiam mascarar os resultados pelo excesso de energia. A fotoativação das amostras foi realizada da mesma forma descrita nos testes anteriores (aparelho XL 2500 – 3M ESPE, com intensidade luminosa de $700\text{mW}/\text{cm}^2$ durante 40s). Posteriormente à fotoativação e à remoção da matriz, os excessos de compósito foram retirados com lâmina de bisturi e os espécimes (Figura 16D) foram acondicionados em ambiente escuro a 37°C durante 24 horas. Imediatamente antes do teste, a altura e espessura de cada espécime foi aferida com paquímetro digital (Mitutoyo, Brasil). Em seguida, cada corpo-de-prova foi posicionado em máquina de testes universal (Instron, modelo 4411, Buckinghamshire, Inglaterra) para avaliação da resistência à flexão (teste de 3 pontos - distância entre apoios de 5 mm, carregamento compressivo com velocidade de 1,0 mm/min – Figura 17).

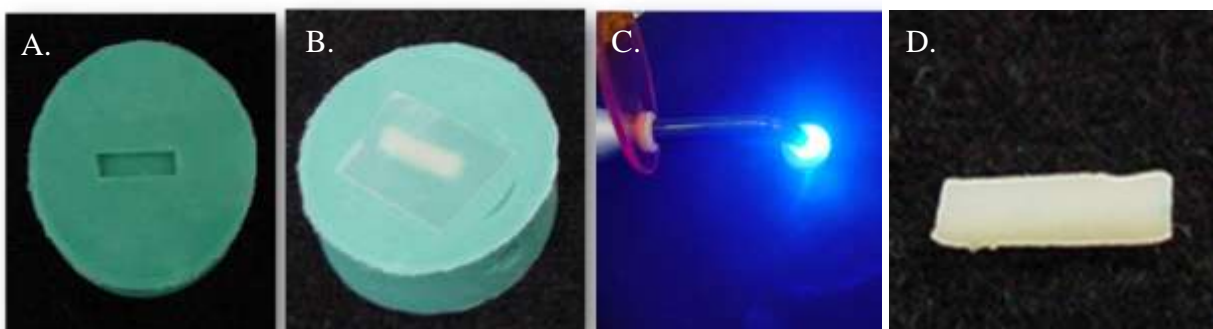


Figura 16. Confeção dos espécimes. A. Matriz de silicone; B. Preenchimento da matriz com compósito e posicionamento da tira de poliéster; C. Fotoativação; D. Espécime finalizado.

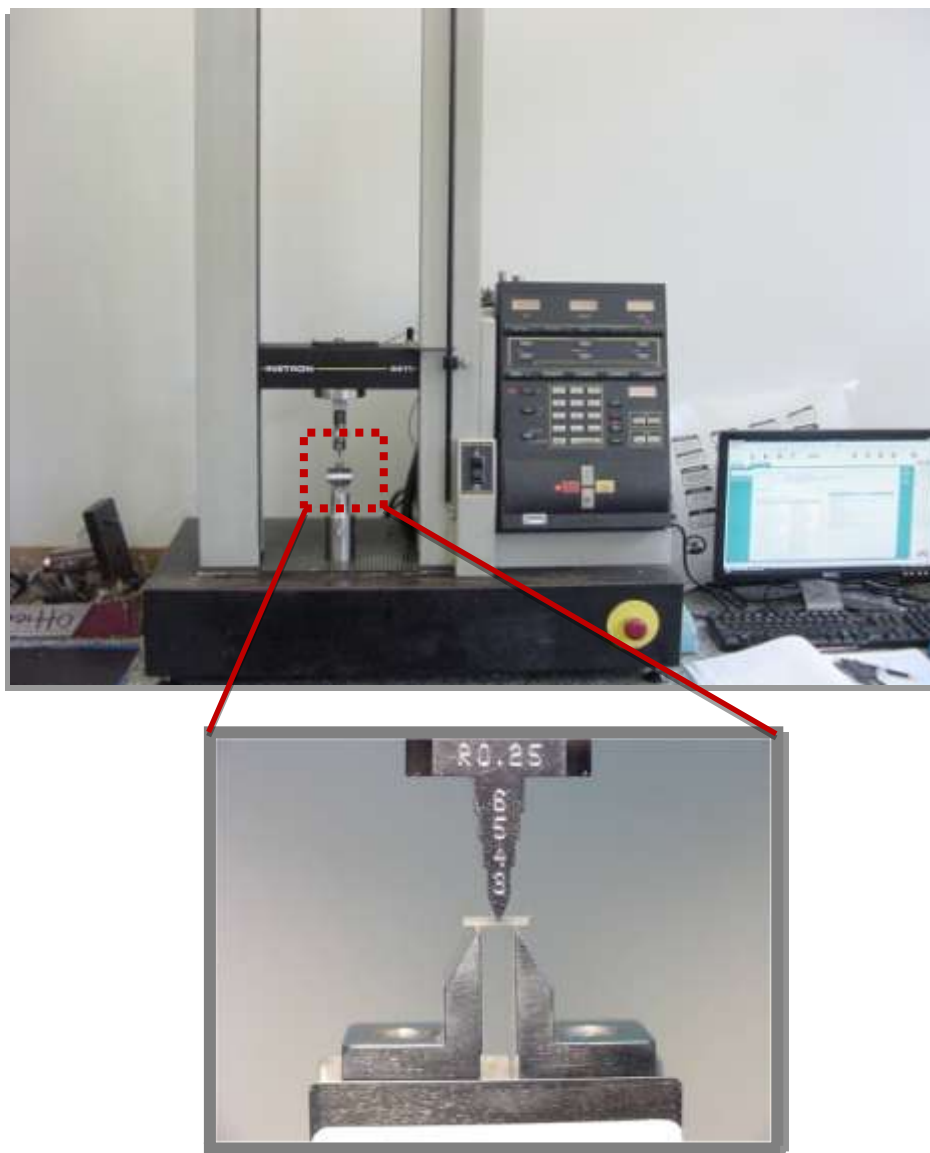


Figura 17. Máquina de ensaios universal Instron com aparato para teste de flexão de 3 pontos. Abaixo, detalhe do posicionamento da amostra.

Os dados de resistência, obtidos em Kgf, foram convertidos em MPa e o módulo de elasticidade foi calculado pelo software do equipamento. Os dados de resistência à flexão e módulo de elasticidade foram submetidos a testes de normalidade e, em seguida, a Análise de Variância (ANOVA) e teste de Tukey ($\alpha=0,05$) em um delineamento inteiramente casualizado.

5. RESULTADOS

5.1. Grau de conversão

Os resultados da análise estatística dos dados de grau de conversão estão apresentados nas Tabelas 2, 3 e 4.

Tabela 2. Avaliação da normalidade de distribuição dos dados de Grau de Conversão.

Teste (Estatística)	Valor	Vcrit	p-valor	Normal
Kolmogorov-Smirnov (D)	0.25684	0.27342	$p > .05$	Sim
Cramér-von Mises (W2)	0.08520	0.11937	$p > .15$	Sim
Anderson-Darling (A2)	0.48390	0.69290	$p > .15$	Sim
Kuiper (V)	0.36984	0.44804	$p > .15$	Sim
Watson (U2)	0.07675	0.10989	$p > .15$	Sim
Lilliefors (D)	0.25684	0.27100	$p > .05$	Sim
Shapiro-Wilk (W)	0.89435	0.22106		Sim

Tabela 3. Análise de variância dos dados de grau de conversão.

Fator de Variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	F	p
Tratamentos (Compósitos)	2	60,312	30,156	5,36	*
Resíduo	6	33,717	5,619		
Total	8	94,030			

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < ,01$)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($,01 \leq p < ,05$)

ns não significativo ($p \geq ,05$)

GL	GLR	F Crit	F	P
2	6	5,14	5,36	0,0461

Siglas: G.L. = Graus de liberdade; G.L.R. = Graus de liberdade do resíduo; S.Q. = Soma de quadrado; Q.M. = Quadrado médio; F = Estatística do teste F

Tabela 4. Médias (Desvio padrão) de grau de conversão (%).

Compósito	Médias (Desvio Padrão)
C1	47,7 (1,30) b
C2	50,1 (0,60) ab
C3	54,0 (3,84) a

Médias seguidas por letras diferentes diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5%

Média Geral = 50.61 Coeficiente de Variação% = 4.68 Ponto médio = 52.17

De acordo com a Tabela 2, observa-se que os dados de grau de conversão apresentam distribuição normal, o que possibilita a aplicação da Análise de variância.

A tabela 3 contém os resultados da análise de variância e pode-se verificar que que o tratamento (compósito) acarreta em efeitos significativos no grau de conversão.

Na tabela 4, pode-se verificar que o compósito com menor quantidade de canforoquinona (C1) apresenta grau de conversão significativamente inferior ao observado para o compósito com maior quantidade de canforoquinona (C3). O compósito C2 apresenta resultados intermediários, não apresentando diferença significativa nem de C1, nem C3.

5.2 Densidade de ligações cruzadas

A densidade de ligações cruzadas foi indiretamente avaliada através da determinação da taxa de amolecimento dos espécimes após imersão em solvente por 24h. Os resultados da análise estatística dos dados da taxa de amolecimento estão apresentados nas Tabelas 5, 6 e 7.

Tabela 5. Avaliação da normalidade de distribuição dos dados de taxa de amolecimento

Teste (Estatística)	Valor	Vcrit	p-valor	Normal
Kolmogorov-Smirnov (D)	0.13563	0.15918	$p > .15$	Sim
Cramér-von Mises (W2)	0.06884	0.12393	$p > .15$	Sim
Anderson-Darling (A2)	0.42623	0.71186	$p > .15$	Sim
Kuiper (V)	0.20686	0.26229	$p > .15$	Sim
Watson (U2)	0.06140	0.11410	$p > .15$	Sim
Lilliefors (D)	0.10229	0.16100	$p > .15$	Sim
Shapiro-Wilk (W)	0.95387	0.21442		Sim

Tabela 6. Análise de variância dos dados de taxa de amolecimento.

Fator de Variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	F	P
Tratamentos (Compósitos)	2	1699,76	849,88	3,73	*
Resíduo	27	6140,65	227,43		
Total	29	7840,41			

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < ,01$)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($,01 \leq p < ,05$)

ns não significativo ($p \geq ,05$)

GL	GLR	F Crit	F	P
2	27	3,35	3,73	0.0369

Siglas: G.L. = Graus de liberdade; G.L.R. = Graus de liberdade do resíduo; S.Q. = Soma de quadrado; Q.M. = Quadrado médio; F = Estatística do teste F

Tabela 7. Médias (Desvio padrão) de taxa de amolecimento (%).

Compósito	Médias (Desvio Padrão)
C1	41,2 (14,98) b
C2	30,7 (14,72) ab
C3	22,9 (15,52) a

Médias seguidas por letras diferentes diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5%

De acordo com a Tabela 5, observa-se que os dados de taxa de amolecimento apresentam distribuição normal, o que possibilita a aplicação da Análise de variância.

A tabela 6 contém os resultados da análise de variância e pode-se verificar que que o tratamento (compósito) acarreta em efeitos significativos na taxa de amolecimento.

Na tabela 7, pode-se verificar que o compósito com menor quantidade de canforoquinona (C1) apresenta taxa de amolecimento significativamente superior ao observado para o compósito com maior quantidade de canforoquinona (C3), o que indica que o compósito C3 apresenta maior densidade de ligações cruzadas que C1. O compósito C2, apresenta resultados intermediários, não apresentando diferença significativa nem entre C1 e C3

5.3 Dureza

Os resultados da análise estatística dos dados de dureza estão apresentados nas Tabelas 8, 9 e 10.

Tabela 8. Avaliação da normalidade de distribuição dos dados de dureza.

Teste (Estatística)	Valor	Vcrit	p-valor	Normal
Kolmogorov-Smirnov (D)	0.14031	0.15918	$p > .10$	Sim
Cramér-von Mises (W2)	0.11617	0.12393	$p > .05$	Sim
Anderson-Darling (A2)	0.56291	0.71186	$p > .10$	Sim
Kuiper (V)	0.27455	0.26229	$p < .05$	Não
Watson (U2)	0.11397	0.11410	$p > .05$	Sim
Lilliefors (D)	0.14031	0.16100	$p > .10$	Sim
Shapiro-Wilk (W)	0.96632	0.44397		Sim

Tabela 9. Análise de variância dos dados de dureza.

Fator de Variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	F	P
Tratamentos (Compósitos)	2	698,368	349,184	16,07	**
Resíduo	27	586,590	21,72		
Total	29	1284,958			

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < ,01$)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($,01 \leq p < ,05$)

ns não significativo ($p \geq ,05$)

GL	GLR	F Crit	F	P
2	27	5,48	16,07	<0.001

Siglas: G.L. = Graus de liberdade; G.L.R. = Graus de liberdade do resíduo; S.Q. = Soma de quadrado; Q.M. = Quadrado médio; F = Estatística do teste F

Tabela 10. Médias (Desvio padrão) de dureza (KHN).

Compósito	Médias (Desvio Padrão)
C1	33,4 (4,36) c
C2	39,7 (4,54) b
C3	45,2 (5,04) a

Médias seguidas por letras diferentes diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5%

Média Geral = 39,47 Coeficiente de Variação% = 11,81 Ponto médio = 40,05

De acordo com a Tabela 8, observa-se que os dados de dureza apresentam distribuição normal, o que possibilita a aplicação da Análise de variância.

A tabela 9 contém os resultados da análise de variância e pode-se verificar que que o tratamento (compósito) acarreta em efeitos significativos na dureza.

Na tabela 10, pode-se verificar que o compósito com maior quantidade de canforoquinona (C3) apresenta dureza significativamente maior que os compósitos com menor quantidade de canforoquinona (C1 e C2). O compósito C2, apresenta resultados intermediários, significativamente diferentes de C1 e C3. O compósito C1 apresenta os menores valores de dureza.

5.4 Resistência à flexão

Os resultados da análise estatística dos dados de resistência à flexão estão apresentados nas Tabelas 11, 12 e 13.

Tabela 11. Avaliação da normalidade de distribuição dos dados de resistência à flexão.

Teste (Estatística)	Valor	Vcrit	p-valor	Normal
Kolmogorov-Smirnov (D)	0.13600	0.15918	p > 0,15	Sim
Cramér-von Mises (W2)	0.09230	0.12393	p > 0,10	Sim
Anderson-Darling (A2)	0.57715	0.71186	p > 0,10	Sim
Kuiper (V)	0.21622	0.26229	p > 0,15	Sim
Watson (U2)	0.08638	0.11410	p > 0,10	Sim
Lilliefors (D)	0.13600	0.16100	p > 0,10	Sim
Shapiro-Wilk (W)	0.94510	0.12485		Sim

Tabela 12. Análise de variância dos dados de resistência à flexão.

Fator de Variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	F	P
Tratamentos (Compósitos)	2	27486,49	13743,24	39,61	**
Resíduo	27	9367,79	346,95		
Total	29	36854,28			

** significativo ao nível de 1% de probabilidade (p < ,01)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade (,01 =< p < ,05)

ns não significativo (p >= ,05)

GL	GLR	F Crit	F	P
2	27	5,48	39,61	<0.001

Siglas: G.L. = Graus de liberdade; G.L.R. = Graus de liberdade do resíduo; S.Q. = Soma de quadrado; Q.M. = Quadrado médio; F = Estatística do teste F

Tabela 13. Médias (Desvio padrão) de resistência à flexão (MPa).

Compósito	Médias (Desvio Padrão)
C1	071,7 (08,87) c
C2	108,3 (16,09) b
C3	145,8 (26,51) a

Médias seguidas por letras diferentes diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5%

Média Geral = 108,67 Coeficiente de Variação% = 17,14 Ponto médio = 116,255

De acordo com a Tabela 11 observa-se que os dados de resistência à flexão apresentam distribuição normal, o que possibilita a aplicação da Análise de variância.

A tabela 12 contém os resultados da análise de variância e pode-se verificar que que o tratamento (compósito) acarreta em efeitos significativos na resistência à flexão.

Na tabela 13, pode-se verificar que o compósito com maior quantidade de canforoquinona (C3) apresenta resistência a flexão significativamente maior que os compósitos com menor quantidade de canforoquinona (C1 e C2). O compósito C2, apresenta resultados intermediários, significativamente diferentes de C1 e C3. O compósito C1 apresenta os menores valores de resistência a flexão.

5.5 Módulo de Elasticidade

Os resultados da análise estatística dos dados de módulo de elasticidade estão apresentados nas Tabelas 14, 15 e 16.

Tabela 14. Avaliação da normalidade de distribuição dos dados de módulo de elasticidade.

Teste (Estatística)	Valor	Vcrit	p-valor	Normal
Kolmogorov-Smirnov (D)	0.10626	0.15918	p > 0,15	Sim
Cramér-von Mises (W2)	0.04922	0.12393	p > 0,15	Sim
Anderson-Darling (A2)	0.37670	0.71186	p > 0,15	Sim
Kuiper (V)	0.18189	0.26229	p > 0,15	Sim
Watson (U2)	0.04829	0.11410	p > 0,15	Sim
Lilliefors (D)	0.10626	0.16100	p > 0,15	Sim
Shapiro-Wilk (W)	0.95569	0.23938		Sim

Tabela 15. Análise de variância dos dados de módulo de elasticidade.

Fator de Variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	F	P
Tratamentos (Compósitos)	2	11,669	5,834	41,08	**
Resíduo	27	3,834	0,142		
Total	29	15,503			

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < ,01$)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($,01 \leq p < ,05$)

ns não significativo ($p \geq ,05$)

GL	GLR	F Crit	F	P
2	27	5,48	41,08	<0.001

Síglas: G.L. = Graus de liberdade; G.L.R. = Graus de liberdade do resíduo; S.Q. = Soma de quadrado; Q.M. = Quadrado médio; F = Estatística do teste F

Tabela 16. Médias (Desvio padrão) de módulo de elasticidade (GPa).

Compósito	Médias (Desvio Padrão)
C1	1,72 (0,223) c
C2	2,63 (0,354) b
C3	3,24 (0,500) a

Médias seguidas por letras diferentes diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ao nível de significância de 5%

Média Geral = 2,536 Coeficiente de Variação% = 14,88 Ponto médio = 2,67

De acordo com a Tabela 14 observa-se que os dados de módulo de elasticidade apresentam distribuição normal, o que possibilita a aplicação da Análise de variância.

A tabela 15 contém os resultados da análise de variância e pode-se verificar que o tratamento (compósito) acarreta em efeitos significativos no módulo de elasticidade.

Na tabela 16, pode-se verificar que o compósito com maior quantidade de canforoquinona (C3) apresenta módulo de elasticidade significativamente maior que os compósitos com menor quantidade de canforoquinona (C1 e C2). O compósito C2 apresenta resultados intermediários, significativamente diferentes de C1 e C3. O compósito C1 apresenta os menores valores de módulo de elasticidade.

6. DISCUSSÃO

A concentração de fotoiniciadores é um parâmetro primordial para fundamentar as características de polimerização de um compósito, uma vez que a cinética da reação depende da concentração dos componentes do sistema de ativação (Asmussen; Peutzfeldt, 2002; Emani; Soderholm,2005; Jakubiak et al.,2001). O fotoiniciador mais comumente encontrado nos compósitos odontológicos é a canforoquinona, associada a uma amina terciária como doadora de íons H^+ (Taíra et al.,1988). A proporção entre esses dois componentes mais indicada para otimizar o conversão polimérica ainda permanece controversa. Peutzfeldt & Asmussen (1989) reportaram que a proporção 1 CQ: 2 amina terciária foi a que apresentou melhores resultados para uma mistura de Bis-GMA/TEGDMA (Peutzfeldt; Asmussen,1989), devido ao fato da canforoquinona ao tornar-se excitada pela irradiação, ter sua capacidade de interagir com uma ligação carbônica insaturada e formar um radical livre estequiometricamente favorecida pela presença do dobro da quantidade de prótons (Rawe,2006). Em geral, a concentração de fotoiniciadores e agentes redutores nos compósitos odontológicos é fixada pelos fabricantes para cada produto comercial. Esta concentração varia de produto para produto e seu efeito na estrutura polimérica final do compósito ainda não foi completamente elucidado. Um estudo realizado por Alvin (2007) com compósitos comerciais mostrou que a concentração de canforoquinonaque varia entre 0,027 e 0,092% em peso.

Os resultados do presente estudo comprovam que a variação na concentração dos fotoiniciadores afeta significativamente as características de polimerização dos compósitos, refletindo efeitos nas propriedades mecânicas testadas. A presença de maior quantidade de fotoiniciadores (CQ/DMAEMA) permitiu a geração de maior quantidade de radicais livres, o que gerou um aumento significativo no grau de conversão e da densidade de ligações cruzadas. Assim, o compósito C3, com maior a concentração de fotoiniciadores, apresentou grau de conversão significativamente superior a C1. C2 apresentou resultados intermediários não apresentando diferenças significativas entre C1 e C3. Estes resultados corroboram com aqueles encontrados por Rueggeberg, Ergle&Lockwood (1997).

Seguindo esta tendência, a variação na concentração de fotoiniciadores, acarretou em alterações significativas e proporcionais nas propriedades mecânicas (dureza de superfície, resistência à flexão e módulo de elasticidade).

Adicionalmente, uma concentração excessiva de iniciadores induziria a uma rápida geração de radicais livres numa quantidade muito alta e, como resultado, muitos monômeros poderiam perder sua habilidade de reagir devido à rápida formação da rede polimérica composta por polímeros com peso molecular relativamente menor. A maioria dos radicais livres criados nesta condição rápida poderia desaparecer sem ser usado na polimerização devido ao seu curto período de vida. Mesmo assim, ao considerar os parâmetros utilizados e avaliados neste estudo, pode-se considerar que a concentração mais favorável foi a de 1,5% de CQ/DMAEMA na matriz resinosa.

A tentativa de se encontrar uma concentração ótima de fotoiniciadores foi objetivo do estudo de Moin Jan *et al*, (2001). Considerando parâmetros como grau de conversão e iniciadores lixiviados do compósito, os autores consideraram que a concentração ótima para a combinação CQ/DMAEMA seria de 0,5% em peso, na proporção 1:1. Estes autores ainda observaram redução do grau de conversão e aumento nos componentes lixiviados (especialmente CQ) nos compósito com concentrações de 0,8 e 0,9% de CQ/DMAEMA. A princípio, este resultado parece antagônico ao encontrado no presente estudo. Todavia, deve-se considerar que o sistema monomérico empregado no estudo de Moin Jan *et al*, (2001) foi UDMA/TEGDMA na proporção 50:50 e não houve adição de partículas de carga, enquanto no presente estudo, utilizou-se um compósito com 65% de partículas de carga e sistema BisGMA/TEGDMA, na proporção 65:35. Considerando que existe a tendência de aumento no grau de conversão pela maior mobilidade das moléculas, que o UDMA apresenta peso molecular inferior ao BisGMA e que a quantidade de monômero diluente TEGDMA é maior no compósito empregado no estudo de Moin Jan *et al*,(2001), pode-se supor que este tipo de sistema monomérico exija menor concentração de fotoiniciadores quando comparado a sistemas com maior peso molecular, como é o caso do compósito utilizado neste estudo. Adicionalmente, a presença de carga também dificulta a polimerização, de modo que nos compósitos a quantidade de fotoiniciadores precisa ser maior que nas resinas sem carga.

Em todas as mecânicas propriedades testadas se observa a tendência de melhores propriedades para o material com maior concentração de fotoiniciadores.

Neste sentido, observou-se uma diferença com relação aos resultados do teste de grau de conversão e taxa de amolecimento. No caso dos testes mecânicos (dureza, resistência à flexão e módulo de elasticidade), o compósito C2 apresentou resultados intermediários, significativamente superiores a C1 e também significativamente inferiores a C3. Assim, embora o grau de conversão seja um fator determinante, uma relação direta e proporcional destas propriedades com o grau de conversão não pode ser estabelecida. Para estas propriedades, outros fatores também interferem nos resultados, como por exemplo, as características do polímero formado. Neste sentido, a formação de cadeias mais ou menos longas, com maior ou menor densidade de ligações cruzadas interferem nos resultados obtidos.

Apenas o reconhecimento e a compreensão dos mecanismos que causam os problemas, juntamente com as técnicas que podem reduzir os seus efeitos, ajudarão os clínicos a obterem os benefícios máximos da aplicação dos compósitos na prática clínica.

7. CONCLUSÕES

Com base nos resultados deste estudo, pôde-se concluir que a concentração de fotoiniciadores foi determinante nas características de polimerização e propriedades mecânicas dos compósitos. Sendo que, a presença de maior concentração de fotoiniciadores acarretou em aumento do grau de conversão, da densidade de ligações cruzadas, da dureza superficial, da resistência a flexão e do módulo de elasticidade.

Nas condições avaliadas, o compósito com melhores características de polimerização e propriedades mecânicas foi aquele com maior concentração de fotoiniciadores (C3).

Referências Bibliográficas

1. Alvim HH, Alecio AC, Vasconcellos WA, Furlan M, Oliveira JE, Saad JRC. Analysis of camphorquinone in composite resins as a function of shade. *Dent Mater*, 2007; 23:1245–1249.
2. Andrzejewska E. Photopolymerization Kinetics of multifunctional monomers. *Progress in Polymer Science*, 2001; 26:60-65.
3. Asmussen E. Composite restorative resins, Composition versus wall-to-wall polymerization contraction. *Acta Odontol Scand*, 1975; 33(6):337-344.
4. Atai M, Watts DC. A new kinetic model for the photopolymerization shrinkage-strain of dental composites and resin-monomers. *Dent Mater*, 2006; 22(8): 785–791.
5. Barghi N, Berry T, Hatton C. Evaluating Intensity output of curing lights in private dental offices. *J Am Dent Assoc*. 1994;125(7):992-996.
6. Cook W. Photopolymerization of dimethacrylates using the camphoroquinone/amine inithiator system. *Polymer* 1992;33(3):600-9.
7. Corrêa IC. Análise do grau de conversão de uma resina experimental fotopolimerizável: um estudo espectométrico em função de diferentes fotoiniciadores e fontes de luz [Tese de Doutorado]. São Paulo: Faculdade de Odontologia da USP; 2003.
8. Davidenko N, Garcia O, Satre R. photopolymerization kinetics of dimethacrylate based light-cured dental resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005; 97(3) 1016-23.
9. Emani N, 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.
10. Ilie N., HICKEL R. Can CQ Be Completely Replaced by Alternative Initiators in Dental Adhesives? *Dent Mater JI*, 2008; 27(2):221 – 228.

11. Jakubiaki J, Alonas X, Fouassier JP, Sionkowska A, Andrzejewska E, Linden LA, et al. Camphoroquinone-amines photoinitiating systems for the initiation of free radical polymerization. *Polymer* 2003; 44(18):5219-29.
12. Jakubiaki J, Siankowska A, linden LA, Rabek JF. Isothermal –photo-differential scanning calorimetry: crosslinking polymerization of multi- functional monomers in presence of visible light photoinitiators. *J Therms Anl Calorymetry*; 2001; 52(2):435-43
13. Krishman VK, Yamuna V. Effect of iniciator concentration, exposure time and particle size of the filler upon the mechanical propertie of lightcuring radiopaque dental composite. *J Oral Rehab*, 1998; 25: 747-751.
14. Moin Jan C, Nomura Y, Urabe H, Okazaki M Shintani H, The relationship between leachability of polymerization initiator and degree of conversion of visible light-cured resin. *J Biomed Mater Res (ApplBiomater)*, 2001; 58(1): 42–46.
15. MusanjeL, Ferracaneb JL, Sakaguchib RL. Determination of the optimal photoinitiator concentration indental composites based on essential material properties. *Dent Mater*, 2009; 25:994–1000.
16. Neumann MG, Schmitt CC, Ferreira GC, Correa IC. The initiating radical yields and the efficiency of polymerization for various dental photoinitiators excited by different light curing units. *Dent Mater*, 2006;22(6):576-84.
17. Park YJ, Chae KH, Rawls HR. Development of a new photoinitiation system for dental light-cure composite resins. *Dent Mater*, 1999; 15(2):120–127.
18. Peutzfeldt A. Resin composites in dentistry: the monomer system. *Eur J Oral Sci*, 1997; 105(2): 97-116.
19. PEREIRA SK. Avaliação da intensidade de luz e profundidade de polimerização de aparelhos fotopolimerizadores para resinas compostas. Araraquara, 1995. 120p. Dissertação (Mestrado em Dentística Restauradora). Faculdade de Odontologia, Universidade Estadual Paulista.

20. Pfeifer CS, Ferracane JL, Sakaguchi RL, Braga RR. Factors affecting photopolymerization stress in dental composites. *J Dent Res.* 2008; 87(11):1043-1047.
21. Pires JAF, Cvitko E, Denehy GE *et al.* Effects of curing tip distance on light intensity and composite resin microhardness. *Quintessence Int* 1993;24(7):517-21.
22. Rueggeberg FA, Ergle JW, Lockwood PE. Effect of photoinitiator level on properties of a light-cured and post-cure heated model resin system. *Dent Mater*, 1997; 13(6): 360-4.
23. Schneider LF, Moraes RR, Cavalcante LM, Sinhorette MA, Correr-Sobrinho L, Consani S. Cross-link density evaluation through softening tests: effect of ethanol concentration. *Dent Mater*, 2008; 24(2):199-203.
24. Schneider LF, Consani S, Sakaguchi RL, Ferracane JL. Alternative photoinitiator system reduces the rate of stress development without compromising the final properties of the dental composite. *Dent Mater*, 2009; 25:566–572
25. Sun G, Chae K. Properties of 2,3-butanedione and 1-phenyl-1,2-propanedione as new photosensitizers for visible light cured dental resin composites. *Polymer*. 2000;41: 6205–12.
26. Stansbury JW. Curing dental resins and composites by photopolymerization. *J Esthet Dent*, 2000; 12(6): 300-308.
27. Tarle Z. *et al.* Composite conversion and temperature rise using a conventional, plasma arc, and an experimental blue LED curing unit. *J Oral Rehabil*, 2002; 29(7);662-667.
28. Tsai L, Charney E. The triplet states of α -dicarbonyls. *J Phys Chem*, 1969;73:2462–3.
29. Silikas N, Eliades G, Watts DC. Light intensity effects on resin-composite degree of conversion and contraction strain. *Dent Mater*, 2000; 16(4):292-296.

30. Soh MS, Yap AUJ. Influence of curing modes on crosslink density in polymer structures. *J Dent*, 2004; 32(4): 321–326.
31. Venhoven BA, de Gee AJ, Davidson CL. Light initiation of dental resins: dynamics of the polymerization. *Biomaterials*, 1996; 17(24): 2313-2318.
32. Yoshida K, Greener EH. Effects of two amine reducing agents on the degree of conversion and physical properties of an unfilled light-cured resin. *Dent mater* 1993; 9(4): 246-51.