

MÁRCIA DARONCH

**AVALIAÇÃO *IN VITRO* E *IN VIVO* DA RESINA COMPOSTA
PRÉ-AQUECIDA EM RELAÇÃO À CINÉTICA DE POLIMERIZAÇÃO**

São Paulo

2005

Márcia Daronch

**Avaliação *in vitro* e *in vivo* da resina composta
pré-aquecida em relação à cinética de polimerização**

Tese apresentada à Faculdade de Odontologia da
Universidade de São Paulo, para obter o título de
Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em
Odontologia.

Área de Concentração: Materiais Dentários

Orientador: Prof. Dr. Mario Fernando de Goes
Co-Orientador: Prof. Dr. Frederick A. Rueggeberg

São Paulo

2005

FOLHA DE APROVAÇÃO

Daronch M. Avaliação *in vitro* e *in vivo* da resina composta pré-aquecida em relação à cinética de polimerização [Tese de Doutorado]. São Paulo: Faculdade de Odontologia da USP; 2005.

São Paulo, 04/07/2005

Banca Examinadora

1) Prof(a). Dr(a). _____

Titulação: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

2) Prof(a). Dr(a). _____

Titulação: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

3) Prof(a). Dr(a). _____

Titulação: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

4) Prof(a). Dr(a). _____

Titulação: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

5) Prof(a). Dr(a). _____

Titulação: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Senhor,
Fazei-me um instrumento de vossa paz.
Onde houver ódio, que eu leve o amor,
Onde houver ofensa, que eu leve o perdão.
Onde houver discórdia, que eu leve a união.
Onde houver dúvida, que eu leve a fé.
Onde houver erro, que eu leve a verdade.
Onde houver desespero, que eu leve a esperança.
Onde houver tristeza, que eu leve a alegria.
Onde houver trevas, que eu leve a luz!
Ó Mestre,
Fazei que eu procure mais.
Consolar, que ser consolado.
Compreender, que ser compreendido.
Amar, que ser amado.
Pois é dando, que se recebe.
É perdoando, que se é perdoado e
é morrendo, que se vive para a vida eterna!

(Oração de São Francisco de Assis)

DEDICATÓRIA

DEDICO ESTE TRABALHO

À Deus, Senhor do Universo, o grande EU SOU

À família Daronch:

meu avô Abílio (*in memorian*),
meu pai Ubirajara, minha mãe
Antonieta (*in memorian*), meu
maninho Roberto (*in memorian*),
minha mana Monica, meu
cunhado Alexandre e meu
sobrinho, o pequeno Luca.

Ao Sandrinho (Sandro Lopez Apostólico),
meu quase esposo e à nossa
futura família

Life is short but love is strong
There lies a hope that I have found
(Bernard Sumner, 1956 -)

AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

Agradeço à **Deus** e a **meus pais**, que em primeiro lugar, me deram a **VIDA** e depois, dedicaram suas próprias vidas para que todo o resto pudesse acontecer. Agradeço muito ao **Sandrinho**...ficar esperando a namorada por um ano não é tarefa das mais fáceis. Mas ele esperou. Ele não simplesmente esperou, aos poucos foi se tornando esta figura imprescindível e apoiadora, em diversos níveis, das necessidades mais básicas, aos luxos e diversões mais extravagantes. Do fundo do coração, **MUITO OBRIGADA!!!** Amo vocês!

Ao Prof. Mario Fernando De Goes

Mario...que presente eu recebi quando você se tornou meu orientador...eu já te admirava muito e, à medida em que fui te conhecendo, esta admiração cresceu ainda mais. Sempre fico imaginando como deve ser difícil ser o "Mario Goes", e que vida atribulada você deve ter, mas você desempenha o papel com maestria e com a simplicidade dos que são sábios por natureza. Agradeço pela valiosa orientação e por **TUDO** o que me ensinou ao longo destes 4 anos. Desejo sinceramente que recebas em dobro tudo o que me proporcionou.

Ao casal Fred e Sallie Rueggeberg

A oportunidade de trabalhar no laboratório de um dos cientistas internacionalmente mais respeitados da área de materiais dentários na atualidade já é infinitamente gratificante. Conhecer a sua esposa e receber dela o carinho de uma "**mãe**" é surpreendentemente incrível. Tornar-se amiga deste casal...não tem preço. É impossível agradecer somente com palavras...mas um sincero **MUITO OBRIGADA** é o que posso expressar no momento.

À Profa. Rosa Helena Miranda Grande

Querida Rosa, você foi decisiva para a realização deste trabalho e em todo o meu curso de pós-graduação, me apoiando de todas as formas. Tenho uma gratidão enorme por você, agradeço muito o seu empenho, dedicação, torcida, bronca, colo, ajuda e a orientação que me proporcionou. Desejo que sejas muito feliz!

"Feliz aquele que transfere o que sabe e aprende o que ensina".

Cora Coralina

AGRADECIMENTOS

Nenhum produto final é mérito somente de uma pessoa e esta tese de doutorado em particular é fruto do trabalho conjunto de três escolas, as quais eu agradeço especialmente: a Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo (**FOUSP**), da qual fui aluna de graduação e pós-graduação, a Faculdade de Odontologia de Piracicaba da Universidade de Campinas (**FOP-UNICAMP**), da qual o Prof. Dr. Mario Fernando De Goes, meu orientador é Professor Titular e Diretor Associado e a *School of Dentistry, do Medical College of Georgia (MCG)*, localizada em Augusta, GA, EUA, da qual o Prof. Frederick Allen Rueggeberg, meu orientador estrangeiro é Professor Titular e onde realizei o doutorado sanduíche. Foi um prazer imenso e uma grande sorte a minha, ter sido exposta a três escolas diferentes durante um só curso de pós-graduação.

da USP, eu agradeço...

aos Professores que são os principais "culpados" pela minha opção materiana, pois foram os responsáveis por minha iniciação científica: **Marcelo Poloniato, Walter Gomes Miranda Junior e Roberto Ruggiero Braga**. Jamais esquecerei as orientações, amizade e incentivo, daqueles que foram anos de descobertas e aprendizagem. MUITO OBRIGADA!!!!

ainda com relação à minha iniciação científica, eu agradeço aos Professores **Amilton Sinatora e Giuseppe Pintaúde** (Laboratório de Fenômenos de Superfície, do Departamento de Engenharia Mecânica da POLI) e ao Prof. **Armando Mirage** (IPEN), por terem me recebido tão bem em seus laboratórios e terem participado da minha formação acadêmica, naqueles tempos de muita ousadia, criatividade e curiosidade científica.

ao meu grande amigo **Pczinho**, o Prof. Paulo Francisco César, pela sua amizade incondicional e por ser exemplo de caráter, postura e alegria para todos.

ao querido amigo **Beto**, o Prof. Roberto Braga, obrigada por estar presente e me apoiar sempre.

ao Prof. **Reinaldo Giudici**, do Departamento de Engenharia Química da POLI, por sua receptividade, ensinamentos e por contribuir na fase final de um dos nossos artigos.

ao querido Prof. **Antonio Muench**, eu agradeço por sua presença terapêutica e por compartilhar o seu vasto conhecimento de maneira tão simples e despretenciosa.

aos Professores do curso de graduação em materiais dentários, os quais tive o privilégio de compartilhar inúmeras horas em sala-de-aula e laboratório, como monitora e estagiária: **Joel Bianchi** (*in memoriam*), **José Fortunato F. Santos**, **Leonardo Eloy Rodrigues Filho**, **Paulo Eduardo Capel Cardoso**, **Walter Gomes Miranda Jr.**, **Rafael Yagüe Ballester**, **Rosa Helena M. Grande**, **Roberto R. Braga**, **Paulo F. César**, **Carlos Francci**, **Josete Barbosa Cruz Meira**, **Igor Studart Medeiros** e **Fernando Neves Nogueira**. Obrigada por compartilhar momentos inesquecíveis!

aos funcionários do departamento de materiais dentários, os amigos **Rosa Cristina Nogueira**, **Antônio Carlos Lascala**, **José Airton de Oliveira**, **Sílvio Soares Peixoto**, **Mirtes R. M. F. Staduto** e **Paulo Eduardo Ferreira Santos**. Obrigada pela ajuda incondicional e indispensável e, acima de tudo, pela disposição, carinho, bom humor e paciência.

à todos os colegas da pós-graduação, pelo convívio e amizade, embora por vezes escasso e neurótico, mas sempre indispensável, estimulante e acolhedor. Agradeço em especial aos amigos e colegas **Ana Cláudia Ramires-Romito**, **Carla Gonzaga**, **Carmem Pfeifer**, **Edméa Lodovici**, **Fernanda Calheiros**, **Fernanda Sadek**, **José Roberto Bauer**, **Marcelo Witzel**, **Nívea Fróes** e **Sandra Kiss Moura**.

às bibliotecárias **Glauci Elaine Damasio Fidelis** e **Vânia Martins B. O. Funaro**, pelo carinho e dedicação na revisão deste trabalho.

ao **DEPARTAMENTO DE MATERIAIS DENTÁRIOS**, MUITO OBRIGADA por tudo!!!

da UNICAMP, agradeço...

aos Professores da área de Materiais Dentários do Departamento de Odontologia Restauradora **Lourenço Correr Sobrinho**, **Mario Alexandre Coelho Sinhoretí** e **Simonides Consani** e **Marcela R. O. Carrilho**. Obrigada por me receberem sempre tão bem!

ao querido amigo **Vinicius Di Hipólito**...o teria sido de mim em Piracicaba sem você?? Agradeço pelos ensinamentos em microscopia eletrônica de varredura, pela sua "irritante" disposição em me ajudar sempre, por todas as caronas e pela companhia agradável.

aos funcionários da FOP **Selma Aparecida Barbosa Segalla**, **Marco Blanco Cangiani**, **Adriano L. Martins** e **Eliene Orsini N. Romani**, pela valiosa colaboração e dedicação.

da MCG, eu agradeço...

especialmente ao Prof. **Daniel Chan**, por toda a atenção e carinho para que nada me faltasse.

aos Professores **John Wataha, Rod Mackert, Marta e Bill Bracket. Frank e Gretchen Caughman, Kevin Frazier, Van Haywood, Richard Callan, Randolph Pohjola, Jamie D'Estefano e David Pashley**, por fazerem eu me sentir "em casa", mesmo estando tão longe e pelos momentos de convívio.

à oportunidade de ter trabalhado com os Profs. **George Hall, Bill Browning, Gary Holmes, Douglas Dickinson, Steve Hackman** e com o aluno de graduação **Michael Moulton**.

ao Prof. e amigo **Gary Holmes**, meu dentista americano, pela convivência, interesse e entusiasmo pelas minhas pesquisas.

às minhas queridas amigas **Jennifer VanCise, Linda Moss, Cindy Oxford e Petie Lockwood**, agradeço imensamente por terem me acolhido, repartido experiências e por me ensinarem tanto...ao amigo **Don Mettenburg**, agradeço pela ajuda valiosíssima em todos os momentos.

mais agradecimentos...

ao Prof. Dr. **Daniel Korytnicki**, meu *godfather*, por tudo o que me ensinou dentro e fora da profissão, por sua generosidade e confiança, por todas as oportunidades e por me introduzir no mundo do terceiro setor, o meu sincero agradecimento!!!

à Profa. e amiga **Maria Covadonga López Apostólico**, pelo exemplo de determinação, força, bom-humor e pela ajuda com a química orgânica; e à toda a família **López Apostólico** (em especial à **Abuelita, Oswaldo, Paloma, Camila e Carol**), pela torcida constante, apoio e carinho.

à minha querida amiga e irmã-de-pé **Georgea Bignardi Jarreta**, com quem eu sempre aprendo os valores mais nobres ...

aos meus **queridos amigos** de **Porto Alegre** e de **São Paulo**, obrigada pelo apoio e, principalmente, pela a presença (mesmo que virtual).

à **Juliana, André** e o pequeno **Arthur Azevedo**, pela amizade sincera e por tornarem minha estada em Augusta mais alegre e mais "brasileira". Sem vocês, teria sido tão mais difícil...

aos seres de quatro patas **Mel** e **Tom**, pela doçura e sinceridade.

às queridas amigas **Thais Accioly** e **Ângela Santos**, por me oferecerem suporte emocional e físico, pela torcida e pelo exemplo de profissionalismo e caráter.

Finalmente, agradeço às empresas e agências de fomento pelas doações e auxílios financeiros

ao Dr. **Josh Friedman** (AdDent); Dr. **Michael O'Connor** (Dentsply/Caulk); Dr. **John Fundingsland** (3M-ESPE); **Programa de Pós-Graduação em Odontologia (FOUSP)**, área de concentração em Materiais Dentários; **Pró-Reitoria de Pós-Graduação da Universidade de São Paulo**; À **FAPESP** (auxílio pesquisa 02/09404-2) e à **CAPES**, pela bolsa de Doutorado no programa Demanda Social e pela bolsa de Doutorado Sanduíche – PDEE.

**e à TODOS os que embora não nominalmente citados contribuíram
para a realização deste trabalho**

MUITO OBRIGADA!

The only thing permanent is change
(A única coisa permanente é a mudança)

Heráclito (540 a.C - 480 a.C.)

Daronch M. Avaliação *in vitro* e *in vivo* da resina composta pré-aquecida em relação à cinética de polimerização [Tese de Doutorado]. São Paulo: Faculdade de Odontologia da USP; 2005.

RESUMO

O objetivo do trabalho foi investigar múltiplos aspectos relacionados ao pré-aquecimento da resina composta anterior à fotoativação: o grau de conversão e a cinética da polimerização em função da temperatura de polimerização, tempo de fotoativação e profundidade; o desempenho da fonte aquecedora (temperatura máxima, estabilidade térmica do aparelho e variações de temperatura ao pré-aquecer compules) e aspectos clínicos (o efeito de ciclos de pré-aquecimento repetidos e prolongados sobre o grau de conversão, a variação da temperatura intrapulpal *in vitro* e a variação da temperatura *in vivo* ao usar resina composta pré-aquecida ou a temperatura ambiente. A conversão de monômeros e os parâmetros de cinética foram determinados através de FTIR-ATR. Os espécimes foram fotoativados por 5, 10, 20 ou 40s entre 3° e 60°C. Foram calculados o grau de conversão em tempo real, a taxa máxima de conversão, o tempo em que ocorreu a taxa máxima, e a conversão na taxa máxima. Os dados foram tratados por análise de variância, teste-t e análise de regressão ($p \leq 0,05$). O desempenho do dispositivo aquecedor foi medido monitorando-se a mudança de temperatura em tempo real com o auxílio de um termopar tipo-k conectado a um conversor analógico-digital. Os termopares foram colocados no aquecedor e dentro de compules de compósito. Os dados foram analisados com teste t ($p \leq 0,05$). Compules (n=5) foram submetidos a um dos ciclos térmicos: Pré-aquecimento repetido (da temperatura ambiente a 60°C, por 10 vezes) ou Prolongado (24h a 60°C). O grau de conversão foi medido 24h após os ciclos, com o compósito à temperatura ambiente, seguindo o protocolo

descrito acima. Os dados foram tratados por análise de variância e teste de Tukey ($p \leq 0,05$). O aumento da temperatura intrapulpar foi medido por um termopar colocado na câmara pulpar de um pré-molar contendo uma cavidade de Classe V (com 1mm de espessura de dentina remanescente). O preparo foi preenchido com compósito à temperatura ambiente ou pré-aquecido enquanto a temperatura intrapulpar era continuamente monitorada ($n=5$). Os dados foram comparados por análise de variância e teste de Tukey ($p \leq 0,05$). Para a medida da variação de temperatura *in vivo*, foram feitos preparos cavitários de 2mm de profundidade em dentes posteriores de um indivíduo ($n=3$). Uma sonda que mensurava a temperatura foi introduzida no dente preparado em cada procedimento restaurador e durante a inserção da resina composta à temperatura ambiente ou pré-aquecida a 60°C. Os dados foram comparados com análise de variância e teste de Tukey ($p \leq 0,05$). Os resultados indicaram que: 1) o pré-aquecimento da resina composta anterior à fotoativação aumenta o grau de conversão, reduz o tempo de fotoativação e resulta em maior taxa de conversão, sem alterar o tempo em que a taxa máxima ocorre; 2) tanto o dispositivo aquecedor quanto os compules atingiram temperaturas inferiores das determinadas pelo fabricante; ao remover o compósito do aquecedor a perda de calor é acentuada ; 3) o grau de conversão não foi afetado por ciclos repetidos e prolongados de pré-aquecimento da resina composta; 4) não houve aumento da temperatura intrapulpar ao serem comparadas as resinas composta à temperatura ambiente e pré-aquecida; 5) a medida da temperatura *in vivo* revelou que o compósito pré-aquecido a 60°C fica somente 8°C acima da temperatura intrabucal; a técnica de pré-aquecimento deve ser usada com cautela.

Palavras-chave: Resina composta – Temperatura - Fotopolimerização – Grau de conversão - Cinética de polimerização – Temperatura intrapulpar - Materiais dentários

Daronch M. *In vitro* and *in vivo* appraisal of pre-heated resin composite with relation to polymerization kinetics [Tese de Doutorado]. São Paulo: Faculdade de Odontologia da USP; 2004.

ABSTRACT

This work examined multiple aspects of pre-heating dental resin composite prior to light-curing: the monomer conversion and polymerization kinetics as a function of cure temperature, light-exposure duration and depth; the performance of the heating device (maximum temperature, thermal stability of device and temperature change when pre-heating compules); and clinically relevant issues (the effect of repeated and extended pre-heating cycles on conversion; *in vitro* intrapulpal temperature change and *in vivo* temperature change when using either room-temperature or pre-heated composite). Monomer conversion and kinetic parameters were determined using FTIR-ATR. Specimens were cured for 5, 10, 20 or 40s between 3° and 60°C. Real-time monomer conversion, maximum conversion rate, time into exposure when maximum rate occurred, and conversion at maximum rate were calculated. Data were analyzed using regression analysis, Student's t-tests, and ANOVA with appropriate post-hoc tests (alpha = 0.05). Performance of the heating device was measured by monitoring the real-time temperature change with a K-type thermocouple connected to an analog-to-digital converter. Thermocouples were placed both in the heater and inside composite compules. Data were analyzed using Student t-test (alpha = 0.05). Compules (n=5) were submitted to one of the temperatures cycles: Repeated (from room temperature to 60°C, 10 times) or Extended pre-heating (24h at 60°C). Monomer conversion was measured 24h after cycling, with composite at room temperature, following the protocol described above. Data were analyzed using ANOVA and the Tukey-Kramer post-hoc test (alpha =

0.05). Intrapulpal temperature rise was measured by placing a K-type thermocouple in the pulp chamber of an extracted, human premolar, which had a Class V preparation (1mm remaining dentin thickness). The preparation was filled using composite either at room-temperature, or pre-heated while continuously monitoring intrapulpal temperature (n=5). Data were compared using ANOVA and the Tukey-Kramer post-hoc test ($\alpha=0.05$). For measurement of temperature change *in vivo*, 2mm deep preparations were made on posterior teeth of a live human subject (n=3). Temperature values were recorded by placing a custom-made probe on the tooth preparation after each restorative procedure and during insertion of resin-composite at room temperature or pre-heated to 60°C. Data were compared using a 2-way ANOVA, and Tukey-Kramer post-hoc test ($\alpha=0.05$). Results indicated that: 1) pre-warming composite prior to polymerization results in greater conversion, requires shorter exposure duration, and enhances maximal rate of conversion without changing the time into the exposure when the maximum rate occurs; 2) either the heating device or the composites achieved lower temperatures than those stated by the manufacturer; composite temperature loss upon removal from the heater was dramatic; 3) neither repeated nor extended pre-heating of composites significantly affected monomer conversion values; 4) no increase in intrapulpal temperature values was observed when comparing room temperature and pre-heated composite; 5) temperature measurement *in vivo* revealed that composite pre-heated to 60°C attains only 8°C above intraoral temperature upon delivery; thus, the composite pre-heating technique should be used with caution.

Keywords: Resin composite – Temperature - Photopolymerization – Monomer conversion – Polymerization kinetics – Intrapulpal temperature – Dental materials

SUMÁRIO

p.

1 INTRODUÇÃO	17
2 REVISÃO DA LITERATURA	19
2.1 Monômeros comumente usados em odontologia.....	21
2.2 Fotopolimerização das resinas compostas	25
2.3 Influência da temperatura no processo de polimerização	40
2.4 Aspectos clínicos relacionados ao pré-aquecimento da resina composta	43
3 PROPOSIÇÃO	46
4 MATERIAL E MÉTODOS	49
5 RESULTADOS	77
6 DISCUSSÃO	103
7 CONCLUSÕES	119
REFERÊNCIAS	121
APÊNDICE	129
ANEXOS	134

1 INTRODUÇÃO

O compósito de resina é um material à base de monômeros de dimetacrilatos, que vem sendo usado no tratamento restaurador em odontologia por mais de 40 anos. Os avanços tecnológicos ocorridos nas últimas décadas conferiram à resina composta melhores propriedades ópticas, físicas e mecânicas e a tornou material de escolha para restaurações diretas.

Entretanto, a resina composta não se polimeriza completamente à temperatura ambiente ou intrabucal. A incompleta polimerização ocorre, entre outros motivos, devido à natureza química dos monômeros, que ao promover a formação de um sólido densamente reticulado em poucos segundos, provoca também o aumento da viscosidade em toda a matriz orgânica. A alta viscosidade observada logo nos estágios iniciais da reação química impede que a polimerização ocorra completamente (ANDRZEJEWSKA, 2001).

Além disto, foi incorporado maior volume de carga em algumas formulações comerciais atuais, o que levou à melhora na durabilidade e resistência ao desgaste, mas em contrapartida aumentou a viscosidade da pasta de compósito não polimerizado. A maior viscosidade do material com alto conteúdo de carga dificulta a inserção de resina composta e a adaptação marginal.

Dentro deste comportamento reacional, a redução da viscosidade da resina composta sem alterar sua composição original poderia aumentar o grau de conversão, produzindo assim um polímero com propriedades físicas superiores e ao mesmo tempo melhores características de manipulação. Com esta idéia, o Dr. Joshua Friedman, em 2003, desenvolveu um aparelho para aquecer resina

composta para, em seguida, fotoativá-la usando luz visível. Friedman (2003), denominou esse procedimento de técnica de fotopolimerização térmica. O princípio desta técnica se baseia no pré-aquecimento moderado de compules de resina composta às temperaturas de 54° ou 60°C antes da fotoativação (FRIEDMAN, 2001; 2003).

Como a resina composta é um material visco-elástico, supõe-se que através do aquecimento, sua viscosidade inicial diminua. Holmes, Blalock e Rueggeberg (2004) mostraram que o pré-aquecimento pode aumentar a fluidez das resinas compostas significativamente. Essa condição poderia melhorar a capacidade de adaptação do compósito às paredes do preparo cavitário. Além desse fator, o aumento da temperatura que, em geral, acelera reações químicas, também poderia aumentar o grau de conversão dos monômeros, com menor tempo de fotoativação. De acordo com estudos prévios usando sistemas resinosos experimentais polimerizados em altas temperaturas, a conversão e a taxa de polimerização aumentam em comparação com valores obtidos em temperatura ambiente (LECAMP et al., 1997; LOVELL et al., 2001a; LOVELL; NEWMAN; BOWMAN, 1999; MAFFEZZOLI et al., 1994; TRUJILLO; NEWMAN; STANSBURY, 2004).

No caso dos compósitos odontológicos comerciais com alto conteúdo de carga, a influência do pré-aquecimento no grau de conversão ainda não foi completamente entendida. Dentro deste contexto, o conhecimento sobre o comportamento cinético da polimerização e a determinação de outros aspectos clínicos, como o potencial de aquecimento intrapulpar e o efeito da inserção de compósitos pré-aquecidos *in vivo* são de suma importância para a validação clínica da técnica, denominada fotopolimerização térmica.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Esta revisão de literatura visa detalhar os monômeros comumente usados em odontologia, as características da matriz polimérica da resina composta e o processo de fotopolimerização. Em seguida, apresentar a influência da temperatura e por fim apontar fatores clinicamente relevantes relacionados ao pré-aquecimento.

O processo de fotopolimerização das resinas compostas odontológicas ocorre sob condições muito especiais, que diferem de qualquer outro tipo de polimerização industrial. Nie et al. (1998), resumiram estas condições especiais com muita propriedade:

1. Todo o processo é executado *in vivo* e está restrito às necessidades biofisiológicas como a temperatura bucal, que não deve exceder 50°C (no máximo 70°C); necessidade da aplicação de luz visível acima de 400nm, para evitar efeitos cancerígenos e alérgicos (causados pela radiação ultravioleta) e risco de queimadura dos tecidos bucais; presença de ar, água e saliva (os dois últimos podem ser limitados a uma certa extensão).
2. Os monômeros usados nas resinas odontológicas não são purificados, sendo usados da maneira como são recebidos. Eles contêm cerca de 0,01% de inibidores (como hidroquinona, metil éter de hidroquinona, *p*-metoxifenol, resorcinol, pirogalol, ácido benzóico e timol, entretanto, o mais comum é o 2,4-dimetil-6-tercibutil fenol (Topanol A, I.C.I.)) para prevenir a polimerização prematura durante estocagem. Além disto, alguns monômeros podem conter outras impurezas originadas na sua síntese e durante seu armazenamento.
3. A reação de fotopolimerização ocorre em uma complicada formulação dental que, além da mistura de diferentes monômeros mono-, di-, e tri-funcionais (e co-iniciadores), contém diferentes aditivos, como estabilizadores, pigmentos, cargas de reforço (até 70% em peso) e agentes

de união. A concentração do fotoiniciador na resina deve ser tal que ele deve reagir com o comprimento apropriado da luz visível e estar presente em quantidade suficiente. Concentração excessiva de iniciador tem um efeito prejudicial no armazenamento da resina composta e pode ser responsável por danos biológicos.

4. Há muitas restrições tóxicas, neurotóxicas, cancerígenas, mutagênicas e alergênicas quanto ao uso dos componentes das formulações odontológicas. Monômeros de metacrilatos liberados na saliva podem causar certas reações como hiperemia, inchaço e dor na mucosa bucal. Além disto, estes monômeros podem, após penetrar na pele, produzir parestesia persistente dos dedos da mão de profissionais da área, por dano às fibras nervosas mielinizadas periféricas e aos nódulos de Ranvier. As aminas presentes na resina, pertencem às hepatotoxinas, que podem causar a ativação de substâncias tóxicas no fígado e agir como hepatocarcinógenos. A amina como a N, N-dimetil-*p*-toluidina (DMT) usada como co-iniciador é cancerígena e mutagênica, mas apesar disto é amplamente usada em composições dentais para acelerar o processo de polimerização.

5. A fotoativação intrabucal deve ser realizada para atingir o maior grau de conversão possível, pois os monômeros não reagidos irão se difundir da matriz polimérica para a saliva dentro da cavidade bucal e serão engolidos pelo paciente.

6. A quantidade do sistema de iniciação deveria ser limitada à concentração que é justamente necessária para obter uma reação de fotopolimerização ótima com o grau de conversão mais alto possível. Fotoiniciadores não reagidos e seus produtos de fotólise (se não estiverem permanentemente confinados à rede polimérica) também irão se difundir para a saliva.

O trabalho supracitado descreve fatores a serem considerados durante o uso da resina composta em uma situação clínica. Embora, à primeira vista, o uso de compósitos em odontologia pareça até um desafio, este material tem apresentado

resultados clínicos satisfatórios e se tornou o mais empregado em restaurações diretas nos últimos anos (MACKERT; WAHL, 2004).

2.1 Monômeros comumente usados em odontologia

As resinas compostas para uso odontológico são constituídas basicamente por partículas inorgânicas cercadas por uma matriz orgânica polimérica. A cobertura das partículas inorgânicas com um organo-silano garante a união química da matriz resinosa com as partículas de carga (PEUTZFELDT, 1997). Os compósitos odontológicos foram desenvolvidos em 1957 por Raphael L. Bowen em resposta à necessidade de um material restaurador durável e estético (BOWEN, 1962). Ao invés de usar monômeros de cadeia curta, como o metilmetacrilato, Bowen desenvolveu um reactante longo, multifuncional, a partir da reação entre monômeros vinílicos e epóxicos, chamado de Bis-GMA. A adição de partículas de quartzo silanizadas a este novo material resinoso diminuiu radicalmente a contração de polimerização, expansão térmica e sorção de água, ao mesmo tempo em que aumentou o módulo de elasticidade e a dureza de superfície (BOWEN, 1963). Estava criada a resina composta. Desde então, muitos progressos tecnológicos foram alcançados, conduzindo à melhoria das propriedades físicas e mecânicas das resinas compostas e ampliando sua aplicação clínica e laboratorial.

Atualmente, os compósitos odontológicos são constituídos basicamente por um monômero multifuncional de cadeia longa que polimeriza-se consigo mesmo e com um diluente tetrafuncional resultando em uma rede tridimensional de ligações cruzadas. Esta rede se cerca e se liga a partículas cerâmicas revestidas por silano.

Além dos monômeros, a matriz resinosa também apresenta outros componentes como iniciadores, estabilizadores e pigmentos (ANDRZEJEWSKA, 2001; PEUTZFELDT, 1997). O monômero BIS-GMA ou resina de Bowen, é o monômero mais usado em odontologia e caracteriza-se por uma molécula longa e rígida com duplas ligações de carbono reativas em ambas extremidades (Figura 2.1).

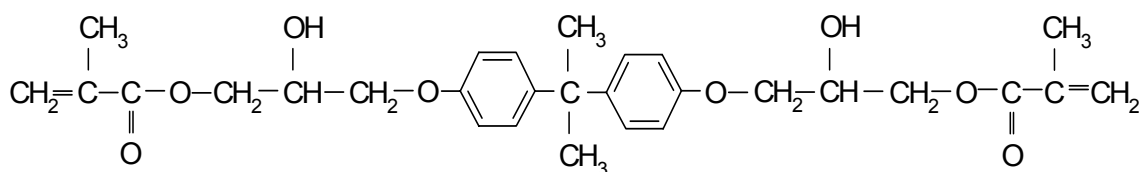


Figura 2.1 - Bis-GMA: 2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacriloxipropil-1-oxi)fenil]propano

O extenso comprimento da cadeia molecular diminui a contração de polimerização e a estrutura aromática no centro da molécula confere rigidez à massa resultante (PEUTZFELDT, 1997). A longa separação entre os grupamentos reativos vinílicos, presentes em ambas extremidades da molécula, promove maior reatividade. O Bis-GMA é um monômero de alto peso molecular e se apresenta como um líquido altamente viscoso à temperatura ambiente, com temperatura de transição vítrea (T_g) em torno de -7°C (SIDERIDOU; TSERKI; PAPANASTASIOU, 2002; STANSBURY; DICKENS, 2001). Um dos monômeros mais usado como diluente do Bis-GMA é o TEGDMA (trietilenoglicoldimetacrilato) (Fig. 2.2), uma molécula linear relativamente flexível, que assim como o Bis-GMA possui ligações insaturadas de carbono nas duas extremidades. A T_g deste monômero fica em torno de -83°C (SIDERIDOU; TSERKI; PAPANASTASIOU, 2002). O TEGDMA funciona não somente como um diluente, mas também como um agente de ligação cruzada, melhorando grandemente a polimerização do monômero e as propriedades físicas

da resina (PEUTZFELDT, 1997). A proporção de cada um dos monômeros em uma formulação resinosa é crítica às propriedades do compósito. Se a concentração de Bis-GMA aumentar, a quantidade de monômeros residuais após a fotopolimerização também aumentará (FERRACANE; GREENER, 1986; PEUTZFELDT, 1997). Em contrapartida, se é incorporado diluente em excesso para facilitar a manipulação da resina, a contração de polimerização será maior. Entretanto, como a densidade de ligações cruzadas é maior, a sorção de água e o escoamento viscoso serão diminuídos (PEUTZFELDT, 1997; STANSBURY; DICKENS, 2001).

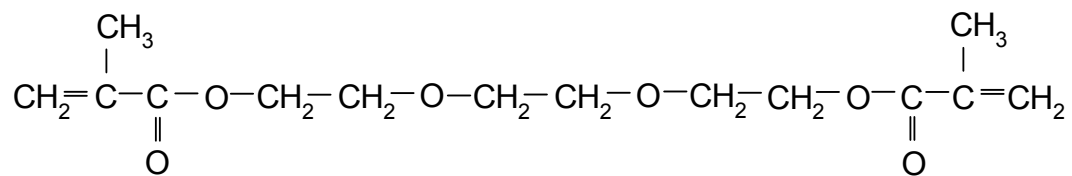


Figura 2.2 – Trietilenoglicol dimetacrilato

O BisEMA (bisfenol A dimetacrilato etoxilado), também chamado de Bis-GMA etoxilado, é outro monômero multifuncional usado em formulações de resina composta (Figura 2.3). Este monômero é estruturalmente análogo ao Bis-GMA, possuindo os anéis benzênicos no centro da molécula, o que conferem rigidez à cadeia. O BisEMA é obtido por uma modificação na molécula de Bis-GMA através da substituição dos grupamentos pendentes de hidroxila por um átomo de hidrogênio (SIDERIDOU; TSERKI; PAPANASTASIOU, 2002). Os grupamentos hidroxila são responsáveis pela sorção de água e principalmente pela viscosidade extremamente alta do Bis-GMA, pois formam ligações moleculares por pontes de hidrogênio. Estas ligações aumentam a interação intermolecular do Bis-GMA,

dificultando a mobilidade ou o deslizamento entre as cadeias (SIDERIDOU; TSERKI; PAPANASTASIOU, 2002; STANSBURY; DICKENS, 2001).

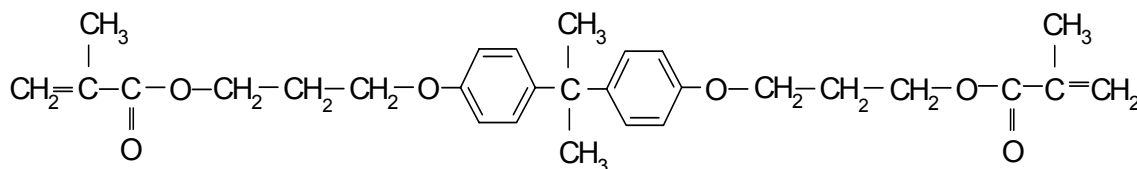


Figura 2.3 – Bisfenol A dimetacrilato etoxilado

Outras formulações resinosas com diferentes combinações entre monômeros e diluentes são encontradas em resinas compostas comerciais. Para citar um exemplo, o UDMA (uretano dimetacrilato) é um líquido pouco viscoso à temperatura ambiente e obtido como produto da reação entre a porção alifática do Bis-GMA com um di-isocianato (PEUTZFELDT, 1997). Esse monômero tem peso molecular próximo ao Bis-GMA, porém baixa viscosidade e pode ser utilizado sem a necessidade de adicionar um diluente. A cadeia alifática de alto peso molecular produz baixa contração de polimerização, além de ser altamente flexível devido à ausência dos anéis aromáticos (ASMUSSEN; PEUTZFELDT, 1998; SIDERIDOU; TSERKI; PAPANASTASIOU, 2002).

Corrêa (2003) reuniu as principais propriedades físicas e químicas dos monômeros mais utilizados nas formulações de resina composta. Estes dados estão dispostos no quadro 2.1.

Monô- meros	Peso Molecular (g/mol)	Viscosidade (Pa.s 25°C)	Tg (°C)	Índice de refração	Sorção (% 7dias)	Contração de polimerização (% vol)	Grau de conversão (% máx)
Bis-GMA	512	1200	-7	1,54	3	6,1	39
BisEMA	540	0,9	-46	1,53	0,2	5,7	52
UDMA	470	23	-35	1,48	33,5	6,7	70
TEGDMA	286	0,011	-83	1,46	11,3	14,3	76

Quadro 2.1 – Propriedades do Bis-GMA, BisEMA, UDMA e TEGDMA (CORRÊA, 2003)

2.2 Fotopolimerização das resinas compostas

2.2.1 características gerais

A polimerização dos compósitos odontológicos ativados por luz visível se processa por uma reação de adição exotérmica do tipo vinílica desencadeada via radicais livres e promove a formação de uma rede polimérica tridimensional através de ligações cruzadas intermoleculares. O termo polimerização vinílica se refere à abertura das duplas ligações de carbono e subsequente ligação de moléculas para formar cadeias poliméricas. A maioria das reações em odontologia ocorre via radicais livres e requer algumas etapas para formar as espécies reativas que iniciarão a reação de polimerização (ANUSAVICE, 1998). Estas etapas incluem as fases de Indução/Iniciação, Propagação e Terminação que serão descritas a seguir.

A Iniciação da reação envolve a ativação de um agente que se quebra para formar um radical livre. Este radical é uma molécula elevada a um nível de energia mais alto, com um elétron não pareado na sua camada de valência e pode conferir este estado à outra molécula por colisão (FONSECA, 2001). O radical livre age extraíndo um elétron de um monômero para então formar um complexo monômero-radical ou radical cadeia que vai, novamente, extrair outro elétron de outro monômero e assim por diante. O radical livre é formado a partir da absorção de algum tipo de energia (ultra-violeta, radiação atômica, luz visível, reação química ou decomposição espontânea) (STEVENS, 1999).

Em sistemas quimicamente ativados, os radicais são criados pela adição de um acelerador amina (N,N-dihidroxietil-*p*-toluidina) a um iniciador, o peróxido de benzoíla. O peróxido é quebrado, resultando em dois radicais livres. Em resinas compostas ativadas por luz visível, não há iniciadores químicos. A radiação de energia luminosa de 470 nm (luz azul) ataca uma α dicetona, como a canforquinona, levando-a a um estado excitado, chamado estado triplete. Na faixa visível do espectro eletromagnético, o perfil de absorção da canforquinona tem os maiores valores próximos a 470 nm. Para melhorar a quebra desta molécula, uma amina terciária alifática funciona como agente redutor e se combina à canforquinona por colisão aleatória para a formação do estado exciplexo, resultando em dois radicais livres: o radical cetila e o radical amino (COOK, 1992). Somente o radical derivado da amina dá início à reação. O radical cetila, derivado da canforquinona é inativo, e geralmente, se une a outro radical semelhante ou a uma cadeia em propagação, podendo levar à terminação da cadeia (ANDRZEJEWSKA, 2001). A iniciação em sistemas fotoativados depende da habilidade de quantidade suficiente de luz chegar à dicetona bem como ao balanceamento das concentrações de canforquinona e

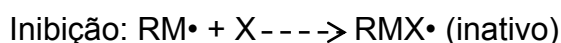
amina (COOK, 1992). Ao mesmo tempo em que o aumento da concentração de amina favorece a iniciação, trata-se de um agente tóxico, com potencial alergênico, mutagênico e carcinogênico (NIE et al., 1998).

A primeira etapa da reação de polimerização pode ser representada por:

Iniciação:



A próxima etapa é a Propagação. Uma vez formados, os radicais livres reagem de maneira preferencial, dependendo do tipo de molécula presentes. Para evitar que o sistema se autopolimerize, os fabricantes de resina composta adicionam agentes inibidores, que combinam preferencialmente com radicais livres. A taxa de propagação k_p depende diretamente da quantidade e reatividade de inibidores (ANUSAVICE, 1998) e será discutida adiante.

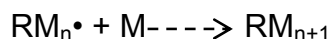
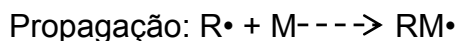


onde $\text{RM}\cdot$ é um radical cadeia e X um inibidor

Uma vez que os agentes inibidores são consumidos, os radicais livres estão disponíveis para reagir com moléculas de monômeros. Quando isso ocorre, um radical cadeia é formado e poderá continuar a reagir com outros monômeros. Entende-se neste contexto por radical a união de vários monômeros (polímero) dispostos em cadeia linear ou unidos por ligações cruzadas, que possuem um elétron desemparelhado na sua camada de valência e por isso procuram estabelecer ligações com outras moléculas a fim de se tornarem estáveis. Conforme a polimerização continua, as cadeias vão formando estruturas emaranhadas. A habilidade dos radicais em encontrar duplas ligações vai

diminuindo progressivamente. Com a estrutura rígida, a molécula de Bis-GMA não consegue girar e expor suas duplas ligações para que a reação ocorra. Este fenômeno é conhecido por *steric hindrance* (impedimento estérico) (ANDRZEJEWSKA, 2001). O co-monômero e também diluente TEGDMA é mais flexível e consegue se dobrar e reagir mais, uma vez que a maioria das moléculas de Bis-GMA se ligaram ou estão presas em função da diminuição da mobilidade do sistema. O diluente reage mais tardiamente e faz ligações inter e intramoleculares.

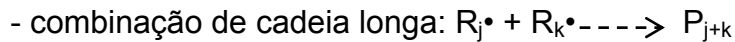
A etapa de propagação pode ser representada por:



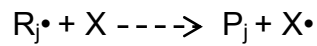
onde $R\bullet$ é um radical livre, M é um monômero de dimetacrilato, $RM\bullet$ é um radical cadeia e n é o número de monômeros que formam a cadeia

A última etapa do processo de polimerização chamada Terminação é a reação química que ocorre entre dois macrorradicais. Tal interação pode gerar um polímero morto ou um novo radical, dependendo do modo de terminação, que pode ocorrer por terminação bimolecular ou por transferência de cadeia. A terminação bimolecular ocorre quando dois macrorradicais se encontram, podendo ser por combinação, na qual uma longa cadeia se forma, ou por desproporcionamento, quando o encontro dos radicais forma dois polímeros mortos, um com ligação insaturada e o outro com ligação saturada. A transferência de cadeia ocorre quando um radical encontra um monômero e transfere o seu elétron para o mesmo. O monômero passa a ser radical enquanto que o radical vira um polímero morto (ANDRZEJEWSKA, 2001). Os mecanismos de terminação podem ser descritos por:

Terminação bimolecular



Transferência de cadeia:



onde R é um radical, P é um polímero morto, j e k são o tamanho da cadeia e X é um monômero. O sinal • denota um radical.

2.2.2 cinética da reação de polimerização

Como visto anteriormente, a polimerização dos compósitos para uso odontológico ativados por luz ocorre via radicais livres (polimerização radicalar) e promove a formação de uma rede polimérica resistente através de ligações cruzadas (sistema reticulado). Muitos fatores podem afetar a cinética, como a concentração de fotoiniciador, a taxa de produção de radicais, a quantidade ou concentração de monômero, a razão entre as taxas de propagação e terminação, a mudança na viscosidade do sistema, a densidade de potência do aparelho fotopolimerizador e o tempo de exposição da luz, a espessura do material, a diferença nos índices de refração das partículas de carga e da matriz resinosa, o tipo de partícula, seu tamanho, distribuição na massa resinosa, a opacidade da resina e a sua cor (ATMADJA; BRYANT, 1990; LECAMP et al., 1997; LOVELL et al., 2001b; LOVELL; NEWMAN; BOWMAN, 1999; LOVELL et al., 2003; NIE et al., 1999; NIE et al., 1998; RUEGGEBERG; CAUGHMAN; CHAN, 1999; SAKAGUCHI; DOUGLAS; PETERS, 1992).

A cinética da reação de polimerização de monômeros multifuncionais à base de dimetacrilatos, como os usados em odontologia, é um processo complexo e exhibe características peculiares como auto-aceleração, autodesaceleração, conversão final limitada, ciclização e aprisionamento de radicais. Este comportamento complexo ocorre devido à formação da rede polimérica e conseqüente diminuição da mobilidade do meio reacional à medida em que a polimerização se processa (SIDERIDOU; TSERKI; PAPANASTASIOU, 2002). A Figura 2.4 mostra as reações que conduzem à formação da rede polimérica (ANDRZEJEWSKA, 2001).

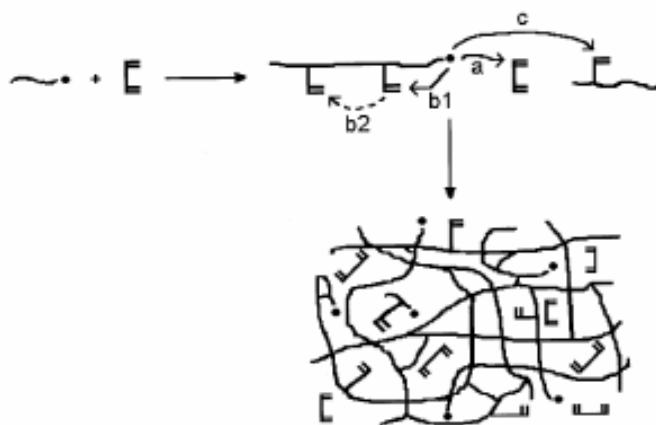


Figura 2.4 Formação da rede polimérica. Os símbolos representam: \square monômero divinílico, $\sim\cdot$ extremidade do radical; \perp dupla ligação pendente (ANDRZEJEWSKA, 2001)

As moléculas de monômero são primeiramente incorporadas nas cadeias poliméricas como unidades contendo duplas ligações pendentes. A propagação seguinte pode ser por adição da próxima molécula de monômero (rota a) e por ataque intramolecular (rota b) ou intermolecular (rota c) da dupla ligação pendente. A rota b é chamada de reação de ciclização (ANDRZEJEWSKA, 2001; ELLIOTT; LOVELL; BOWMAN, 2001), enquanto a rota c é a ligação cruzada intermolecular. Como o centro dos radicais tem a mobilidade extremamente dificultada em sistemas poliméricos que estabelecem ligações cruzadas, radicais cercados por gel tendem a

se aprisionar (*radical trapping*). Tal fato se dá logo no início da polimerização e indica que há regiões com mais ligações cruzadas do que outras, os chamados microgéis (NIE et al., 1998). Áreas de microgel também se formam como resultado do entrelaçamento das cadeias, onde há o aparecimento de algumas regiões mais densamente unidas por ligações cruzadas envoltas por matriz frouxamente unida (ANDRZEJEWSKA, 2001).

Outro fator que também deve ser apontado é que estruturas de microgel se formam devido à ciclização excessiva decorrente da maior concentração de duplas ligações pendentes nas proximidades dos radicais cadeia e aumento da reatividade “aparente” destas duplas ligações em comparação às duplas ligações monoméricas (ELLIOTT; LOVELL; BOWMAN, 2001). As regiões de microgel são estruturas compactas e internamente reticuladas que se formam nas vizinhanças dos locais de iniciação (ANDRZEJEWSKA, 2001). Portanto, devido à formação de centros múltiplos de iniciação, dos microgéis e da baixa mobilidade das espécies reativas, a matriz resinosa resultante da polimerização não é uma massa verdadeiramente homogênea. Muitas duplas ligações pendentes ficam presas nas regiões de microgel e têm muito menos potencial reativo (*steric hindrance*). Devido à baixíssima mobilidade, as ligações pendentes são geralmente as últimas a reagir (ANDRZEJEWSKA, 2001).

A reação continua pela união química das partículas de microgel (macrogeleificação). A definição físico-química de ponto gel em polimerizações divinílicas está descrita na literatura química como o estágio da reação no qual se forma uma fração insolúvel do polímero (gel), estável mesmo em temperaturas elevadas, desde que inferiores a sua temperatura de degradação e ocorre a baixíssimas conversões (de 1 a 2%), quando as regiões de microgel se unem

formando uma rede infinitamente grande (ANDRZEJEWSKA, 2001; BILLMEYER, 1984; STEVENS, 1999).

A taxa em que a reação de polimerização (R_p) ocorre é função dos parâmetros K_p (taxa de propagação ou coeficiente de propagação) e k_t (taxa de terminação ou coeficiente de terminação) (ANDRZEJEWSKA, 2001). A propagação diz respeito à reação química entre um radical cadeia ou macrorradical, e um monômero que será adicionado à rede polimérica deste radical. Já a terminação é a reação química que ocorre entre dois macrorradicais. Os modos de terminação já foram descritos anteriormente. A terminação desempenha um papel importante na cinética da reação. Os efeitos topográficos e a formação da rede polimérica tridimensional em monômeros multifuncionais, como no caso dos monômeros à base de dimetacrilato, provocam uma restrição nos mecanismos tanto de terminação quanto de propagação, devido ao aumento da viscosidade ou dificuldade de mobilidade molecular. Assim, logo no início da reação, com a formação da rede polimérica através de ligações cruzadas, a k_t é extremamente dificultada, pois para que o mecanismo de terminação ocorra é preciso que dois macrorradicais se desloquem fisicamente por difusão e se aproximem. Entretanto, para que a propagação ocorra, é preciso apenas que um monômero se choque com um radical (ANDRZEJEWSKA, 2001; COOK et al., 1997; LOVELL et al., 2001a). Desta forma, diz-se que a terminação é *diffusion-controlled*, ou controlada por difusão, enquanto a propagação é controlada pelo choque entre as moléculas, ou seja, pela reação química propriamente dita. Esta restrição na terminação faz com que a taxa de propagação aumente em relação à taxa de terminação, e o que se observa então é um aumento abrupto na taxa da reação R_p , embora a concentração de monômeros esteja diminuindo. Este aumento é percebido por um desvio acentuado no gráfico

R_p versus tempo e chama-se **auto-aceleração**, também chamado de efeito gel, ou efeito Trommsdorff, ou Norrish-Smith (Figura 2.5a) (ANDRZEJEWSKA, 2001). A taxa da reação vai aumentando com o tempo até que atinge um pico ou ponto máximo e então cai abruptamente. Ao pico da taxa é dado o nome de taxa máxima de conversão ou polimerização (R_p^{\max}). A subsequente inversão na taxa de reação se dá novamente por alteração na mobilidade molecular. O meio se tornou mais espesso/viscoso e o mecanismo de terminação, que antes era controlado por difusão, passa agora a ser *reaction-difusion-controlled*, ou seja, controlado por difusão reacional (ANDRZEJEWSKA, 2001; COOK, 1993). Em uma visão simplista, isto equivale dizer que a terminação só vai ocorrer à medida que a reação, ou, a propagação for ocorrendo e adicionando monômeros à cadeia polimérica, até que dois macrorradicais distantes no espaço se encontrem.

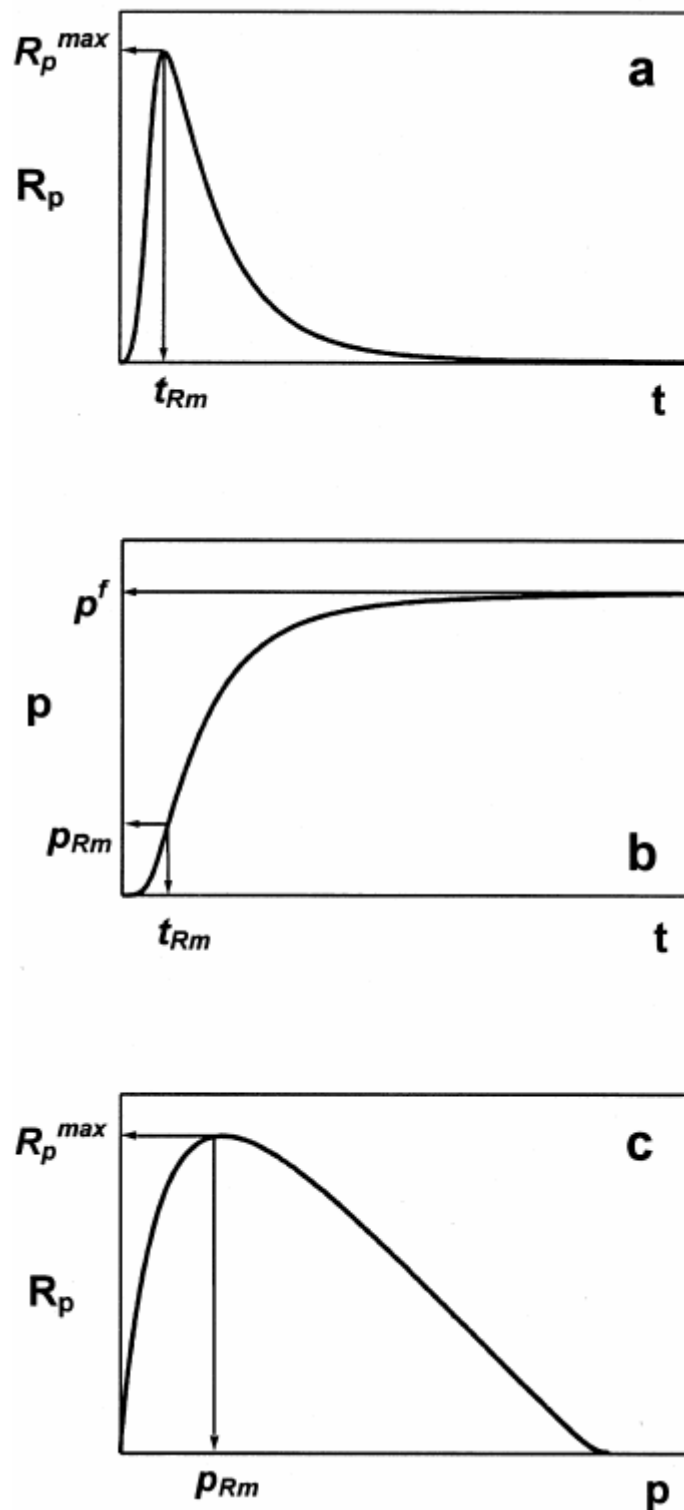


Figura 2.5 – Curvas cinéticas típicas da reação de polimerização de dimetacrilatos multifuncionais: (a) auto-aceleração ou efeito gel observado no gráfico R_p em função do tempo t ; (b) conversão p em função do tempo e (c) R_p em função da conversão (ANDRZEJEWSKA, 2001)

Também é geralmente aceito que próximo a R_p^{\max} , ocorre uma mudança na terminação que passa de difusão translacional (movimento do corpo do radical cadeia) para difusão segmental (movimento apenas de porções do radical cadeia, geralmente o segmento que contém o elétron desemparelhado) (ANDRZEJEWSKA, 2001).

Ao mesmo tempo em que os mecanismos de terminação passam de *diffusion-controlled* para *reaction-diffusion-controlled*, os mecanismos de propagação também sofrem uma mudança em função do aumento da viscosidade. Estes passam então a ser controlados por difusão e, a partir deste momento, a conversão de monômeros só vai ocorrer se um monômero ou radical de cadeia curta conseguir se difundir para perto de um macrorradical. Neste momento, então, as taxas k_t e k_p se igualam, pois k_t passa a ser igual à taxa de reação (k_p). A queda na taxa de reação também é referida como **autodesaceleração** (ANDRZEJEWSKA, 2001; LOVELL et al., 2001a; MAFFEZZOLI et al., 1994; STEVENS, 1999). A partir deste estágio e conforme a mobilidade dos grupos funcionais reativos vai sendo reduzida continuamente, estes grupos se tornam menos reativos até que a reação pára devido à vitrificação do polímero (NIE et al., 1998). O término da reação de polimerização antes que todo o monômero disponível seja consumido tem sido amplamente observado em polimerizações de redes poliméricas que se vitrificam (COOK et al., 1997). Esta característica ocorre em função das limitações de difusão do processo de polimerização quando a T_g se aproxima da temperatura de polimerização. O material passa a ter a característica de um vidro (sólido amorfo) (LECAMP et al., 1997). A T_g é dependente da conversão, ou seja, quanto mais duplas ligações tiverem convertido, mais alta será a T_g e, em consequência, maior o grau de conversão atingido (COOK et al., 1997).

Além da mudança na viscosidade do sistema, a queda abrupta da R_p após a R_p^{\max} também pode ser atribuída a uma série de outros fatores: diminuição da concentração de monômeros e da mobilidade dos monômeros que restaram (por dificuldades de difusão), mobilidade reduzida das ligações C=C pendentes e diminuição da eficiência da dissociação do fotoiniciador (efeito gaiola) (ANDRZEJEWSKA, 2001; COOK et al., 1997; LECAMP et al., 1997; LOVELL; NEWMAN; BOWMAN, 1999; NIE et al., 1999). Dos fatores descritos, acredita-se que a mudança na viscosidade é o fator que mais influencia. Portanto, quando a viscosidade aumenta repentinamente, a capacidade dos radicais de reagir com outras espécies também cai dramaticamente, resultando em uma grande diminuição na taxa de conversão.

A reação de polimerização de materiais restauradores fotoativados à base de dimetacrilatos apresenta conversão incompleta das duplas ligações carbônicas, deixando uma porção significativa de grupos metacrilatos não reagidos, ou seja, não convertidos (COOK; BEECH; TYAS, 1984). O grau de conversão de uma resina composta comercial gira em torno de 45 a 75%, dependendo da composição dos monômeros e das partículas de carga, tipo de fotoiniciador e o protocolo de fotoativação (PEUTZFELDT; ASMUSSEN, 2004). Como discutido anteriormente, a reação de polimerização à temperatura ambiente (ou temperatura bucal) é auto-limitante, principalmente devido ao aumento na viscosidade do sistema e à diminuição dramática na mobilidade das espécies reativas, impostas pela rápida formação de uma rede polimérica com alta densidade de ligações cruzadas (FERRACANE, 1985; WATTS, 1992).

A incompleta conversão dos monômeros em polímeros durante a reação de polimerização resulta em monômeros residuais que não foram reagidos. Estes

monômeros, assim como fotoiniciadores não reagidos (e seus produtos fotoreativos) podem ser facilmente extraídos da massa de resina para a saliva num processo de lixiviação, podendo, em consequência, produzir reações alérgicas (CARMICHAEL; GIBSON; WALLS, 1997; HANSEL et al., 1998) ou estimular o crescimento bacteriano ao redor de restaurações (NIE et al., 1998; REICHL et al., 2002). Monômeros residuais mergulhados na matriz da resina composta, podem também agir como plastificantes, reduzindo a resistência mecânica da restauração e aumentando a sorção (LOVELL; NEWMAN; BOWMAN, 1999; NIE et al., 1998). A oxidação de metacrilatos insaturados, presentes tanto como monômeros não reagidos quanto como ligações duplas pendentes, pode resultar também em formação de formaldeído, substância com potencial alergênico (ØYSÆD; RUYTER; SJOVIK KLEVEN, 1988). Grupamentos pendentes de cadeias não reagidas também podem ser responsáveis por alteração de cor devido à oxidação do material (FERRACANE; MOSER; GREENER, 1985).

A extensão da polimerização da resina composta é expressa pelo grau de conversão de ligações monoméricas C=C em ligações poliméricas C-C (RUYTER; SVENDSEN, 1978; WATTS, 1992). A extensão da conversão afeta as propriedades físicas do material (FERRACANE, 1985; RUEGGERBERG; CRAIG, 1988). Em geral, quanto maior a conversão, melhores as propriedades. O aumento do grau de conversão da resina leva a maior dureza superficial, resistência à flexão e módulo de elasticidade, melhora a tenacidade à fratura, resistência à tração diametral e resistência ao desgaste (LOVELL et al., 2001a). Entretanto, as propriedades mecânicas dependem muito da formação e densidade da rede polimérica, que não é equivalente a conversão e nem medida através da conversão de monômero (FERRACANE, 1985). A formação desta rede ocorre durante a polimerização, na

fase de propagação, e inclui uma mistura de cadeias carbônicas lineares, ligações cruzadas e segmentos de cadeia interpenetrados, formando um grande embaraçado, que em conjunto, determina as propriedades do material. A densidade de ligações cruzadas está associada com as propriedades mecânicas e a estabilidade da resina. Entretanto, é possível que um polímero tenha grau de conversão similar, mas densidade de ligações cruzadas diferente (PEUTZFELDT; ASMUSSEN, 2004).

A taxa na qual um compósito ativado por luz converte é dependente da densidade de potência e da distribuição espectral da fonte de luz, e ambos podem ter efeito nas propriedades finais de uma restauração de compósito (MUSANJE; DARVELL, 2003; RUEGGERBERG; CAUGHMAN; CHAN, 1999; ST-GEORGES et al., 2003). Quanto maior a densidade de potência, mais rápida a taxa de polimerização, que pode não oferecer tempo suficiente para que a fase pré-gel da matriz polimérica absorva as tensões de contração provenientes da polimerização (DEB; SEHMI, 2003; SAKAGUCHI; BERGE, 1998) levando à formação de um polímero altamente viscoso, como sólido, bem cedo na reação de polimerização. Além disto, o aumento da taxa de polimerização em decorrência do aumento da densidade de potência pode promover a redução do tamanho médio da cadeia polimérica formada (DEB; SEHMI, 2003) e levar à diminuição da extensão de ligações cruzadas, provocando em, conseqüência diminuição na resistência ao desgaste e dureza (ASMUSSEN; PEUTZFELDT, 2001a).

A diminuição da densidade de potência diminui a taxa de formação de radicais livres, diminuindo conseqüentemente a taxa na qual a polimerização ocorre (RUEGGERBERG; CAUGHMAN; CHAN, 1999). Em um procedimento clínico restaurador, o fornecimento de taxas de conversão menores no início da reação tem

por objetivo permitir o escoamento viscoso da resina não aderida à parede cavitária, aliviando, assim, a tensão de contração antes que o ponto gel seja atingido (RUEGGERBERG; ERGLE; METTENBURG, 2000; SUH, 1999; UNO; ASMUSSEN, 1991). Porém, esta questão é controversa e parece haver certa inconsistência e confusão na literatura odontológica, principalmente em relação às terminologias empregadas para descrever os fenômenos físico-químicos da reação de polimerização de materiais resinosos. Alguns autores estão usando de maneira equivocada, o que na literatura química é chamado de ponto gel, e confundindo com outro estágio da reação: o ponto de vitrificação.

Muitos pesquisadores descrevem o ponto gel como a transição líquido-sólido durante a polimerização a partir da qual o escoamento viscoso não pode mais ocorrer devido aos altos índices de conversão e ligação cruzada. A partir daí, a resina composta passa a gerar tensões, decorrentes da contração de polimerização (SAKAGUCHI; BERGE, 1998; SUH, 1999; VERSLUIS; TANTBIROJN; DOUGLAS, 1998; YAP, 2004). Porém, a definição mencionada está relacionada ao ponto de vitrificação. Alguns autores não chegam a citar os fenômenos químicos para definir o ponto gel, mas simplesmente apontam que a partir do ponto gel começa a geração de tensões (VERSLUIS; TANTBIROJN; DOUGLAS, 1998; YAP, 2004). Esta última definição deixa o assunto ainda mais obscuro, uma vez que não descreve apropriadamente o fenômeno e provoca confusão para o leitor. Recentemente, foi publicado que a taxa máxima de desenvolvimento de tensões corresponde ao ponto gel (Figura 2.6) (WATTS, 2005). Tal afirmação, entretanto, deixa transparecer um equívoco quando contrastada com a literatura química, que tem como amplamente aceito o conceito de que o ponto gel de dimetacrilatos multifuncionais ocorre em

baixíssimas conversões, da ordem de 1 ou 2% (ANDRZEJEWSKA, 2001, BILLMEYER, 1984).

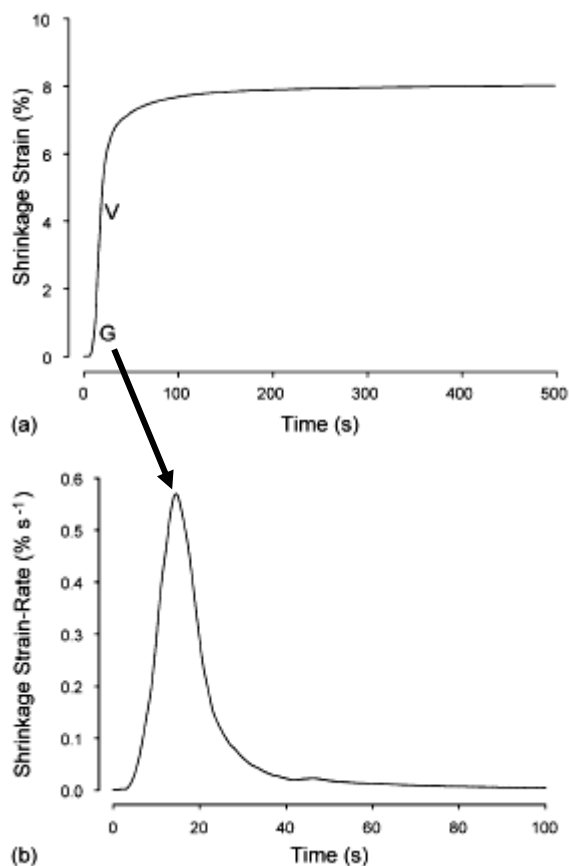


Figura 2.6 – Curvas representativas de *shrinkage-strain* (contração) para um sistema monomérico de dimetacrilatos: (a) deformação em função do tempo, (b) taxa de deformação em função do tempo. G denota o ponto gel aproximado e V o ponto de vitrificação (WATTS, 2005)

2.3 Influência da temperatura no processo de polimerização

A temperatura tem participação importante no processo de polimerização de materiais resinosos e, portanto, nas propriedades do polímero formado (BAJAJ; GUPTA; BABU, 1977; BAUSCH; DE LANGE; DAVIDSON, 1981; LOVELL et al., 2001b). A aplicação de calor após a fotopolimerização já foi estabelecida como

responsável por aumentar a conversão final da resina composta, melhorando suas propriedades físicas. Além do aumento no grau de conversão, esta melhora também é atribuída à redução das tensões de polimerização. Quando a amostra é resfriada lentamente (*annealing*) a partir da T_g , as cadeias poliméricas têm mais tempo para se acomodar de modo ordenado e mais compacto. A aplicação de calor pós-fotopolimerização atua como um tratamento térmico homogenizador, aliviando as tensões internas decorrentes da polimerização (DE GEE et al., 1990).

A temperatura na qual monômeros resinosos são polimerizados também afeta o grau de conversão. A elevação da temperatura melhora a mobilidade dos monômeros e radicais, resultando em maior grau de conversão (BAUSCH; DE LANGE; DAVIDSON, 1981; COOK et al., 1997; LOVELL et al., 2001b; LOVELL; NEWMAN; BOWMAN, 1999; MAFFEZZOLI et al., 1994; NIE et al., 1998). A relação entre grau de conversão e temperatura do compósito no momento da polimerização tem sido investigada principalmente em resinas experimentais (LOVELL et al., 2001a; LOVELL et al., 2001b; LOVELL; NEWMAN; BOWMAN, 1999; NIE et al., 1998), ou resinas quimicamente ativadas (BAUSCH; DE LANGE; DAVIDSON, 1981). Muito pouco é conhecido quanto ao efeito do pré-aquecimento sobre o grau de conversão da resina composta, em diferentes profundidades e diferentes tempos de fotoativação. A falta de informação ocorre principalmente no que diz respeito a produtos comerciais, fotoativados, disponíveis no mercado odontológico.

Da mesma forma, o efeito da temperatura da resina composta sobre os parâmetros de cinética da polimerização ainda não foi investigado em grande detalhe num produto comercial. É esperado que os monômeros convertam mais com o aumento da temperatura, mas ainda não se sabe em que extensão. Porém, um alto valor de conversão atingido em um curto período implica em cinética da

reação muito mais rápida em altas temperaturas. Altas taxas de conversão podem resultar no aparecimento de maior tensão de contração na interface dente-restauração (SAKAGUCHI; BERGE, 1998), com maior potencial para romper a união dente-restauração (UNO; ASMUSSEN, 1991) e, clinicamente, levando à falha da restauração. Portanto, é de grande importância que a cinética da reação de polimerização seja avaliada na temperatura ambiente e fora dela, para que sejam compreendidos alguns fatores que podem afetar o eventual fracasso de uma restauração.

Com a recente introdução do dispositivo aquecedor para fins odontológicos, algumas pesquisas começaram a ser publicadas, principalmente na forma de resumos apresentados em congressos científicos (AKSU et al., 2004; BORTOLOTTI; KREJCI, 2003; HOLMES; BLALOCK; RUEGGEBERG, 2004; LITTLEJOHN et al., 2003; TRUJILLO; STANSBURY, 2003; TRUSHKOWSKY; BURGESS, 2004; WAGNER et al., 2004).

Estudos em laboratório relatam que o pré-aquecimento promove a redução da espessura de película de resinas compostas comerciais (HOLMES; BLALOCK; RUEGGEBERG, 2004). Entretanto, a extensão de escoamento também varia muito entre as marcas comerciais. Em outro estudo, foi encontrado que a dureza superficial de espécimes de cimento resinoso fotopolimerizados a 40°C foi significativamente maior do que a 22 °C (BORTOLOTTI; KREJCI, 2003).

Littlejohn et al. (2003) e Trujilo e Stansbury (2003) estudaram a conversão de monômeros em diferentes temperaturas e observaram que a fotopolimerização de compósitos em temperatura elevada resulta em aumento significativo do grau de conversão e das taxas de polimerização. Apesar da maior conversão, a profundidade de polimerização não aumenta em função da temperatura

(ERICKSON, 2003; WAGNER et al., 2004), como sugerido inicialmente por Friedman (2003).

Em um estudo de microinfiltração de cavidades de Classe II, não foram encontradas diferenças entre a inserção de resina composta convencional e pré-aquecida (TRUSHKOWSKY; BURGESS, 2004). Entretanto, outro estudo mostrou que a inserção da resina composta pré-aquecida reduziu a infiltração na margem cervical de cavidades classe II em comparação com o compósito utilizado na temperatura ambiente (AKSU et al., 2004).

2.4 Aspectos clínicos relacionados ao pré-aquecimento da resina composta

O valor da temperatura sublingual é de 37°C para a maioria dos indivíduos (MOORE et al., 1999) e é rotineiramente usado como indicador da temperatura intrabucal, mas não se pode assumir que represente a temperatura verdadeira de todos os locais da cavidade bucal. Segundo Moore et al. (1999), a temperatura intrabucal depende de diversos fatores, como a temperatura corporal, temperatura e umidade ambiente, ingestão de substâncias quentes e frias, fumo e posicionamento labial (se a boca está aberta ou fechada). A temperatura intrabucal varia consideravelmente: foram encontrados valores desde 5,5°C até 72,5°C em indivíduos que tiveram a temperatura intrabucal monitorada durante um período de 24h (MOORE et al., 1999; YOUNGSON; BARCLAY, 2000).

Tomando-se por base os trabalhos anteriormente citados, a temperatura na qual a resina composta é pré-aquecida está dentro de uma faixa que é bem toleradas por um dente íntegro durante atividades diárias normais. Entretanto,

apesar dos benefícios potenciais quanto ao uso de compósitos pré-aquecidos, estabelecer se a técnica é segura para o paciente é de fundamental importância. Uma das principais preocupações diz respeito ao risco de dano pulpar com o uso da resina composta no estado pré-aquecido.

A polpa dentária é um tecido altamente vascularizado que pode ter a vitalidade comprometida durante o preparo cavitário e procedimentos restauradores. O clássico trabalho de Zach e Cohen (1965) investigou a resposta pulpar frente a estímulos térmicos e encontrou que quando o calor é aplicado externamente a um dente intacto, um aumento de 5,5°C na temperatura intrapulpar levou 15% das polpas testadas à perda de vitalidade; o aumento em 11°C, produziu necrose em 60% das polpas e o aumento em 16°C causou necrose pulpar irreversível em 100% dos dentes estudados. Os estudos foram conduzidos em macacos *rhesus*, os quais tiveram sensores térmicos introduzidos em cavidades produzidas na face lingual de dentes anteriores e oclusal de dentes posteriores. Os dentes foram submetidos à aplicação de calor na face vestibular e avaliados histologicamente (ZACH; COHEN, 1965).

A temperatura intrapulpar pode variar em decorrência da execução do preparo cavitário (OZTURK et al., 2004), da exotermia da reação de polimerização do material restaurador ou durante a fabricação de coroas e próteses provisórias (LIEU; NGUYEN; PAYANT, 2001). Os mecanismos que levam ao dano pulpar incluem coagulação do protoplasma, expansão de líquido nos túbulos dentinários e na polpa, lesões vasculares e necrose tecidual (LIEU; NGUYEN; PAYANT, 2001).

O processo de fotoativação também promove aumento da temperatura do elemento dentário. Estudos *in vitro* e *in vivo* reportaram aumentos da temperatura intrapulpar de até 20°C, dependendo dos protocolos de preparo cavitário,

fotoativação e do material utilizado (HUSSEY; BIAGIONI; LAMEY, 1995; NOMOTO; MCCABE; HIRANO, 2004; OZTURK et al., 2004). O aumento de temperatura intrapulpal depende da intensidade do fotopolimerizador, tempo de exposição da luz, distância entre a ponta do fotopolimerizador e a superfície da resina composta, composição e cor do compósito, espessura do material e da dentina remanescente (KNEZEVIC et al., 2005; WEBER; RUMEL; NETTO, 1980). A espessura de dentina remanescente entre a parede pulpar ou axial e a polpa dental parece ser um dos fatores mais importantes na determinação da proteção pulpar, pois a dentina age como uma barreira de proteção contra estímulos lesivos. Quanto maior a espessura de dentina remanescente, maior será a proteção à polpa (LAUER et al., 1990; WEBER; RUMEL; NETTO, 1980).

Muitas dúvidas ainda permanecem com relação à melhor forma de utilização da resina pré-aquecida, as consequências do pré-aquecimento e o risco para o paciente. Assim como muitas técnicas propostas e produtos à venda no mercado odontológico, esta idéia ainda não foi devidamente testada. Diante da falta de informação e de trabalhos que esclareçam as principais dúvidas com relação ao pré-aquecimento da resina composta parece ser indispensável o estudo aprofundado dos fatores relacionados a esta técnica, o qual passará a ser descrito a seguir.

3 PROPOSIÇÃO

3.1 Objetivos Gerais

Investigar múltiplos aspectos relacionados ao pré-aquecimento de uma resina composta comercial, com o propósito de determinar se a técnica de fotopolimerização térmica é segura para o paciente e melhora a polimerização da resina composta sem prejuízo de suas propriedades, estando indicada em procedimentos clínicos restauradores. Foram estudados o grau de conversão e os parâmetros de cinética da polimerização em função da temperatura do compósito, tempo de fotoativação e superfície/profundidade da resina (foi considerado TOPO a superfície na qual a luz teve incidência direta e BASE a superfície oposta, com 2mm de profundidade); o desempenho da fonte aquecedora (mensuração da temperatura máxima, a estabilidade do aparelho após alcançar a temperatura máxima, variações de temperatura ao aquecer compules de compósito e diferença entre as duas formas possíveis de pré-aquecimento); e aspectos clínicos (estabilidade da resina composta após ciclos de pré-aquecimento e resfriamento, variação *in vitro* da temperatura intrapulpar e variação *in vivo* da temperatura do substrato dentário e da resina composta pré-aquecida usada clinicamente em um procedimento restaurador).

3.2 Objetivos Específicos

- 3.2.1 testar a hipótese de que a elevação da temperatura aumenta o grau de conversão final da resina composta em ambas superfícies (TOPO e BASE);
- 3.2.2 testar a hipótese de que a resina composta pré-aquecida necessita de menos tempo de fotoativação do que quando polimerizada à temperatura ambiente para atingir conversão equivalente;
- 3.2.3 testar a hipótese de que o aumento da temperatura aumenta a Rp^{max} e o grau de conversão associado à Rp^{max} em ambas superfícies (TOPO e BASE);
- 3.2.4 testar a hipótese de que a elevação da temperatura reduz o t_{max} em ambas superfícies (TOPO e BASE);
- 3.2.5 testar a hipótese de que os parâmetros de cinética não são dependentes do tempo de fotoativação, a uma determinada temperatura e superfície;
- 3.2.6 testar a hipótese de que a Rp^{max} e o grau de conversão na Rp^{max} são maiores na superfície TOPO do que na BASE, porém o t_{max} ocorre mais cedo no TOPO do que na BASE, a uma determinada temperatura;
- 3.2.7 testar a hipótese de que o dispositivo aquecedor alcança e mantém experimentalmente as temperaturas pré-determinadas pelo fabricante (54° e 60°C), não havendo variação entre unidades diferentes;
- 3.2.8 testar a hipótese de que compules de resina composta atingem as temperaturas pré-programadas do dispositivo aquecedor ao serem aquecidos, mantendo-as ao serem removidos do dispositivo;
- 3.2.9 testar a hipótese de que não há alteração no grau de conversão da resina composta quando submetida a ciclos de pré-aquecimento e resfriamento;

- 3.2.10 testar a hipótese de que a temperatura intrapulpar de uma cavidade Classe V não se altera ao ser restaurada com resina composta tanto à temperatura ambiente quanto pré-aquecida;
- 3.2.11 testar a hipótese de que a resina composta pré-aquecida aplicada *in vivo* apresenta valores de temperatura próximos aos do dispositivo aquecedor, e, portanto, grau de conversão superior em comparação aos valores obtidos à temperatura ambiente.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Em todos os experimentos, foi utilizada a resina composta híbrida fotoativada Esthet•X (cor A2, lote n^{os} 030221, 0006233 e 0302054, Dentsply Caulk, Milford, DE, USA). De acordo com o fabricante, a matriz resinosa consiste de um aduto de BIS-GMA (aduto de 2,2-Bis[4-2-hidróxi-3-metilacriloxipropoxi]-fenil]propano com hexametileno di-isocianato), BisEMA (2,2-Bis[4-(2-metacrilóiloxietoxi)-fenil]propano), and TEGDMA (trietileno glicol dimetacrilato).

4.1 Grau de Conversão e Cinética da Polimerização

A determinação do grau de conversão e da cinética de polimerização da resina composta em estudo foi feita em um espectrofotômetro infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (Digilab FTS-40, Bio-Rad, Cambridge, MA, USA). Este aparelho possui uma unidade de refletância total atenuada (ATR) (MKII Golden Gate, SPECAC Inc., Smyrna, GA, EUA), que corresponde a uma plataforma acoplada ao espectrofotômetro (Figura 4.1). Logo abaixo da superfície desta plataforma, está o cristal de diamante, que funciona como substrato ativo para a irradiação infravermelha. Sobre a unidade de ATR, há uma placa de aquecimento (3000 Series High Stability Temperature Controller, SPECAC LTD), aonde pode ser feito o controle da temperatura de teste.



Figura 4.1 – Aparelho de FTIR e a unidade de ATR usados no estudo (seta)

O FTIR emite a energia de infravermelho, que é direcionada para o elemento de ATR, aonde uma onda evanescente se estende para fora da superfície do diamante, penetrando no espécime a ser examinado que é colocado sobre a unidade de ATR. A radiação resultante é, então, forçada a retornar para dentro do cristal e direcionada ao detector do aparelho. Desta forma, a energia infravermelha absorvida pelo espécime nesta interface diamante/resina indica as espécies atômicas características presentes. Assim, é possível medir a conversão do componente resinoso em íntimo contato com a superfície do cristal (Figura 4.2).

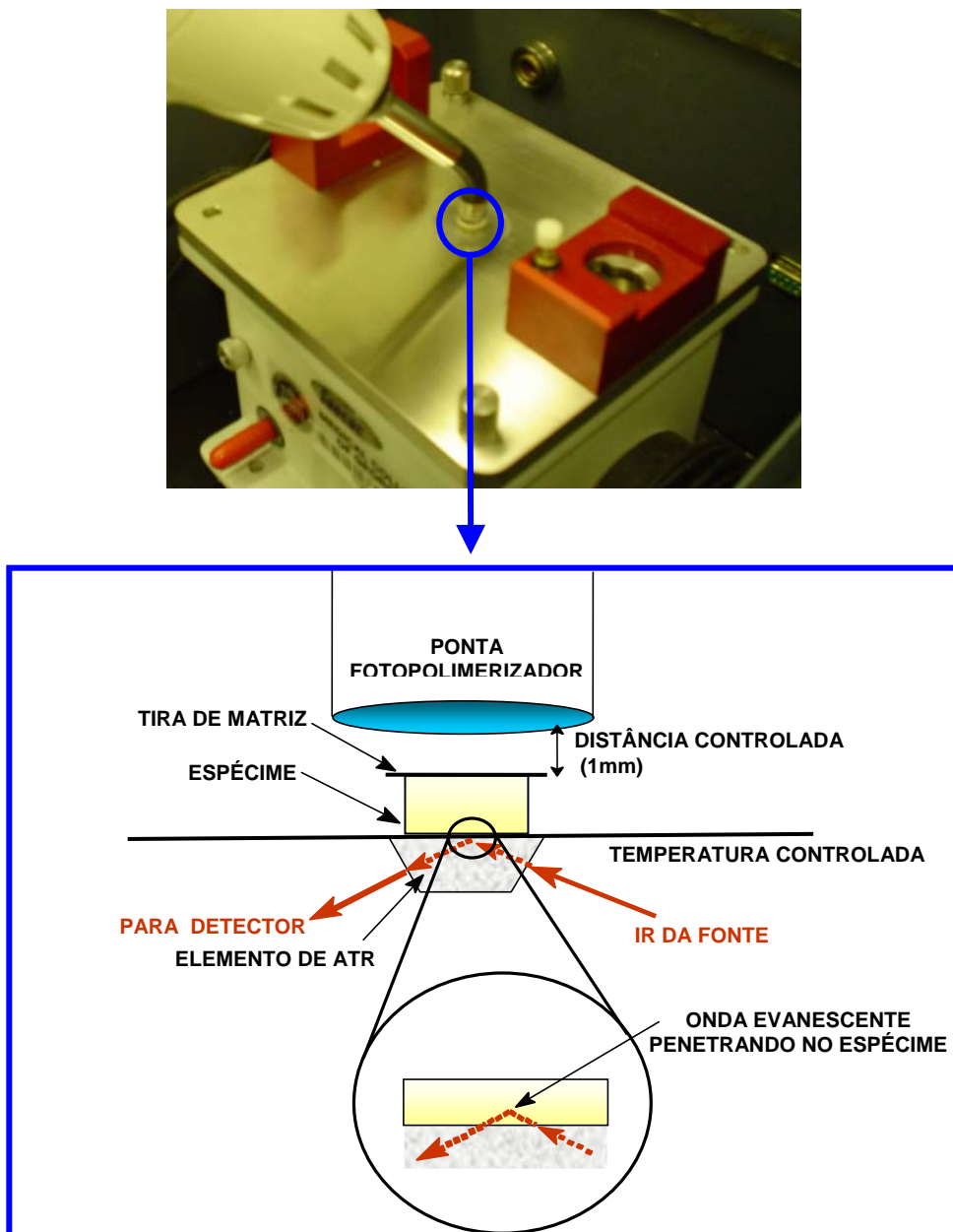


Figura 4.2 - Ponta do condutor de luz do fotopolimerizador posicionado a 1 mm da superfície da resina composta. No detalhe, um desenho esquemático do funcionamento do FTIR

4.1.1 controle da temperatura

A estação de aquecimento acoplada ao FTIR permitiu o aquecimento da placa de ATR e o controle da temperatura de teste quando acima da temperatura ambiente. Para que se alcançassem temperaturas abaixo da ambiente, um dispositivo de refrigeração foi feito sob medida e posicionado sobre a unidade de

temperatura controlável. As temperaturas de polimerização testadas foram 3°, 10°, 20°, 22° (controle), 25°, 27°, 30°, 40°, 54°e 60°C. Foram estudados 60 grupos experimentais, conforme a temperatura de pré-aquecimento, o tempo de fotoativação e a superfície de medida do grau de conversão (Tabela 4.1). A Figura 4.3 apresenta um diagrama com as diferentes condições experimentais.

Tabela 4.1 – Temperatura de pré-aquecimento e tempo de fotoativação dos grupos experimentais

Temperatura (° C)	Tempo de Fotoativação (s)			
	40	20	10	5
3*	X	X		
10	X	X		
20	X	X		
22	X	X**	X	X
25	X	X	X	
27	X	X		
30	X	X	X	
40	X	X	X	X
54***	X	X	X	X
60***	X	X	X	X

* temperatura média de refrigerador

** controle (temperatura ambiente e tempo de fotoativação recomendado pelo fabricante)

*** temperaturas de aquecimento disponíveis no aquecedor Calset™

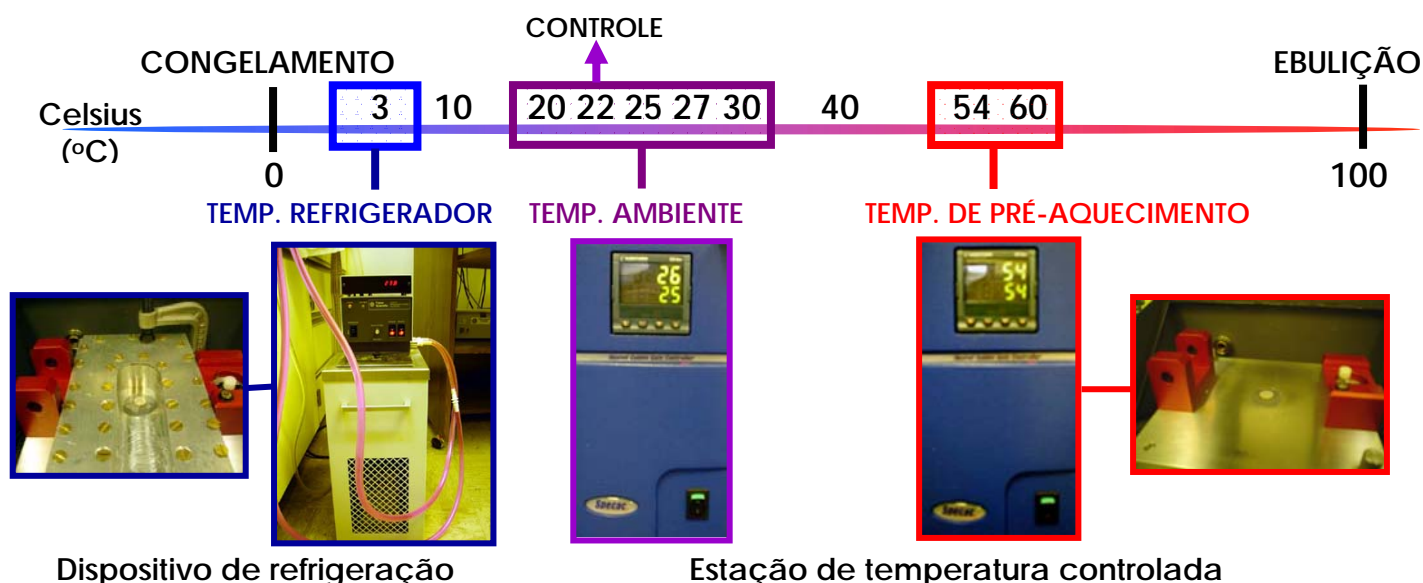


Figura 4.3 - Temperaturas de fotopolimerização utilizadas: 3°C representa a temperatura média no interior de um refrigerador; a faixa entre 20 e 30 °C representa as variações da temperatura ambiente, sendo 22°C a temperatura controle; 54 e 60°C são as temperaturas disponíveis em um aquecedor odontológico

4.1.2 preparação dos espécimes

Para a determinação do grau de conversão a 2 mm de profundidade, anéis de latão (6 mm de diâmetro e 2 mm de altura) foram preenchidos com a resina composta não polimerizada e posicionados no FTIR sobre o cristal da unidade ATR. A superfície da resina foi coberta com uma tira de matriz de poliéster (0,08 mm de espessura, tipo D Mylar, Du Pont, Wilmington, DE, USA) e conformada às dimensões do anel com uma lâmina de microscópio e pressão digital. A conversão da resina na superfície mais próxima à ponta do condutor de fibra óptica do aparelho fotopolimerizador (aqui chamada TOPO) foi simulada dispensando-se uma pequena quantidade de material não polimerizado sobre a placa de ATR. A resina foi coberta com tira de poliéster e pressionada com uma lâmina de microscópio até obter-se um filme fino e plano de aproximadamente 150 μm (medido posteriormente à fotopolimerização com paquímetro digital) (Figura 4.4).

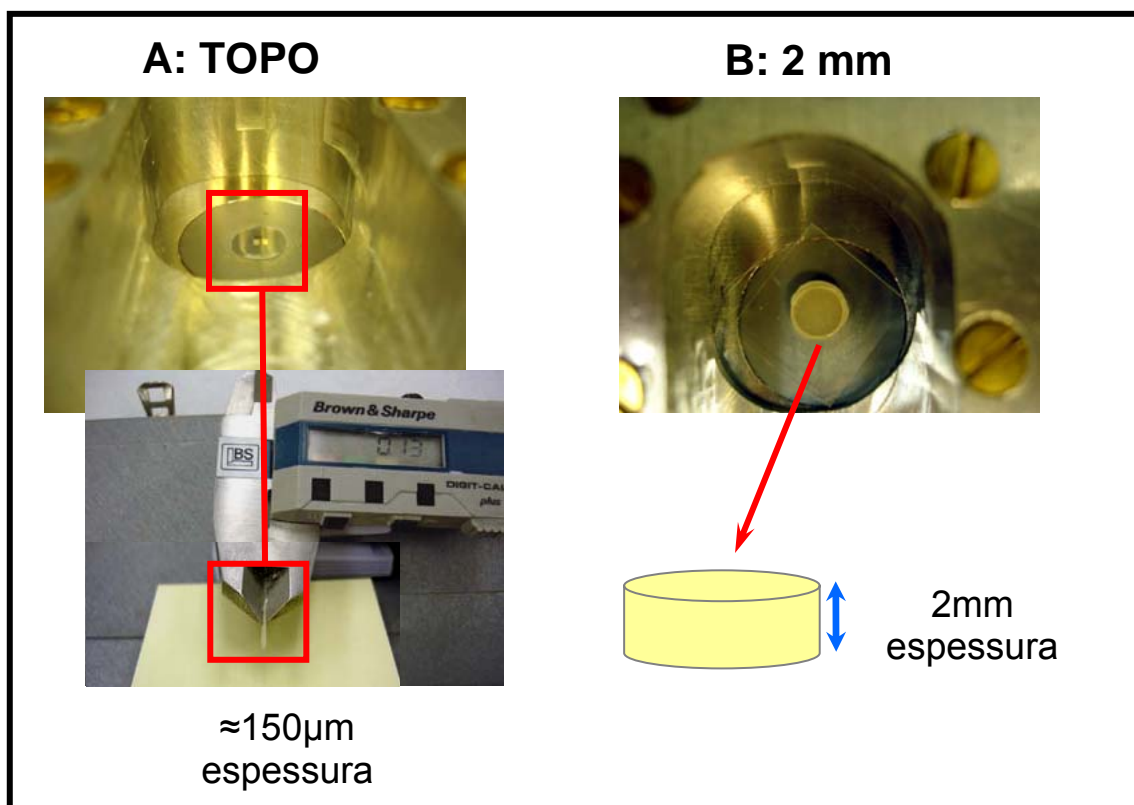


Figura 4.4 - Espécimes de resina composta. **A:** o grau de conversão da superfície de resina mais próxima ao fotopolimerizador foi simulado usando-se um filme fino de material. **B:** foto e desenho do espécime para medir o grau de conversão na profundidade de 2mm

Antes do início da fotoativação, os espécimes foram deixados sobre a placa de ATR do FTIR por 30 segundos, para permitir que a resina composta atingisse a temperatura pré-programada. Um estudo piloto confirmou que este intervalo de tempo era suficiente para a resina atingir a temperatura da placa. O fotopolimerizador convencional de lâmpada de halógena Optilux 501 (Demetron/Kerr Co., Orange, CA, USA) foi usado para a fotoativação por 5, 10, 20 (controle) ou 40s. A ponta do condutor de luz foi mantida a 1 mm da superfície da resina.

4.1.3 análise da fonte de luz

O perfil espectral da emissão luminosa e a densidade de potência do fotopolimerizador foram determinados com um radiômetro de laboratório, tipo espectrômetro (DAS 2100, Labsphere Inc., N. Sutton, NH, USA). Este sistema é composto de uma esfera integradora conectada a um cabo de fibra óptica (Figura 4.5).

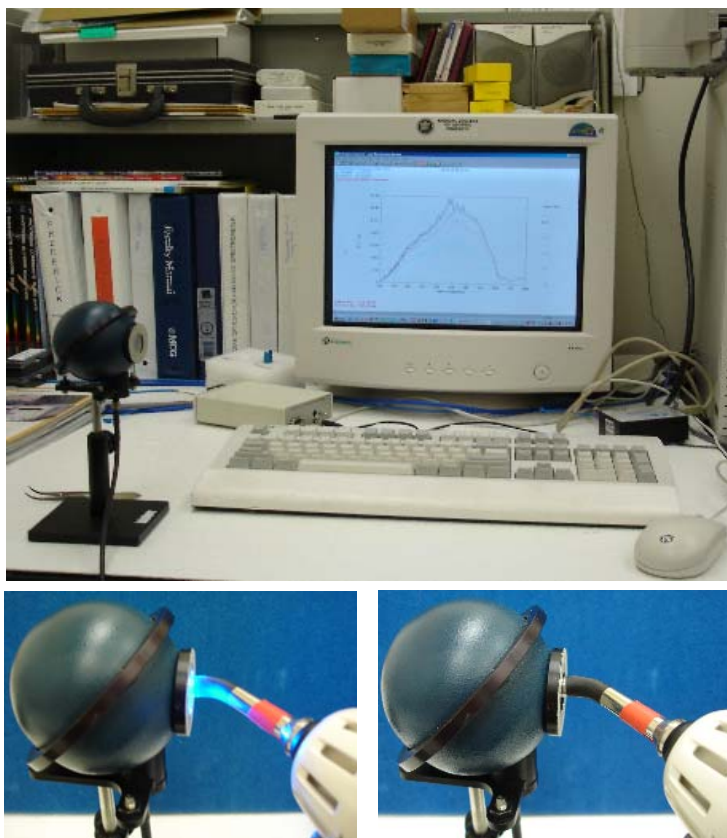


Figura 4.5 – Determinação da densidade de potência do aparelho fotopolimerizador. A foto acima mostra o radiômetro spectral de laboratório e abaixo o detalhe da captura da energia emitida pelo fotopolimerizador por meio da esfera integradora de 3 polegadas

O cabo de fibra óptica da esfera integradora conduz a luz proveniente do fotopolimerizador até um dispositivo seletor (grade de difração), onde a energia capturada é detectada por dois conjuntos de 1024 diodos dispostos linearmente que cobrem a faixa entre 350 e 1050 nm do espectro eletromagnético (Figura 4.6).

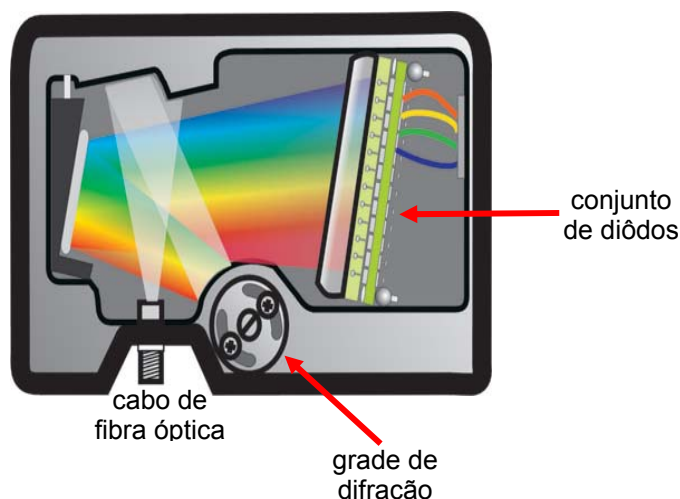


Figura 4.6 – Dispositivo seletor e detector do radiômetro de laboratório

A medida da potência do aparelho fotopolimerizador foi feita colocando-se a extremidade distal do condutor de luz de fibra óptica na abertura da esfera integradora, que capturava a energia emitida pelo aparelho. A potência de saída a cada comprimento de onda é então fornecida pelo software SLMA (SLMA Version 3.29, Labsphere Inc.). Para o cálculo da densidade de potência da fonte de luz, a potência de saída é dividida pela área da secção transversal da ponta distal do condutor de fibra óptica. Cinco repetições foram feitas para a obtenção do espectro de emissão e potência de saída do fotopolimerizador. O Gráfico 4.1 mostra a densidade de potência obtida para o fotopolimerizador usado no estudo.

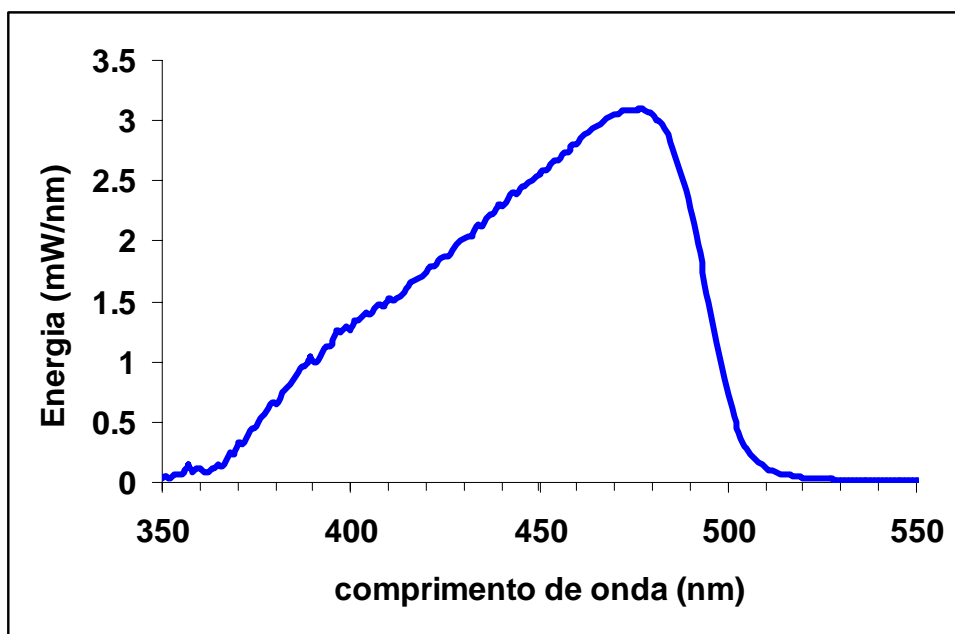


Gráfico 4.1 – Perfil espectral da radiação luminosa emitida pelo aparelho fotopolimerizador Optilux 501 (n = 5)

4.1.4 grau de conversão e parâmetros da cinética de polimerização

O espectro infravermelho foi coletado no modo de cinética, na velocidade de uma varredura por segundo, durante 305 segundos, na resolução de 2 cm^{-1} entre 1680 e 1550 cm^{-1} . As 4 primeiras varreduras coletadas serviram para fornecer o espectro de absorção da resina não-polimerizada (utilizado para o cálculo do grau de conversão). Na 5ª varredura, o fotopolimerizador foi ligado enquanto o espectro continuou a ser coletado até 300s após a ativação da luz. Cinco repetições foram feitas para cada condição experimental.

O grau de conversão e os parâmetros de cinética da polimerização foram calculados a partir dos espectros obtidos nas profundidades 0mm (TOPO) e 2mm (BASE), por meio de métodos padrões previamente descritos na literatura

(FERRACANE; GREENER, 1984; RUEGGERBERG; HASHINGER; FAIRHURST, 1990; RUYTER; SVENDSEN, 1978). Para o cálculo do grau de conversão, é calculada a diferença na razão dos picos de absorção de duplas ligações carbônicas alifáticas (1636 cm^{-1}) e aromáticas (1608 cm^{-1}) nos estados não polimerizado e polimerizado. O grau de conversão é expresso em porcentagem e significa a quantidade de monômero que foi transformada em polímero (Figura 4.7). Os parâmetros de cinética da polimerização observados foram: taxa de conversão (R_p), taxa máxima de conversão (R_p^{max}), tempo em que ocorreu a taxa máxima de conversão (t_{max}) e a conversão registrada no ponto de máxima taxa de conversão. A taxa de conversão foi obtida pelo cálculo da primeira derivada dos perfis de conversão em tempo real. Os demais parâmetros foram calculados a partir dos valores de conversão em tempo real e da taxa de conversão.

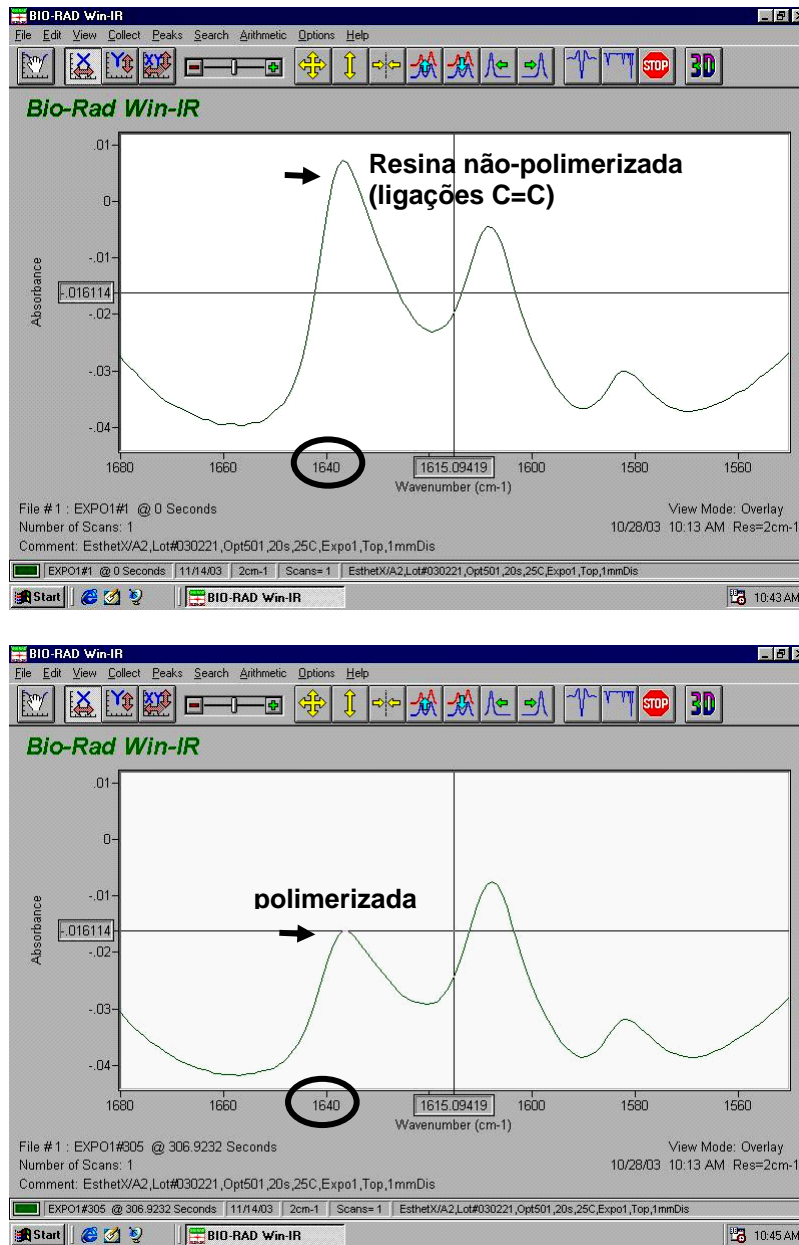


Figura 4.7 – Imagem fornecida pelo programa de computador que calcula o grau de conversão em tempo real. Notar a curva das duplas ligações carbônicas alifáticas e aromáticas antes (acima) e após (abaixo) a fotoativação da resina composta

4.1.5 análise estatística

4.1.5.1 quanto ao grau de conversão final (5min após o início da fotoativação)

Os valores de conversão da resina no TOPO e na BASE foram comparados através de teste t de Student para cada temperatura e tempo de fotoativação. Para identificar diferenças no grau de conversão em função do tempo de exposição, foram usados teste t de Student e análise de variância de um fator, seguido de teste de Tukey para contraste entre as médias. O grau de conversão das condições pré-aquecidas em cada superfície foi comparado ao controle (22°C/20s) usando análise de variância seguida por teste de Dunnett monocaudal. Foi executada uma análise de regressão para determinar a relação entre grau de conversão e temperatura da resina. Tanto para esta análise, quanto para as demais deste capítulo, os testes estatísticos foram executados com nível global de significância de 5%.

4.1.5.2 quanto aos parâmetros de cinética da fotopolimerização

A análise dos dados incluiu uma análise de variância de dois fatores, seguido por teste de Dunnett monocaudal, tendo os valores obtidos à temperatura de 22°C por 20s como controle. As variáveis independentes foram temperatura (10 níveis) e superfície da resina composta (2 níveis). Duas análises de variância de um fator também foram feitas, sendo as variáveis independente temperatura ou superfície. Estas comparações

foram feitas para cada um dos parâmetros de fotopolimerização, ou seja, máxima taxa de conversão, tempo em que ocorreu a máxima taxa de conversão e a conversão associada à máxima taxa de conversão. Também foram executados testes t de Student individuais para detectar diferenças entre as superfícies de TOPO e BASE da resina composta em cada temperatura testada. Estas comparações foram feitas para os resultados de máxima taxa de conversão, tempo em que ocorreu a máxima taxa de conversão e a conversão associada à máxima taxa de conversão. Para identificar diferenças nos parâmetros de fotopolimerização em relação ao tempo de fotoativação em uma temperatura e superfície, foi feita uma análise de variância de um fator seguida por teste de Tukey.

4.2 Desempenho da fonte aquecedora

Uma série de experimentos foram conduzidos com o objetivo de verificar o desempenho do aparelho aquecedor de resina composta (Calset™, AdDent Inc., Danbury, CT, USA). Este dispositivo consiste em uma base, a qual contém o aquecedor, e uma bandeja de aquecimento, coberta por uma tampa. Compules são depositado na bandeja e podem ser pré-aquecidos à 54° ou 60°C, até o momento da inserção do compósito em um preparo cavitário. A bandeja também funciona armazenando os compules pré-aquecidos e pode ser removida do aquecedor e levada para próximo do campo operatório.

Foram medidas as temperaturas máximas atingidas pelo aparelho sob diferentes condições, o tempo para que o aparelho atingisse as temperaturas e a variação entre temperatura final e inicial. Além disto, as duas possíveis formas de

inserção da resina composta pré-aquecida foram testadas quanto ao tempo necessário até o momento da fotoativação e a temperatura da resina composta.

4.2.1 mensuração da temperatura

A variação da temperatura nos diferentes testes foi medida por termopares tipo-K, que foram fabricados tomando-se um comprimento adequado de fio (TT-K-30-SLE, Omega Engineering Inc, Stamford, CT, USA) que teve uma de suas extremidades soldadas em uma soldadora ortodôntica (Rocky Mountain/Orthodontics, Denver, CO, USA). As outras extremidades de cada termopar foram conectadas a um *eletronic cold junction compensator* (modelo MCJ, Omega) (Figura 4.8A). Para possibilitar a leitura de valores absolutos de temperatura em sistemas com junções metálicas diferentes, a temperatura de um “banho de gelo” é tomada como referência e este aparato funciona simulando o “banho de gelo” (OMEGA-ENGINEERING, 1992). A millivoltagem de saída deste dispositivo era conectada a um conversor analógico-digital de 16-bits (SMAD II, MorganKennedy Research, Cambridge, MA, USA) e coletada em tempo real com o *software* MacChrom (MacChrom, version 2.02, MorganKennedy Research), a uma taxa de aquisição de 10 pontos de dado por segundo (Figura 4.8).

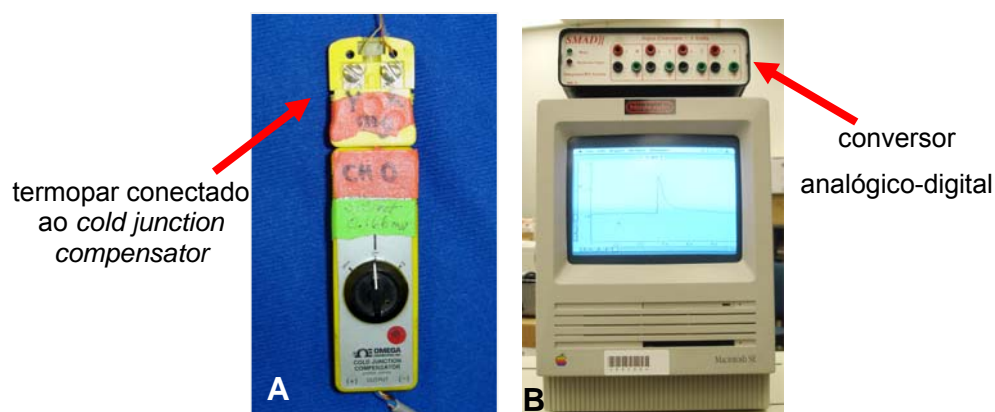


Figura 4.8 – Dispositivos utilizados para a mensuração da temperatura. **A:** extremidade do termopar conectada ao *cold-junction compensator*, **B:** conversor A/D ligado ao microcomputador

A milivoltagem registrada foi convertida em valores de temperatura usando tabelas padrão de conversão para termopares tipo-K (Omega, 1991).

4.2.2 temperatura máxima alcançada pelo aquecedor e tempo até a temperatura máxima

Três unidades aquecedoras foram utilizadas: 1 (referência nº 080451), 2 (referência nº 081083) e 3 (referência nº 081084). Foi feito um pequeno furo em uma das concavidades da bandeja de aquecimento no qual fixou-se um termopar tipo-k (Figura 4.9).

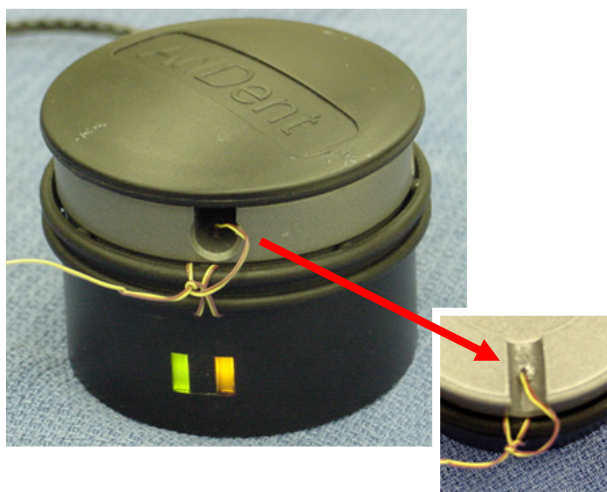


Figura 4.9 – Termopar fixado ao aquecedor de resina composta

A milivoltagem foi coletada por 2min ainda com o aquecedor desligado, fornecendo assim o valor da temperatura ambiente (T_a). Em seguida, o aquecedor foi ligado e a milivoltagem continuou a ser coletada por mais 30 min. Cinco repetições foram feitas para cada grupo experimental. O tempo necessário para o aquecedor chegar na temperatura máxima e a temperatura máxima atingida foram calculados para ambas as temperaturas pré-ajustáveis de 54° e 60°C. A variação entre T_a e temperatura máxima atingida também foi calculada. O efeito da

temperatura pré-ajustável no tempo necessário para o aparelho atingir a temperatura máxima foi analisado estatisticamente com o teste t de Student. Também foram executadas análises de variância de um fator para detectar diferenças nos valores de temperatura máxima alcançadas e no tempo necessário para alcançar as temperaturas máximas entre as 3 unidades testadas.

4.2.3 estabilidade do aquecedor após alcançada a temperatura máxima

A estabilidade do aquecedor de compósito uma vez atingida a temperatura pré-ajustada foi avaliada através da colocação de um termopar entre a base do aparelho e a bandeja de aquecimento (Figura 4.10). O aquecedor foi testado nas duas temperaturas pré-ajustáveis (54° ou 60°C). A milivoltagem de saída foi coletada por 10 min. As temperaturas mínima e máxima e o tempo de ciclagem foram determinados. Comparações estatísticas foram feitas com teste t de Student.



Figura 4.10 – Termopar colocado entre a base e a bandeja do aquecedor de resina

4.2.4 mudança de temperatura em compules de resina composta

Dois tipos de compule de resina composta foram usados: Esthet X (Dentsply/Caulk, Milford, DE, USA) e Herculite XRV (lote 910968, Kerr Corp, Orange, CA, USA). O êmbolo de cada compule foi removido e um termopar tipo-K foi inserido no meio da massa de resina. O êmbolo foi então recolocado e fixado em posição com uma resina composta *flowable* (Filtek Flow, lote 20030107, 3M-ESPE, St. Paul, MN, USA). Foram tiradas radiografias para confirmar a colocação dos termopares no centro da massa de resina composta (Figura 4.11).

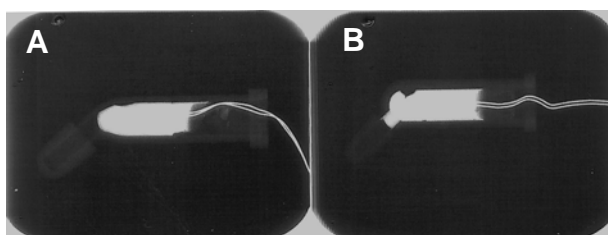


Figura 4.11 – Radiografias dos compules com os termopares inseridos na massa de resina. **A:** Prodigy; **B:** Esthet X

Os valores de milivoltagem de ambos compules foram coletados por 30s à temperatura ambiente (T_a). Em seguida, os compules foram posicionados simultâneamente na unidade aquecedora que já se encontrava à uma das temperaturas pré-ajustáveis. Os compules foram mantidos em posição por 15min (Figura 4.12). Após este tempo, foram removidos do aquecedor e deixados esfriar livremente sobre uma bancada, até que retornassem à temperatura ambiente. A captura dos dados continuou por mais 30min. Foram calculados T_a , temperatura máxima, tempo para chegar à temperatura máxima e tempo para retornar à T_a . O teste estatístico t de Student bicaudal foi executado para acessar o efeito do tipo de

comple quanto aos valores calculados dentro de uma temperatura pré-ajustada e o efeito da temperatura pré-ajustada, para um compósito específico. Os perfis tempo/temperatura também foram coletados para um dos compules (Esthet X) quando armazenado em um refrigerador à 3°C. Após a resina composta atingir a temperatura do refrigerador, o compule foi retirado do mesmo e deixado sobre uma bancada para retornar livremente à temperatura ambiente.

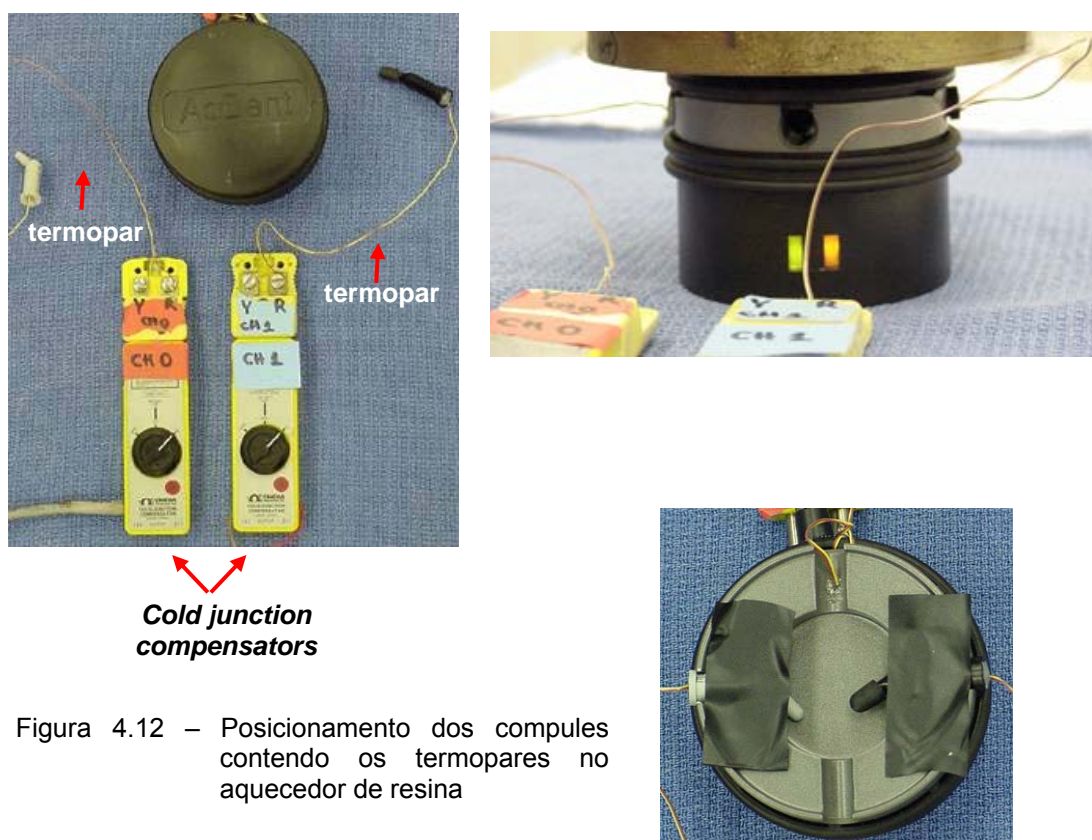


Figura 4.12 – Posicionamento dos compules contendo os termopares no aquecedor de resina

4.2.4 efeito do método de pré-aquecimento e aplicação da resina composta

Um compule de resina composta pode ser tanto colocado para aquecer já carregado em uma seringa de aplicação do tipo Centrix, ou pode ser aquecido

separadamente, removido do aquecedor e então carregado na seringa somente no momento da aplicação do compósito em um preparo cavitário (Figura 4.13).



Figura 4.13 – Métodos de pré-aquecimento da resina composta. À esquerda, o compule de resina é aquecido individualmente e à direita o conjunto compule + seringa centrix são aquecidos conjuntamente

A temperatura da resina no momento da inserção em uma cavidade e a diferença de tempo entre os dois métodos de aplicação da resina foi examinada pela simulação da inserção de resina composta em uma cavidade de 2mm de profundidade. Para tanto, a superfície vestibular de um incisivo bovino foi desgastada com lixa d'água até a obtenção de uma superfície plana. Foi feito um acesso da superfície lingual até a vestibular com uma ponta diamantada esférica. Um termopar tipo-k foi colocado neste acesso pela superfície lingual até que a sua extremidade ficasse acima da superfície plana do dente. Em seguida, o acesso lingual foi selado com resina *flowable*. O mesmo anel de latão usado nos testes de conversão (6mm de diâmetro e 2mm de altura) foi fixado sobre a superfície dentária com cera utilidade, mantendo o termopar no centro do anel (Figura 4.14).

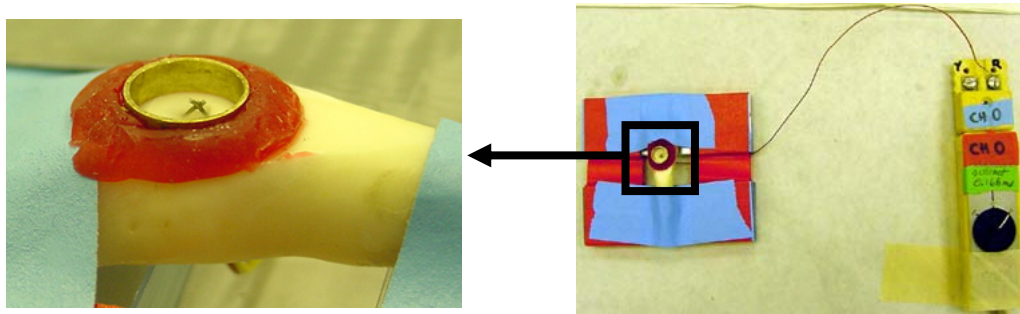


Figura 4.14 – Montagem para simular a inserção da resina composta aquecida em uma cavidade de 2 mm de profundidade

Duas unidades do aquecedor foram ligadas após a temperatura de 60°C ter sido selecionada. Compules de resina composta foram pré-aquecidos individualmente, ou já montados em uma seringa tipo Centrix (Figura 4.13). Após 15 min de pré-aquecimento, cada compule foi removido do aquecedor e a resina foi inserida e acomodada dentro do anel de latão, enquanto a milivoltagem era continuamente registrada (Figura 4.15).

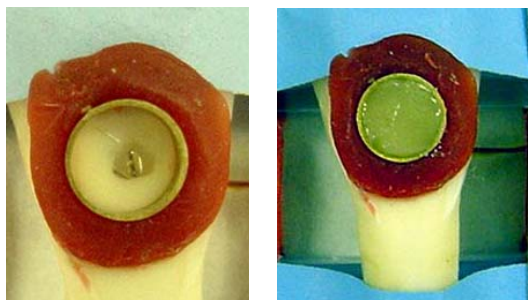


Figura 4.15 – “Cavidade” simulada de 2 mm de profundidade. **A:** cavidade vazia; **B:** cavidade preenchida com a resina pré-aquecida

O tempo decorrido desde a remoção do compule do aquecedor até o início da inserção da resina composta na cavidade foi determinado. A temperatura máxima observada e a variação com os valores basais também foram observados. Foram feitas cinco repetições para cada condição experimental. Os dados foram analisados

com teste t de Student monocaudal para detectar diferenças nos modos de pré-aquecimento e aplicação da resina.

4.3 Aspectos clínicos

4.3.2 efeito do pré-aquecimento repetido e prolongado sobre o grau de conversão da resina composta

Foram selecionadas três marcas comerciais de resina composta, representando produtos diversos, de diferentes tipos e quantidade de carga (Tabela 4.2).

Tabela 4.2 – Resinas compostas usadas no estudo

Classificação	Marca comercial	Cor	Lote	Fabricante	Localização
Sub-microhíbrida convencional	Esthet X	A2E	0302054	Dentsply Caulk	Milford, DE, USA
Híbrida de nanopartículas	Filtek Supreme	A2B	2AA	3M-ESPE	St. Paul, MN, USA
Compactável	Prodigy Condensable	A2	403878	Kerr	Orange, CA, USA

Para cada tipo de resina composta, compules (n=5) foram submetidos aos seguintes ciclos de temperatura com o auxílio do aquecedor (Calset):

- Pré-aquecimento repetido: 10 repetições consecutivas de pré-aquecimento da resina composta (da temperatura ambiente até 60°C por 15min e de volta à temperatura ambiente por mais 15min);

- Pré-aquecimento prolongado: pré-aquecimento da resina (da temperatura ambiente até 60°C) continuamente por 24h.

Também foi testado um grupo controle, no qual a resina composta foi mantida à temperatura ambiente, sem pré-aquecimento. Vinte e quatro horas após terminados os ciclos, o grau de conversão da resina composta foi determinado, de acordo com os métodos já descritos no item 4.1. A temperatura da unidade de ATR foi mantida a 35°C, simulando a temperatura intrabucal. Os espectros de infravermelho foram obtidos por 16 “varreduras” à resolução de 2cm⁻¹, 5min após o início da fotoativação. O grau de conversão foi calculado a partir do espectro de infravermelho e os valores comparados por análise de variância e teste de Tukey.

4.3.2 aumento da temperatura intrapulpal

O protocolo da pesquisa foi aprovado pelo comitê de ética do Medical College of Georgia (Medical College of Georgia Human Assurance Committee), que se encontra no Anexo A. Uma cavidade de Classe V, divergente, foi preparada na superfície vestibular de um dente pré-molar birradicular humano, extraído, de tal modo a deixar 1mm de dentina remanescente na parede axial. O dente foi montado em um sistema simulando o meio ambiente bucal: temperatura intrapulpal basal controlada de 34 ± 1°C e simulação do fluxo de fluido intrapulpal. Uma cavidade de acesso foi feita na superfície lingual em direção à câmara pulpar e um termopar tipo-k foi fixado dentro da câmara pulpar, em contato com a parede dentinária oposta à parede axial da cavidade de Classe V. A abertura de acesso e os fios do termopar foram selados com resina *flowable*. A luz das raízes do pré-molar foram alargadas

com instrumento rotatório e uma pequena seção de um tubo de aço inoxidável foi acoplada a cada raiz com adesivo à base de cianoacrilato (Figura 4.16).

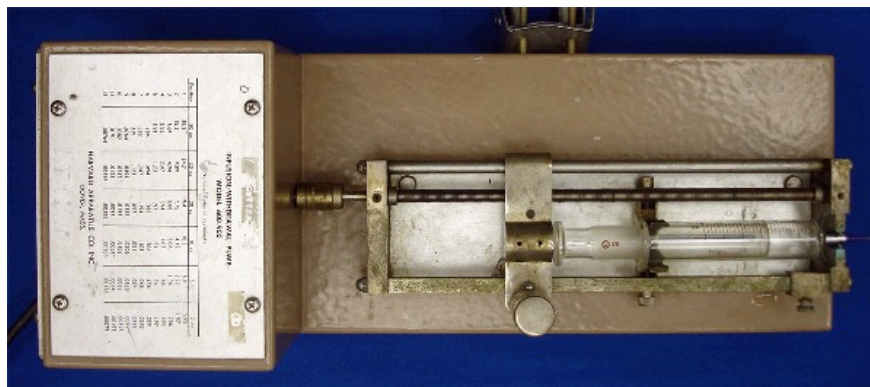
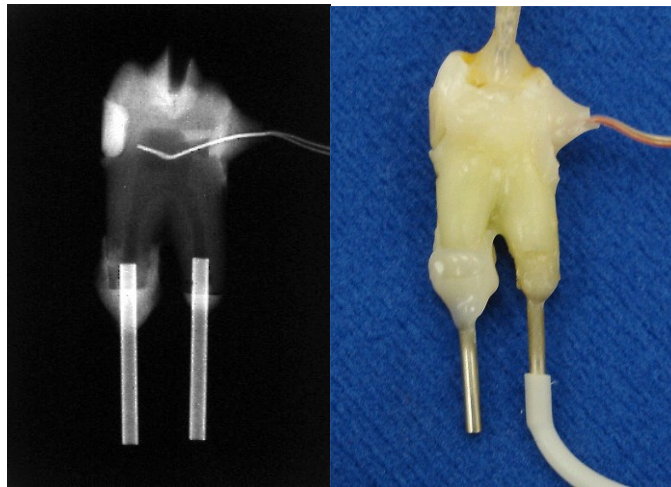


Figura 4.16 – **Acima:** termopar tipo-k colocado na câmara pulpar do pré-molar e os tubos para a circulação pulpar através das raízes; **Abaixo:** bomba de infusão

Um pedaço de um tubo plástico de pequeno calibre foi encaixado a um dos tubos metálicos e conectado a uma bomba de água motorizada programada para fornecer o fluxo de 0,025ml/min. Esta taxa se aproxima à taxa sanguínea intrapulpar para a massa de tecido pulpar encontrada em um pré-molar deste volume. O dente foi imerso até a junção amelocementária em um recipiente contendo água, cuja temperatura, programada para $34 \pm 1^{\circ}\text{C}$, era controlada por um termostato. O termopar foi conectado a um *electronic cold junction compensator*, que por sua vez foi conectado a um conversor analógico-digital como descrito anteriormente no item 4.2. A milivoltagem de saída foi coletada em função do tempo. O dente foi

restaurado com um incremento de 2mm de resina composta (EsthetX) à temperatura ambiente ou pré-aquecida. O aquecedor de resina composta (Calset) foi usado em ambas temperaturas pré- ajustáveis (54° ou 60°C) (Figura 4.17).



Figura 4.17 – Compules de resina composta colocados no aquecedor

O mesmo fotopolimerizador usado nos testes de grau de conversão e cinética (Optilux 501) foi empregado para a fotoativação por 20s. A ponta distal do fotopolimerizador foi posicionada a 1mm da superfície dentária. A resina composta foi inserida na cavidade e a milivoltagem associada a este momento foi registrada (**INÍCIO INSERÇÃO**) e também quando a inserção foi finalizada (**FINAL INSERÇÃO**). Outra leitura de milivoltagem foi tomada após a resina composta ser adaptada às paredes cavitárias (**FINAL ADAPTAÇÃO**), imediatamente antes da exposição da luz (**INÍCIO FOTOATIVAÇÃO**) e assim que a luz foi desligada (**FINAL FOTOATIVAÇÃO**) (Figura 4.18).

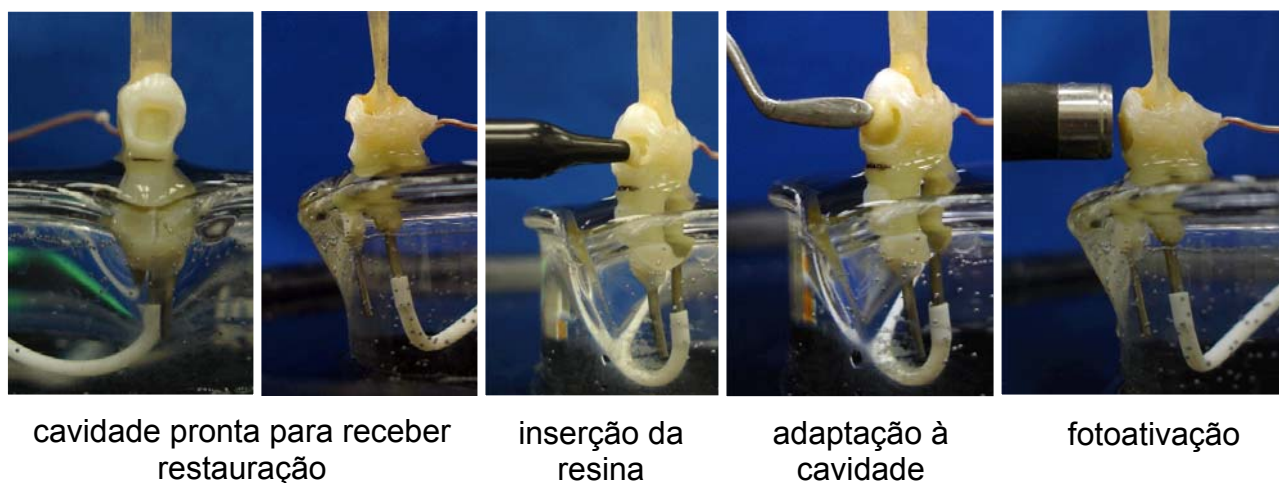


Figura 4.18 – Estágios do procedimento restaurador

Os valores de milivoltagem foram convertidos em valores de temperatura usando tabelas padrão. Após a fotoativação, a resina era removida da cavidade (facilitada pela divergência do preparo) e aguardava-se até que os valores de milivoltagem retornassem à medida basal para iniciar uma nova leitura. Cinco repetições foram feitas para cada condição testada. A média dos valores de temperatura em cada estágio da sequência restauradora foram determinados e comparados entre os grupos através de análise de variância e teste de Tukey-Kramer. As diferenças na temperatura intrapulpar durante procedimentos restauradores similares foram comparadas entre as três temperaturas da resina composta (ambiente, pré-aquecida a 54° e 60°C). Os valores de temperatura intrapulpar entre os passos restauradores para a mesma condição também foram comparados com análise similar.

4.3.3 mensuração da temperatura da resina composta *in vivo*

4.3.3.1 *seleção de pacientes*

O protocolo da pesquisa foi aprovado pelo comitê de ética do Medical College of Georgia e se encontra no Anexo B. O termo de consentimento livre e esclarecido está no Apêndice A. Um voluntário adulto foi selecionado e os testes foram executados em 3 consultas clínicas. Em cada visita, um dente diferente da região posterior necessitando de restauração tipo Classe I ou Classe II, foi preparado por um dentista, na seqüência operatória: anestesia, isolamento relativo do campo operatório e preparo cavitário com turbina de alta rotação e ponta diamantada, sob constante irrigação.

4.3.3.2 *sonda medidora de temperatura*

Uma sonda portátil feita sob medida foi construída para a mensuração da temperatura, consistindo em um tubo plástico no qual foram introduzidos os fios de dois termopares tipo-k. Um dos termopares teve sua extremidade posicionada na ponta do tubo plástico e a extremidade do outro foi colocada 2mm acima do primeiro (Figura 4.19). Cada termopar foi conectado a um *electronic cold junction compensator*, que por sua vez foi ligado a um conversor analógico-digital, como descrito no item 4.2.

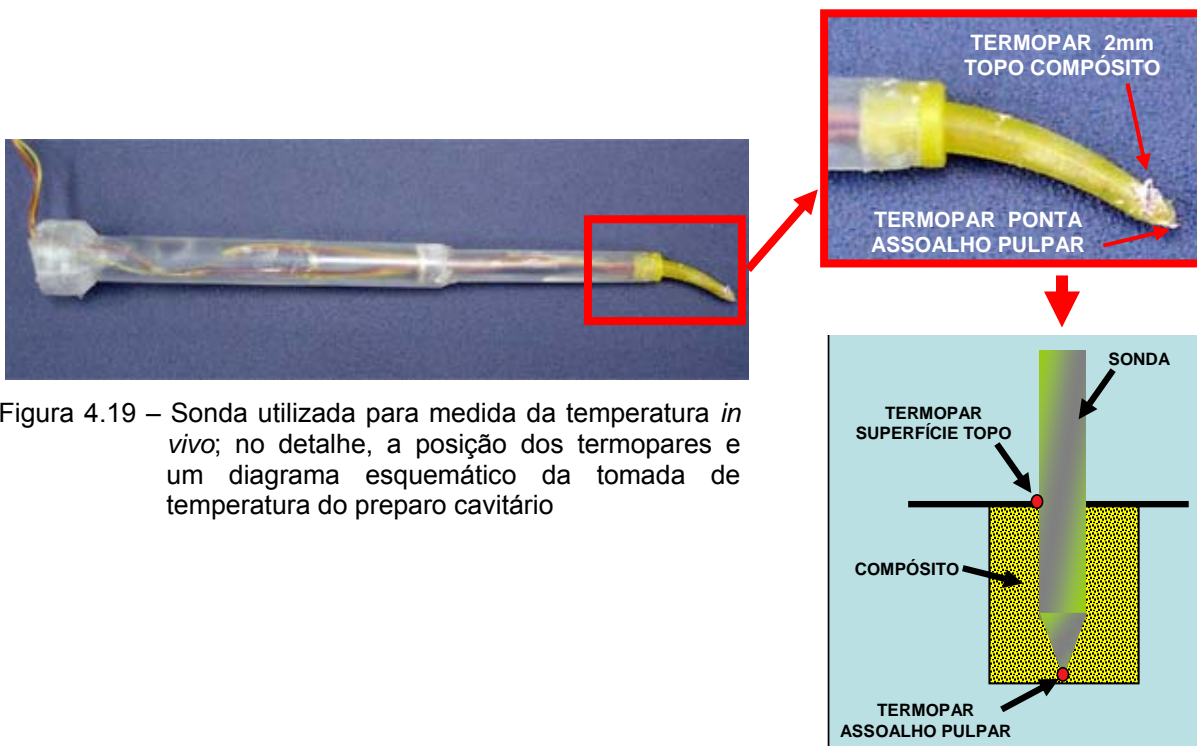


Figura 4.19 – Sonda utilizada para medida da temperatura *in vivo*; no detalhe, a posição dos termopares e um diagrama esquemático da tomada de temperatura do preparo cavitário

4.3.3.3 aquisição das leituras de temperatura *in vivo*

Em cada consulta clínica, logo após o preparo cavitário do dente em questão, a sonda era posicionada no assoalho pulpar da cavidade e a milivioltagem coletada durante 20s (Figura 4.20).

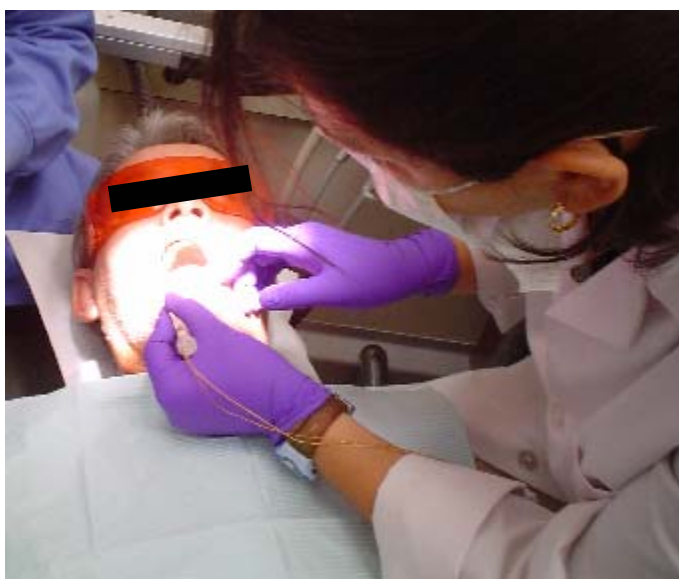


Figura 4.20 – Tomada da temperatura intrabucal com o auxílio da sonda contendo os termopares

A aquisição dos dados foi realizada para cada um dos seguintes estágios do tratamento restaurador: logo após o término do preparo cavitário (**FINAL PREPARO**), após o condicionamento da cavidade com ácido fosfórico 35% e lavagem com água (**CONDICIONAMENTO**), após a aplicação e fotoativação do sistema adesivo OptiBond FL. (Kerr Corp., Orange, CA, USA) (**SISTEMA ADESIVO**), e durante a inserção da resina composta (tanto à temperatura ambiente, quanto pré-aquecida). O pré-aquecimento foi realizado com o auxílio do aquecedor de resina composta (Calset) pré-ajustado para a temperatura de 60°C. A resina composta não foi fotoativada. As temperaturas tanto da superfície da resina composta (**TOPO**) quanto à do assoalho pulpar (**BASE**) foram coletadas simultaneamente. Após a coleta dos dados, a resina composta foi removida da cavidade e o preparo cavitário foi ligeiramente aumentado com instrumentos rotatórios, garantindo assim a remoção do agente adesivo e a exposição de dentina fresca, recém cortada. Esta sequência foi repetida três vezes. Os valores de temperatura considerados para a análise estatística foram determinados 10s após a sonda ter tocado na superfície dentária, tempo em que os valores de milivoltagem já estavam estabilizados.

4.3.3.4 análise estatística

A média das três leituras de temperatura de cada estágio do tratamento restaurador foi calculada em cada consulta. Em seguida, foi calculada a média das três consultas para os mesmo estágios restauradores. Os dados em cada estágio restaurador foram então comparados por análise de variância e teste de Tukey-Kramer entre as duas temperaturas da resina composta (temperatura ambiente e pré-aquecida).

5 RESULTADOS

5.1 Grau de Conversão

5.1.1 tendências gerais

A Tabela 5.1 e o Gráfico 5.1 apresentam os resultados obtidos quanto ao grau de conversão para todas as condições experimentais. A elevação da temperatura da resina produziu um aumento significativo no grau de conversão medido 5 minutos após o início da fotoativação. Os valores de conversão variaram de 31,6 % a 67,3%, dependendo da temperatura, tempo de fotoativação e superfície do compósito.

Com a utilização do tempo de fotoativação de 20s, a conversão na superfície TOPO variou de 35,4 % a 66,3% (3°C e 60°C, respectivamente) e de 31,6% a 63,0% na superfície BASE (2mm de profundidade). Com o aumento da temperatura, houve um aumento no grau de conversão de 87% no TOPO e 99% na BASE, em valores relativos (considerando em cada superfície a máxima conversão obtida como 100%).

Para todos os tempos de fotoativação utilizados a uma determinada temperatura, o valor de conversão da resina no TOPO superou àquele em 2mm de profundidade ($p < 0,05$). Na superfície superior da resina (TOPO), não houve diferença quanto ao grau de conversão entre os tempos de 20 e 40s de fotoativação,

para as temperaturas estudadas. Entretanto, a conversão obtida na BASE com 20s de fotoativação foi estatisticamente inferior a 40s para as temperaturas de 3°, 10°, 27° e 40° C ($p < 0,05$). Comparando-se os diversos tempos de fotoativação em uma temperatura específica, os valores de conversão observados com 20s foram estatisticamente maiores do que aqueles obtidos com 5 ou 10s, independente da superfície ($p < 0,05$).

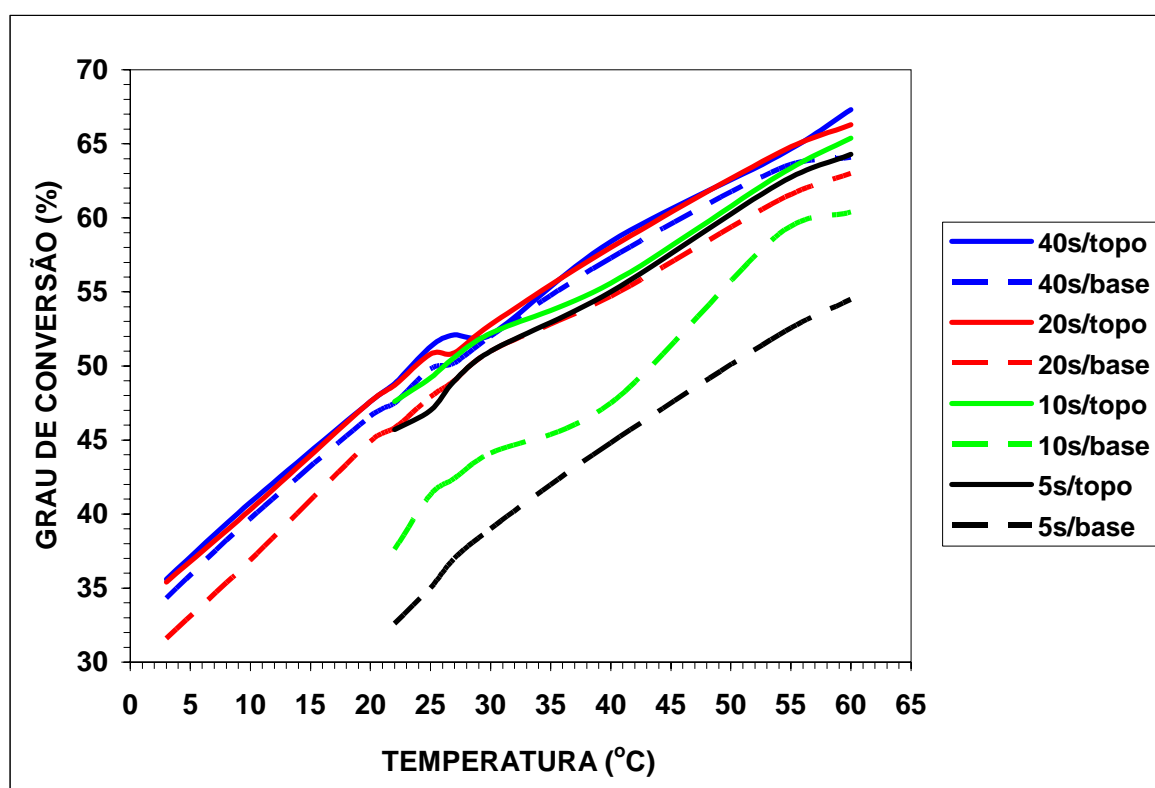


Gráfico 5.1 – Efeito da temperatura, tempo de fotoativação e superfície no grau de conversão da resina composta; n=5 espécimes por condição experimental

Tabela 5.1 – Médias (\pm desvios-padrões) do grau de conversão após 5 min do início da fotoativação: efeito da temperatura da resina, tempo de fotoativação e superfície

	Temperatura (°C)	Tempo de Fotoativação (s)	Conversão (%) Superfície		
			TOPO	BASE	
Refrigerador	3	40	35,6 (0,2)	34,3 (0,6)	
		20	35,4 (0,1)	31,6 (0,6)	
	10	40	40,8 (0,5)	39,7 (0,5)	
		20	40,3 (0,6)	36,9 (0,2)	
	20	40	47,6 (0,3)	46,6 (0,3)	
		20	47,6 (0,5)	44,9 (1,5)	
	(controle)*	40	48,8 (0,3)	47,5 (1,5)	
		20	48,7 (0,7)	45,8 (1,4)	
	Temperatura	22	10	47,6 (0,6)	37,6 (1,1)
			5	45,7 (0,6)	32,6 (2,1)
Ambiente	25	40	51,3 (0,7)	49,8 (0,4)	
		20	50,8 (0,7)	47,9 (0,2)	
		10	49,2 (0,5)	41,3 (0,3)	
	27	40	52,1 (0,6)	50,2 (0,5)	
		20	50,9 (0,3)	49,0 (0,9)	
	30	40	52,1 (0,9)	52,0 (1,0)	
		20	52,8 (0,6)	51,0 (0,9)	
		10	52,2 (0,3)	44,1 (1,2)	
	40	40	58,4 (0,6)	57,3 (0,7)	
20		58,0 (0,5)	54,7 (0,7)		
10		55,6 (0,4)	47,5 (2,0)		
5		55,0 (0,5)	44,8 (1,6)		
Calset™	54 (130° F)	40	64,2 (0,3)	63,3 (0,7)	
		20	64,4 (0,2)	61,2 (1,2)	
		10	62,9 (0,5)	58,9 (0,6)	
		5	62,3 (0,7)	52,1 (1,9)	
60 (140° F)	40	67,3 (0,7)	64,1 (2,0)		
	20	66,3 (0,4)	63,0 (1,5)		
	10	65,4 (0,4)	60,4 (1,1)		
	5	64,3 (0,8)	54,5 (2,4)		

n = 5 espécimes por grupo experimental

* controle, temperatura ambiente e tempo de fotoativação recomendado pelo fabricante

5.1.2 variação da temperatura, com tempo de fotoativação de 20 segundos

O Gráfico 5.2 apresenta o grau de conversão em função da temperatura, nas superfícies TOPO e BASE, da resina composta fotoativada por 20s (controle, tempo recomendado pelo fabricante). O gráfico mostra que o grau de conversão aumentou consistentemente com a temperatura do compósito para ambas superfícies. A regressão polinomial de segunda ordem revelou correlação forte e positiva entre temperatura e grau de conversão. Em cada temperatura, os valores de conversão do TOPO foram significativamente maiores do que os da BASE ($p \leq 0,05$).

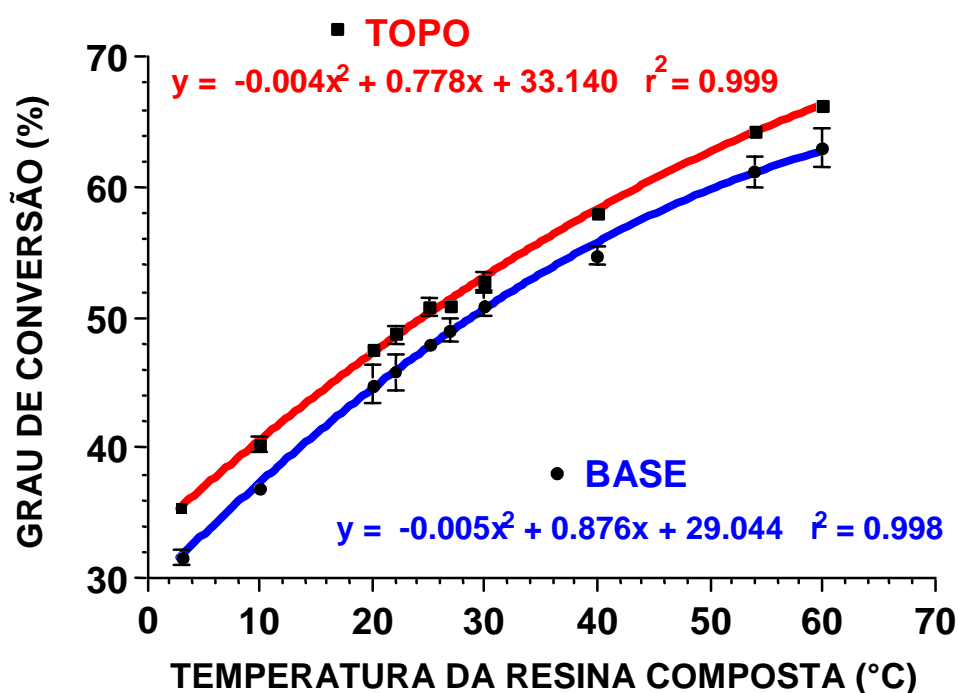


Gráfico 5.2 – Relação entre o grau de conversão da resina composta e a temperatura de conversão utilizando 20 s de fotoativação; n=5 espécimes por grupo experimental

5.1.3 efeitos acima da temperatura ambiente

O Gráfico 5.3 e a Tabela 5.2 comparam os resultados do grupo controle (22°C, 20s) com os das condições pré-aquecidas em tempos de fotoativação variados. A temperatura do compósito no momento da fotoativação, o tempo de exposição da luz e a superfície tiveram grande efeito nos valores de conversão. No gráfico 5.2, as linhas pontilhadas traçadas transversalmente destacam os valores obtidos com a condição controle e favorecem a comparação com os valores das outras temperaturas para cada superfície. As comparações estatísticas estão resumidas na Tabela 5.2. Todas as condições pré-aquecidas exibiram valores de conversão estatisticamente iguais ou maiores do que o controle. O uso de apenas 5s de fotoativação ($\frac{1}{4}$ da duração recomendada pelo fabricante) com o compósito aquecido a 54° ou 60°C resultou em maior conversão do que utilizando 40s (duas vezes a duração recomendada) na temperatura ambiente.

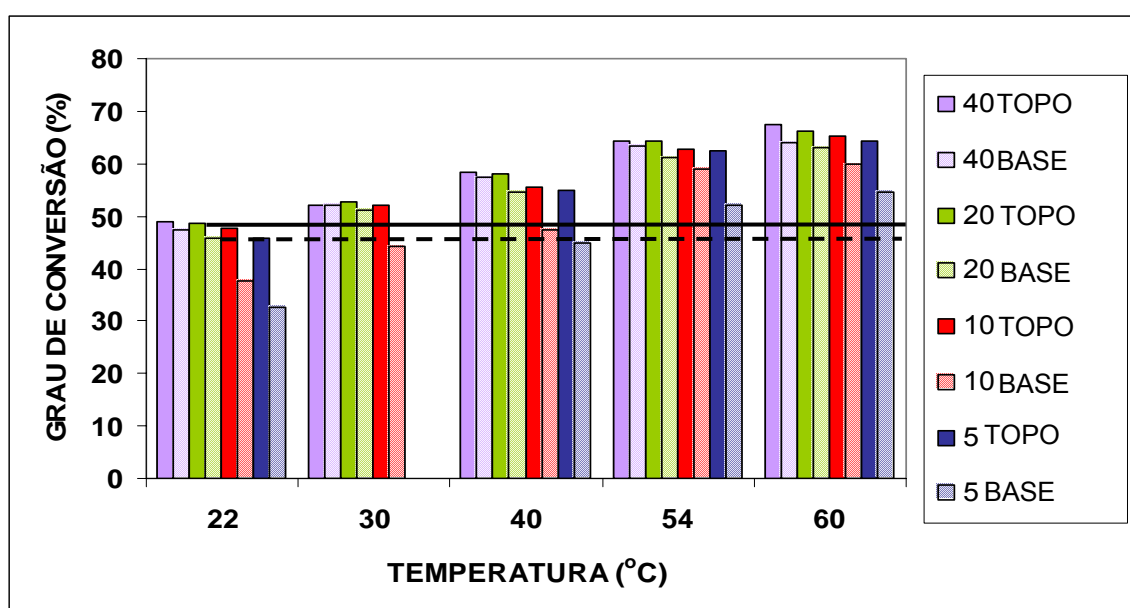


Gráfico 5.3 – Grau de conversão da resina composta em condições de pré-aquecimento em relação aos valores à temperatura ambiente; n=5 espécimes por grupo experimental

Tabela 5.2 – Comparação estatística pelo teste de Dunnet dos valores de conversão relativos ao controle (22°C, 20 s)

Temperatura da resina (°C)/ tempo de fotoativação (s)	Superfície da resina	
	TOPO	BASE
22/10	<	<
22/5	<	<
30/20	>	>
30/10	>	=
40/20	>	>
40/10	>	=
40/5	>	=
54/20	>	>
54/10	>	>
54/5	>	>
60/20	>	>
60/10	>	>
60/5	>	>

n=5 espécimes por grupo experimental

< menor que o controle

= equivalente ao controle

> maior que o controle

5.2 Cinética da reação de polimerização

5.2.1 tendências gerais

A Tabela 5.3 apresenta os resultados dos parâmetros da cinética de polimerização de todos os grupos estudados. A taxa máxima de conversão (R_p^{\max}) do grupo controle (22°C, 20s) foi de 13,8%/s na superfície TOPO e ocorreu após 2,0s do início da fotoativação, enquanto na superfície BASE, a R_p^{\max} foi de 7,3%/s, ocorrendo aos 2,8s. A R_p^{\max} da condição de aquecimento mais extrema (60°C, 5s) foi de 24,2%/s na superfície TOPO e ocorreu após 2,0s, ao passo que na superfície BASE a R_p^{\max} foi de 9,8%/s, alcançada após 3,6s. Para o grupo controle, o grau de conversão observado na R_p^{\max} foi de 16,2 % (TOPO) e 11,2% (BASE), e de 28,2% (TOPO) e 19,5% (BASE) quando a resina composta foi pré-aquecida a 60°C e fotoativada por 5s. A resina composta mantida abaixo da temperatura ambiente (3° e 10°C) exibiu taxas de polimerização e grau de conversão na taxa máxima menores do que o grupo controle.

Tabela 5.3 – Médias (\pm desvios-padrões) dos parâmetros cinéticos da fotopolimerização da resina composta: efeito da temperatura, tempo de fotoativação e superfície da resina

	TEMPE- RATURA DA RESINA (°C)	TEMPO DE FOTO- ATIVÇÃO (s)	TAXA MÁXIMA DE CONVERSÃO (% /s)		GRAU DE CONVERSÃO NA TAXA MÁXIMA (%)		TEMPO EM QUE OCORREU A TAXA MÁXIMA (s)		
			SUPERFÍCIE		SUPERFÍCIE		SUPERFÍCIE		
			TOPO	BASE	TOPO	BASE	TOPO	BASE	
R	3	40	7,1 (1,1)	3,7 (0,2)	9,3 (3,0)	6,1 (1,1)	2,2 (0,4)	3,4 (0,5)	
		20	6,1 (0,8)	3,7 (0,6)	8,3 (3,8)	8,5 (1,2)	2,4 (0,5)	4,4 (0,5)	
	10	40	10,4 (0,7)	4,8 (0,7)	11,8 (1,7)	8,6 (1,0)	2,0 (0,0)	3,0 (0,0)	
		20	8,5 (1,3)	4,6 (0,7)	9,7 (2,0)	7,8 (3,1)	2,2 (0,4)	4,0 (0,7)	
	Ta	20	40	12,4 (1,4)	6,6 (1,0)	17,0 (2,1)	10,0 (4,1)	2,0 (0,0)	2,6 (0,9)
			20	13,1 (0,9)	6,4 (0,4)	15,5 (0,7)	10,0 (4,6)	2,0 (0,0)	2,6 (0,9)
(controle)*		40	11,8 (1,6)	6,5 (0,8)	14,4 (2,2)	11,6 (3,2)	2,0 (0,0)	2,8 (0,8)	
		20	13,8 (1,3)	7,3 (0,9)	16,2 (1,9)	11,2 (1,7)	2,0 (0,7)	2,8 (0,4)	
Ta	22	10	13,0 (1,4)	5,0 (0,6)	18,4 (2,7)	8,6 (1,8)	2,2 (0,4)	3,6 (0,5)	
		5	13,7 (1,0)	5,1 (0,9)	17,4 (2,5)	9,0 (2,5)	2,0 (0,0)	3,8 (0,8)	
	25	40	12,9 (1,1)	7,5 (0,2)	21,2 (1,2)	10,5 (3,2)	2,0 (0,0)	2,4 (0,5)	
		20	13,4 (1,2)	6,9 (0,9)	20,0 (2,9)	10,5 (3,0)	2,2 (0,4)	2,6 (0,5)	
		10	14,9 (1,6)	5,4 (0,2)	18,2 (2,1)	10,0 (3,2)	2,4 (0,5)	3,6 (0,5)	
	27	40	13,4 (1,2)	6,6 (0,5)	22,6 (1,2)	7,6 (1,1)	2,0 (0,0)	3,0 (0,0)	
		20	14,1 (2,9)	7,7 (0,3)	19,0 (2,2)	11,6 (3,0)	2,4 (0,5)	2,4 (0,5)	
	30	40	15,6 (0,9)	7,8 (0,8)	22,2 (1,1)	12,1 (3,0)	2,0 (0,0)	2,6 (0,5)	
		20	15,4 (2,8)	8,3 (1,0)	15,6 (3,1)	10,5 (2,6)	2,0 (0,0)	2,2 (0,4)	
		10	15,0 (1,8)	6,3 (1,1)	19,0 (1,8)	10,9 (2,2)	2,0 (0,0)	3,2 (0,4)	
	40	40	19,1 (2,2)	9,1 (0,5)	25,0 (2,2)	14,3 (3,5)	2,0 (0,0)	2,6 (0,5)	
		20	18,1 (2,6)	9,6 (0,3)	20,6 (3,5)	13,1 (3,4)	2,0 (0,0)	2,2 (0,4)	
10		15,3 (1,9)	6,4 (1,0)	19,3 (4,6)	13,3 (4,6)	2,0 (0,0)	3,8 (0,8)		
5		16,3 (1,8)	7,0 (0,9)	22,0 (4,2)	10,4 (2,2)	1,8 (0,4)	3,0 (0,7)		
C	54	40	21,4 (1,1)	11,4 (1,0)	26,5 (1,6)	13,2 (2,2)	1,8 (0,4)	2,0 (0,0)	
		20	21,3 (1,9)	11,1 (0,6)	26,4 (4,6)	14,2 (3,2)	2,2 (0,4)	2,2 (0,4)	
		10	18,9 (0,8)	11,6 (0,9)	26,8 (4,2)	15,7 (4,8)	2,2 (0,4)	2,2 (0,4)	
	60	5	22,1 (1,0)	10,5 (1,7)	27,8 (2,7)	14,3 (1,9)	2,0 (0,0)	3,0 (0,0)	
		40	23,6 (0,8)	11,7 (1,8)	28,2 (3,8)	16,2 (2,0)	1,8 (0,4)	2,3 (0,4)	
		20	22,1 (1,7)	10,8 (1,0)	25,0 (3,8)	21,2 (2,0)	2,0 (0,0)	3,0 (0,0)	
		10	22,2 (1,8)	11,9 (0,6)	27,3 (3,4)	18,4 (6,7)	2,0 (0,5)	2,6 (0,5)	
		5	24,2 (1,8)	9,8 (1,1)	28,2 (3,7)	19,5 (5,3)	2,0 (0,0)	3,6 (1,1)	

n=5 espécimes por grupo experimental

* controle, temperatura ambiente e tempo de fotoativação recomendado pelo fabricante

R=temperatura média de refrigerador; **Ta**= temperatura ambiente; **C**= temperaturas do aparelho Calset

5.2.2 grau de conversão em tempo-real

O Gráfico 5.4 mostra a conversão da resina composta em tempo real para as temperaturas de 3°, 22°, 54° e 60°C, fotoativada por 20s e em ambas superfícies. Observou-se um aumento significativo no grau de conversão da resina composta pré-aquecida entre a condição controle e as demais ($p \leq 0,05$). A maior parte da reação ocorreu nos primeiros 10s, a contar do momento em que o fotopolimerizador foi acionado. Os valores de grau de conversão na superfície TOPO foram sempre estatisticamente maiores do que na BASE, para qualquer temperatura ($p \leq 0,05$). A conversão final das condições aquecidas (54 e 60° C) medida após 5 min aumentou em aproximadamente 35%, em comparação aos valores da resina à temperatura ambiente (22°C).

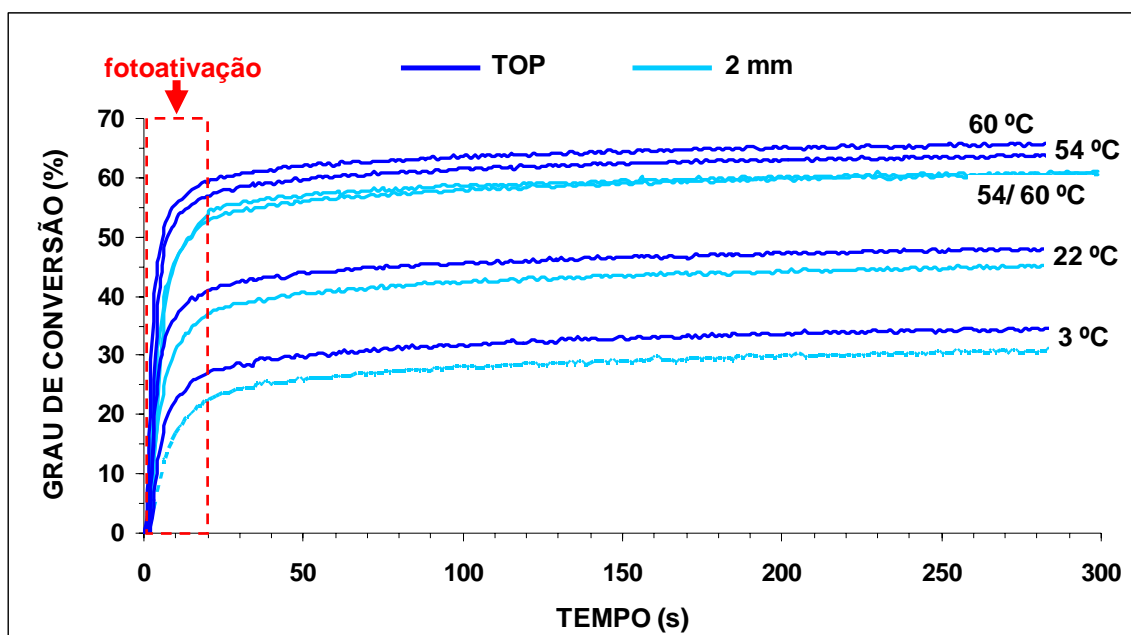


Gráfico 5.4 – Grau de conversão em tempo real com a resina composta fotoativada por 20s: efeito da temperatura e superfície; n=5 espécimes por condição experimental

5.2.3 taxa máxima de conversão (R_p^{\max})

Os valores de taxa máxima de conversão estão dispostos na Tabela 5.3. A Figura 5.1 ilustra o efeito da temperatura, tempo de fotoativação e superfície da resina composta sobre a R_p^{\max} . A taxa máxima de conversão aumentou conforme o aumento da temperatura: valores variaram desde 3,7 %/s (3°C, 20s, 2mm de profundidade) até 24,2 %/s (60°C, 5s, superfície TOPO). A análise de variância de dois fatores detectou diferença estatística para ambos os fatores (temperatura e superfície) e para a interação ($p=0,0001$). Os valores na superfície TOPO foram sempre estatisticamente superiores aos da BASE, para cada temperatura estudada. Também foram encontradas diferenças estatísticas nos valores de R_p^{\max} entre o controle (22°C) e as temperaturas 3°, 30°, 40°, 54° e 60°C nas duas superfícies.

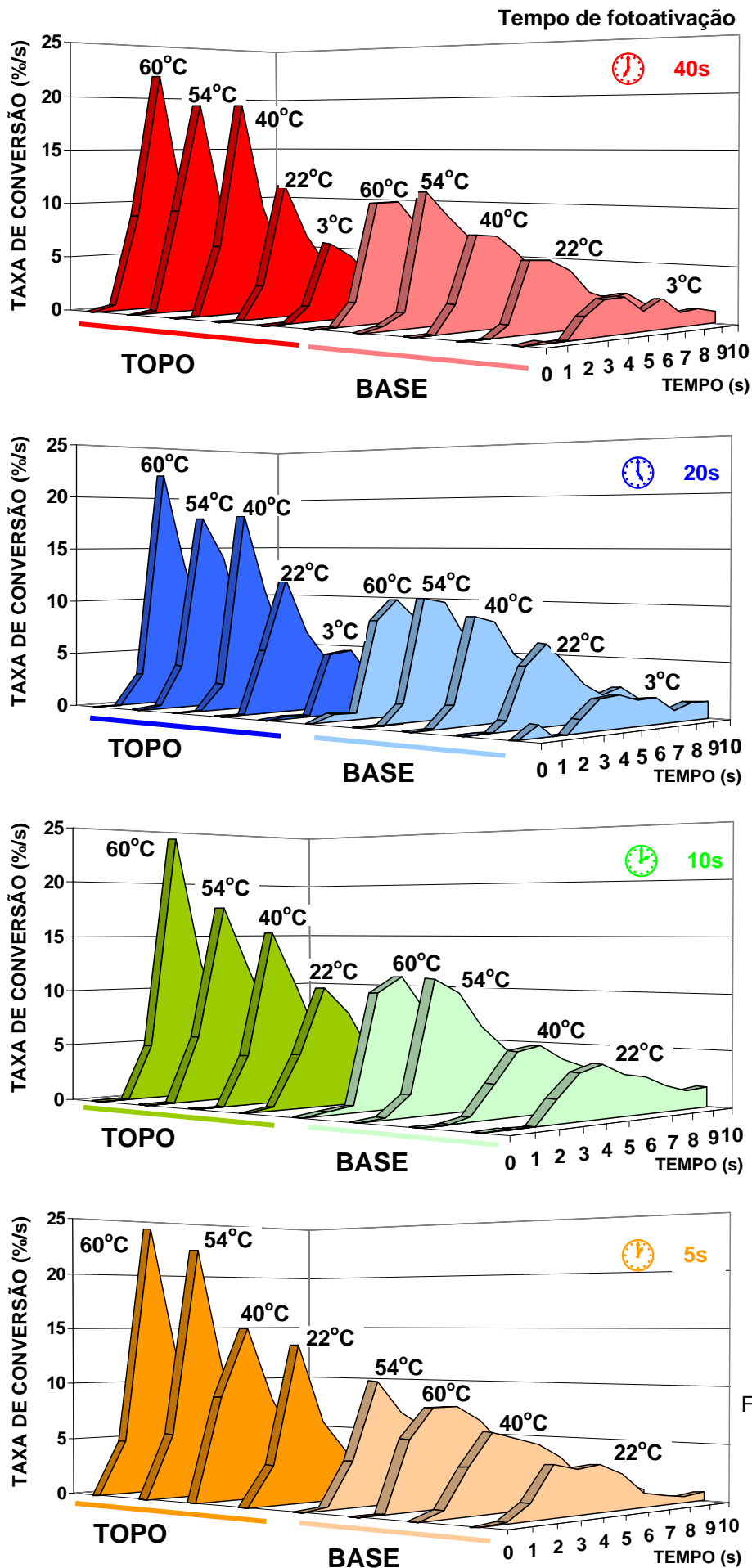


Figura 5.1 – Taxa de conversão em função do tempo: efeito da temperatura, superfície da resina e tempo de exposição

5.2.4 tempo em que ocorreu a R_p^{\max} (t_{\max})

A Tabela 5.3 lista o t_{\max} para todas as condições testadas. A ocorrência da taxa máxima de conversão variou desde um tempo curto de 1,8s (40°, 54° e 60°C, TOPO) até um tempo mais longo de 4,4s (3°C, 2mm de profundidade). O t_{\max} ocorreu significativamente mais cedo na superfície TOPO do que na BASE para todas as temperaturas e tempos de fotoativação testados ($p \leq 0,05$). O aumento na temperatura da resina composta reduziu o t_{\max} , principalmente na profundidade de 2mm. Esta redução, entretanto, não foi estatisticamente significante, segundo os testes estatísticos de análise de variância tanto de dois fatores (fator temperatura: $p=0,0021$; interação temperatura x superfície: $p=0,3433$) quanto de um fator - fator temperatura (TOPO): $p=0,4024$ e fator temperatura (BASE): $p=0,0273$.

5.4.5 grau de conversão na R_p^{\max}

A Tabela 5.3 mostra os valores de conversão obtidos na taxa máxima de conversão para todas as condições testadas. A Figura 5.2 apresenta a R_p^{\max} em função do grau de conversão para uma faixa de temperaturas. O grau de conversão na R_p^{\max} aumentou com a elevação da temperatura em ambas superfícies. A análise de variância de dois fatores mostrou significância estatística para os dois fatores (superfície e temperatura) e para a interação ($p=0,0001$). Os valores de conversão na R_p^{\max} foram significativamente maiores na superfície TOPO do que na BASE para todas as temperaturas testadas ($p \leq 0,05$). Comparando extremos na superfície

TOPO, a conversão na R_p^{\max} foi de 8,3% à temperatura de 3°C em oposição a 28,2% à de 60°C. Na profundidade de 2mm, os valores variaram entre 6,1% à 3°C e 21,2% à 60°C.

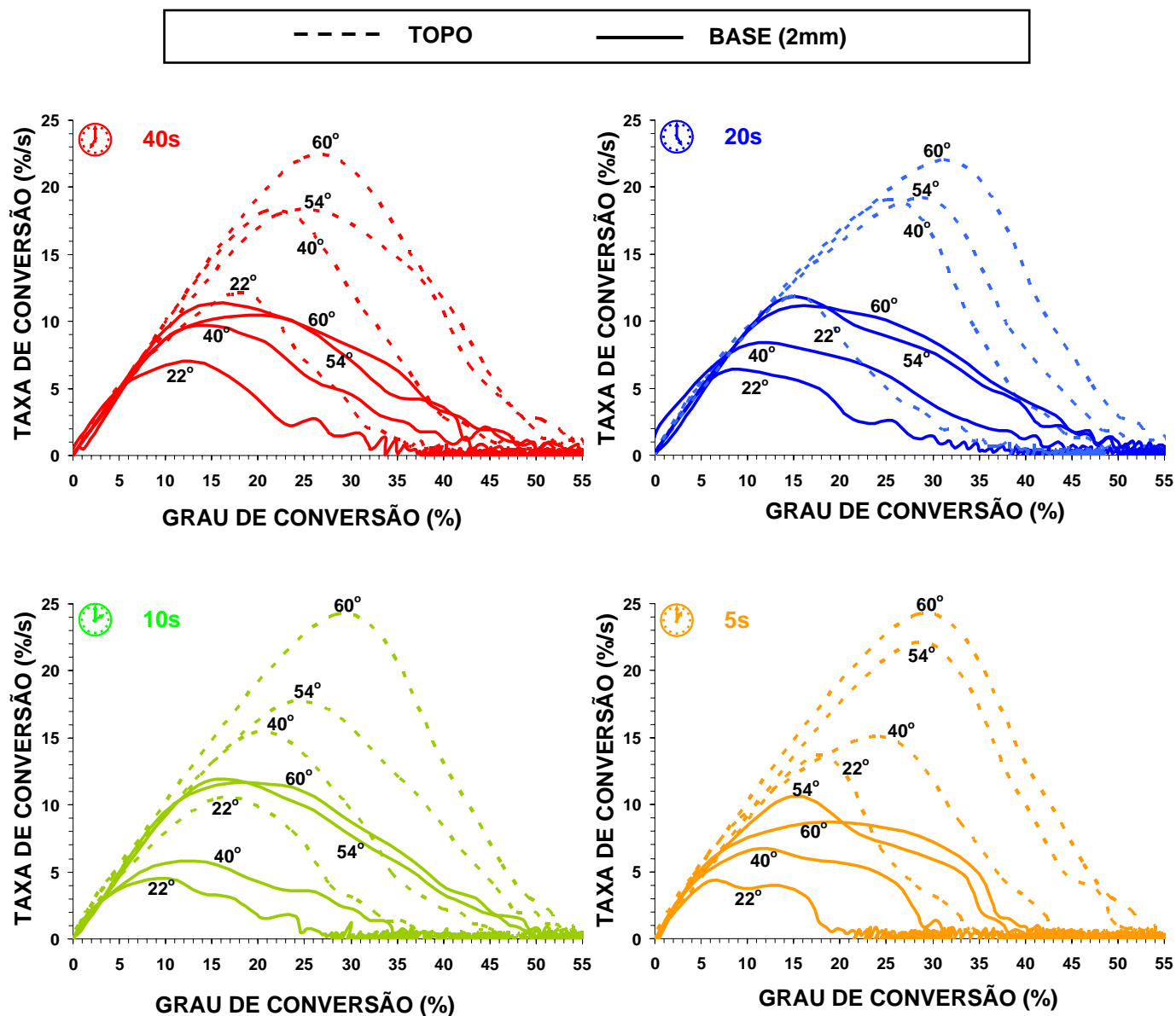


Figura 5.2 – Taxa de conversão em função do grau de conversão obtidos na superfície TOPO e BASE para várias temperaturas e tempos de fotoativação; n=5 espécimes por grupo experimental

5.2.6 efeito do tempo de fotoativação nos parâmetros de cinética

A influência do tempo de fotoativação sobre os parâmetros de cinética pode ser observada na Tabela 5.3 e nas Figuras 5.1 e 5.2. Para a maioria das condições testadas, a duração da fotoativação não teve efeito significativo nos parâmetros de cinética. Entretanto, algumas exceções foram observadas:

- R_p^{\max} : na superfície TOPO, não foram detectadas diferenças estatísticas na taxa máxima de conversão ao se comparar diversos tempos de fotoativação a uma determinada temperatura. Entretanto, na profundidade de 2mm, o tempo de fotoativação de 10s produziu valores de R_p^{\max} significativamente menores do que 20s (controle) para a resina composta mantida às temperaturas de 22°C e de 40°C. Além deste caso, o tempo de fotoativação de 5s também proporcionou menor R_p^{\max} do que o tempo controle (20s) para a resina composta à temperatura de 40°C.
- t_{\max} : as exceções foram observadas novamente na superfície BASE. O t_{\max} ocorreu mais tarde do que no grupo controle (20s) para os tempos de fotoativação de 10s (com a resina à temperatura de 40°C) e 5s (com a resina à 54°C e à 60°C).

5.3 Desempenho da fonte aquecedora

5.3.1 temperatura máxima alcançada pelo aquecedor de resina e tempo até a temperatura máxima

Os resultados estão dispostos na Tabela 5.4 e Figura 5.3. Nenhuma das três unidades aquecedoras testadas atingiu as temperaturas prometidas pelo fabricante. Quando o aquecedor de resina composta foi programado para aquecê-la à temperatura de 54°C, a temperatura máxima obtida foi de 53,7°C. Da mesma forma, a temperatura máxima atingida com o aquecedor programado para 60°C foi de 59,3°C. Houve diferença significativa entre as três unidades testadas com relação à temperatura final atingida. Não houve diferença estatística com relação ao tempo de aquecimento ao comparar as duas temperaturas pré-programadas ($p=0,3865$), ou seja, o aquecedor levou o mesmo tempo para esquentar independente da temperatura pré-selecionada (54° ou 60°C). Nos dois casos, o tempo de 11min foi suficiente para o aquecedor alcançar a temperatura máxima.

Tabela 5.4 – Médias (desvios-padrões) do tempo de aquecimento, temperatura máxima obtida e alteração de temperatura do aquecedor Calset™ pré-ajustado para 54°C ou 60°C

54°C	Tempo de aquecimento (min)	Temperatura máxima (°C)	Varição de temperatura (°C)
Unidade 1	10,7 (0,5) _a	49,2 (0,4) _b	28,3 (0,5)
Unidade 2	10,1 (0,6) _a	53,7 (0,8) _c	32,2 (0,2)
Unidade 3	11,7 (1,5) _a	53,6 (0,3) _c	31,9 (0,3)
60°C	Tempo de aquecimento (min)	Temperatura máxima (°C)	Varição de temperatura (°C)
Unidade 1	10,7 (0,9) _a	55,1 (1,0) _d	34,0 (0,8)
Unidade 2	11,3 (0,4) _a	58,7 (0,5) _e	36,9 (0,8)
Unidade 3	10,7 (0,9) _a	59,3 (0,6) _e	37,7 (0,7)

n=5 espécimes por grupo; dentro de uma coluna, letras iguais são estatisticamente equivalentes

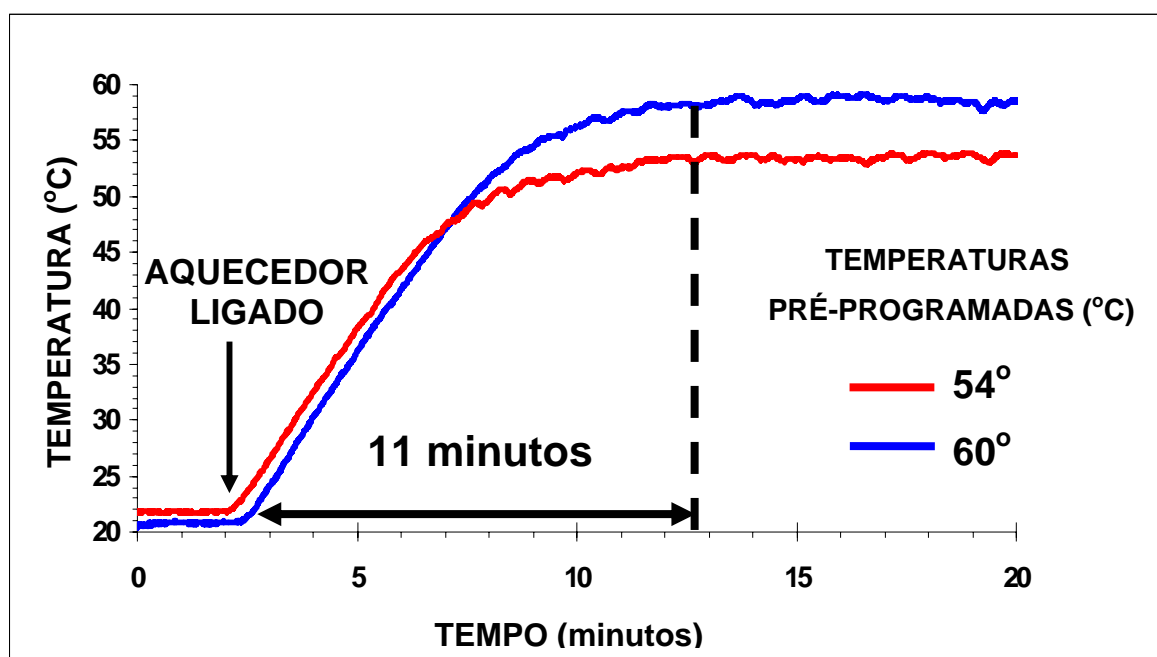


Figura 5.3 – Aumento da temperatura do aquecedor de resina composta em função do tempo; n=5 espécimes por grupo

5.3.2 estabilidade do aquecedor depois de alcançada a temperatura máxima

Após alcançar a temperatura máxima, o dispositivo aquecedor começa um ciclo térmico oscilatório, com picos maiores e menores de temperatura (Figura 5.3). Com o dispositivo pré-ajustado para 54°C, a temperatura mínima durante o ciclo foi de $41,9 \pm 0,9^{\circ}\text{C}$ e a máxima de $49,2 \pm 1,9^{\circ}\text{C}$. A variação de temperatura foi de $7,3 \pm 2,3^{\circ}\text{C}$ e o tempo de ciclagem entre temperaturas extremas foi de $0,88 \pm 0,08$ min. Quando o aquecedor foi pré-ajustado para 60°C, a temperatura mínima foi de $52,9 \pm 1,6^{\circ}\text{C}$ e a máxima de $57,3 \pm 2,1^{\circ}\text{C}$. A variação de temperatura foi de $4,4 \pm 1,0^{\circ}\text{C}$ e o tempo de ciclagem foi de $0,4 \pm 0,09$ min. Comparações estatísticas entre as temperaturas pré-ajustadas mostraram variação de temperatura significativamente maior quando o aquecedor foi mantido à 54°C ($p=0,0282$). Não foi detectada diferença estatística entre as duas temperaturas com relação ao tempo de ciclagem ($p=0,5816$).

5.3.3 mudança de temperatura em compules de resina composta

A Tabela 5.5 mostra o efeito do tipo de compule sobre a máxima temperatura alcançada com o pré-aquecimento e o efeito da temperatura pré-ajustada para cada compule. Enquanto a temperatura pré-ajustada denotou diferença estatística para todos os eventos registrados, o tipo de compule não exerceu influência sob os resultados. A temperatura máxima alcançada foi de 48,8°C (com o aquecedor ajustado para 54°C) e 54,7°C (aquecedor ajustado para 60°C). O Gráfico 5.5 ilustra

o comportamento dos compules de resina composta ao serem pré-aquecidos à temperatura de 54°C.

Tabela 5.5 – Comparação entre as temperaturas pré-ajustadas e os tipos de compule pré-aquecidos [Médias (desvios-padrões)]

EsthetX	54°C	60°C	p*
Temperatura máxima (°C)	48,3 (0,7)	54,7 (1,9)	0,0001
Variação de temperatura (°C)	26,9 (0,9)	33,8 (2,6)	0,0005
Tempo até a T _{máx} (min)	11,6 (2,0)	12,0 (1,3)	0,7041
Tempo até a T _a (min)	9,5 (2,5)	10,0 (1,5)	0,6944
Herculite XRV	54°C	60°C	p
Temperatura máxima (°C)	47,8 (0,7)	53,9 (1,6)	0,0001
Variação de temperatura (°C)	26,5 (0,8)	33,0 (2,3)	0,0003
Tempo até a T _{máx**} (min)	12,8 (1,9)	11,5 (2,0)	0,3479
Tempo até a T _{a***} (min)	10,2 (2,4)	10,4 (1,7)	0,8810

* se refere à comparação de valores dentro da mesma linha; **T_{máx}: temperatura máxima; ***T_a: temperatura ambiente; n=5 espécimes por condição experimental

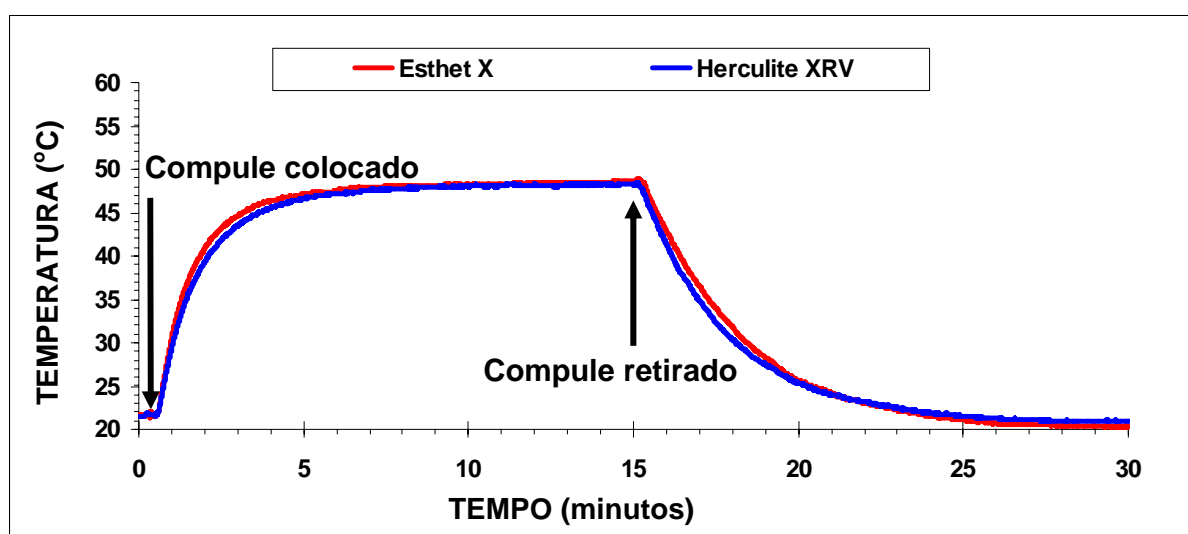


Gráfico 5.5 – Variação da temperatura de compules pré-aquecidos à temperatura pré-ajustada de 54°C; n=5 espécimes por condição experimental

O Gráfico 5.6 mostra o perfil de elevação da temperatura em função do tempo para o compule de resina composta mantido no refrigerador e deixado retornar livremente à temperatura ambiente. A temperatura média do refrigerador foi de $3,5 (\pm 0,1)^{\circ}\text{C}$. A partir desta temperatura, a resina composta levou 11min para atingir a temperatura ambiente ($22,8 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$).

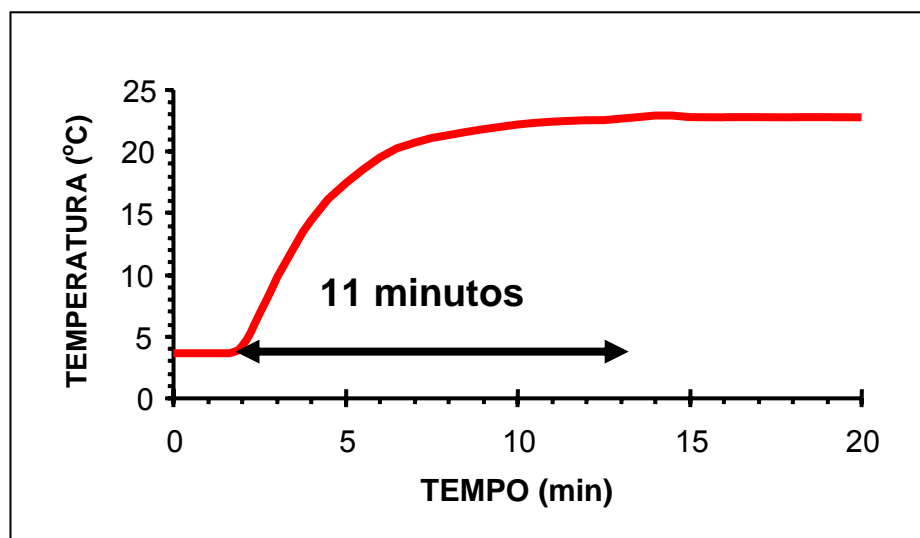


Gráfico 5.6 – Variação de temperatura de compule previamente armazenado em refrigerador deixado retornar à temperatura ambiente; n=5 espécimes por condição experimental

5.3.4 efeito do método de pré-aquecimento e aplicação da resina composta

O Gráfico 5.7 mostra o efeito do método de pré-aquecimento e inserção da resina composta. O pré-aquecimento do compule já montado na seringa de aplicação apresentou temperatura máxima significativamente maior ($36,6 \pm 2,2^{\circ}\text{C}$) do que quando o mesmo foi aquecido isoladamente ($33,6 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$) ($p=0,0181$). O tempo decorrido desde a remoção do compule do aquecedor até o início da inserção da resina composta também variou estatisticamente entre os dois grupos. A duração foi

de $6,3 \pm 1,1$ s para o compule já montado na seringa em oposição a $10,8 \pm 1,9$ s para o pré-aquecido isoladamente ($p=0,0019$). A variação máxima de temperatura em relação aos valores basais foi de $16,2 \pm 2,2^{\circ}\text{C}$ para o pré-aquecimento do compule + seringa e $12,8 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$ para o pré-aquecimento do compule isoladamente. Estes valores também foram estatisticamente diferentes ($p = 0,0091$).

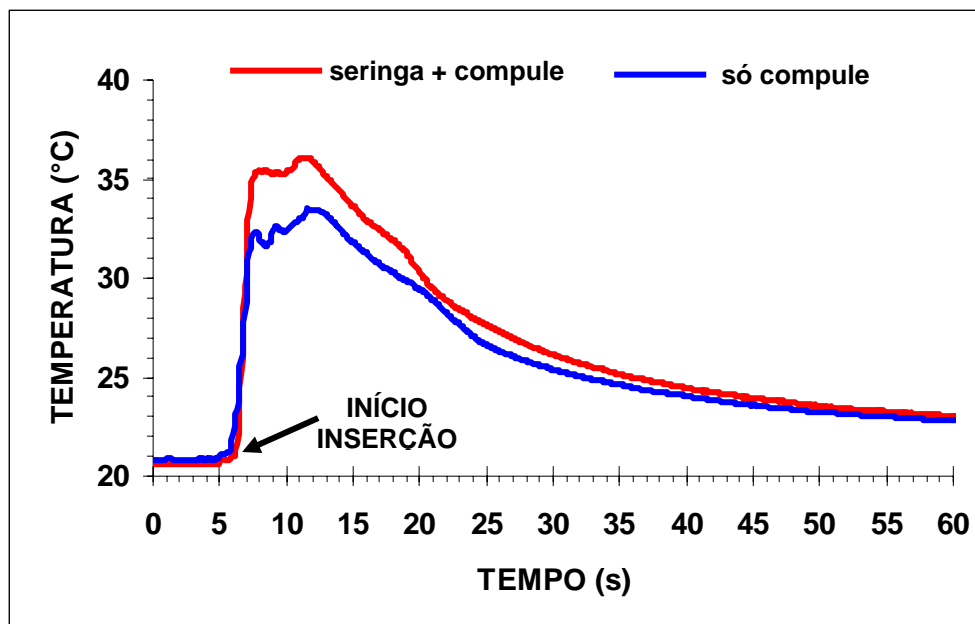


Gráfico 5.7 – Variação de temperatura com o tempo da inserção de resina composta pré-aquecida em uma cavidade simulada; n=5 espécimes por condição experimental

5.4 Aspectos clínicos

5.4.1 efeito do pré-aquecimento repetido e prolongado sobre o grau de conversão da resina composta

A Tabela 5.6 apresenta os resultados de grau de conversão obtidos para os materiais testados em função do ciclo de pré-aquecimento a que foram submetidos (sem pré-aquecimento, pré-aquecimento repetido e pré-aquecimento prolongado). De modo geral, o grau de conversão das resinas sofreu variações muito pequenas. Os valores se estenderam de 52,3% a 58,7% independente do regime de pré-aquecimento. Não houve diferença estatística entre os valores obtidos à temperatura ambiente com as condições de pré-aquecimento para o mesmo material, ou seja, para cada tipo de resina composta testada, o grau de conversão após o pré-aquecimento repetido ou prolongado permaneceu equivalente ao grau de conversão obtido sem qualquer tratamento.

Tabela 5.6 - Comparação do grau de conversão da resina composta à temperatura ambiente e quando submetida a diferentes ciclos de pré-aquecimento [Médias (\pm desvios-padrões)]

	Temperatura ambiente	Pré-aquecimento repetido (10x)	Pré-aquecimento extendido (24h)
Esthet•X	53,6 (0,9) ^a	54,0 (0,6) ^a	53,9 (0,4) ^a
Supreme	53,5 (0,6) ^b	52,3 (0,8) ^b	53,7 (0,5) ^b
Prodigy	58,4 (0,3) ^c	58,0 (1,5) ^c	58,7 (0,6) ^c

dentro de uma mesma marca comercial (linha), letras iguais são estatisticamente equivalentes ($p \leq 0,05$); n=5 espécimes por condição experimental

5.4.2 aumento da temperatura intrapulpar

O aumento da temperatura intrapulpar sobre os valores basais foi registrado ao final da inserção da resina composta na cavidade, ao final da adaptação da resina composta às paredes cavitárias, no início da fotoativação e ao final da fotoativação. Os resultados encontram-se na Tabela 5.7 e na Figura 5.4. Em cada estágio restaurador, não foi encontrada diferença estatística da temperatura intrapulpar ao comparar a resina composta pré-aquecida com a resina composta à temperatura ambiente, com exceção do estágio “final da adaptação”, no qual a temperatura intrapulpar da resina pré-aquecida foi ligeiramente maior.

A diferença da temperatura intrapulpar entre os valores basais e os valores de cada estágio restaurador também foi calculada (ΔT). Foram detectadas diferenças significantes nos estágios **FINAL INSERÇÃO** e **FINAL ADAPTAÇÃO**, em que as condições pré-aquecidas apresentaram ΔT maior do que a resina utilizada à temperatura ambiente.

Tabela 5.7 – Médias (\pm desvios-padrões) da temperatura intrapulpar em compósitos pré-aquecidos e sua variação com os valores basais (n = 5)

INÍCIO INSERÇÃO		FINAL INSERÇÃO		FINAL ADAPTAÇÃO		INÍCIO FOTOATIVAÇÃO		FINAL FOTOATIVAÇÃO	
TEMP RESINA (°C)	TEMP BASAL (°C)	TEMP IP** (°C)	ΔT *** (°C)	TEMP IP (°C)	ΔT (°C)	TEMP IP (°C)	ΔT (°C)	TEMP IP (°C)	ΔT (°C)
Ta*	33,5 (1,0) _{aA}	33,6 (0,0) _A	0,1 (0,4) _a	34,0 (0,9) _A	0,5 (0,5) _a	33,9 (0,8) _A	0,4 (0,3) _a	38,3 (0,8) _B	5,2 (0,6) _a
54°	33,8 (0,7) _{aA}	34,7 (0,0) _A	0,9 (0,2) _b	35,0 (1,2) _A	1,2 (0,4) _b	35,0 (0,7) _A	1,2 (0,3) _a	39,4 (0,4) _B	5,6 (0,6) _a
60°	33,8 (0,7) _{aA}	34,6 (0,0) _A	0,8 (0,2) _b	34,8 (0,9) _A	0,9 (0,3) _b	34,8 (0,7) _A	1,0 (0,1) _a	39,0 (0,7) _B	5,1 (0,2) _a

*Ta = temperatura ambiente; **TEMP IP = temperatura intrapulpar; *** ΔT = variação de temperatura em relação aos valores basais;

Letras maiúsculas semelhantes para uma dada temperatura da resina composta (linha) são estatisticamente equivalentes;

Letras minúsculas semelhantes entre as temperaturas da resina composta (coluna) são estatisticamente equivalentes ($p < 0,05$)

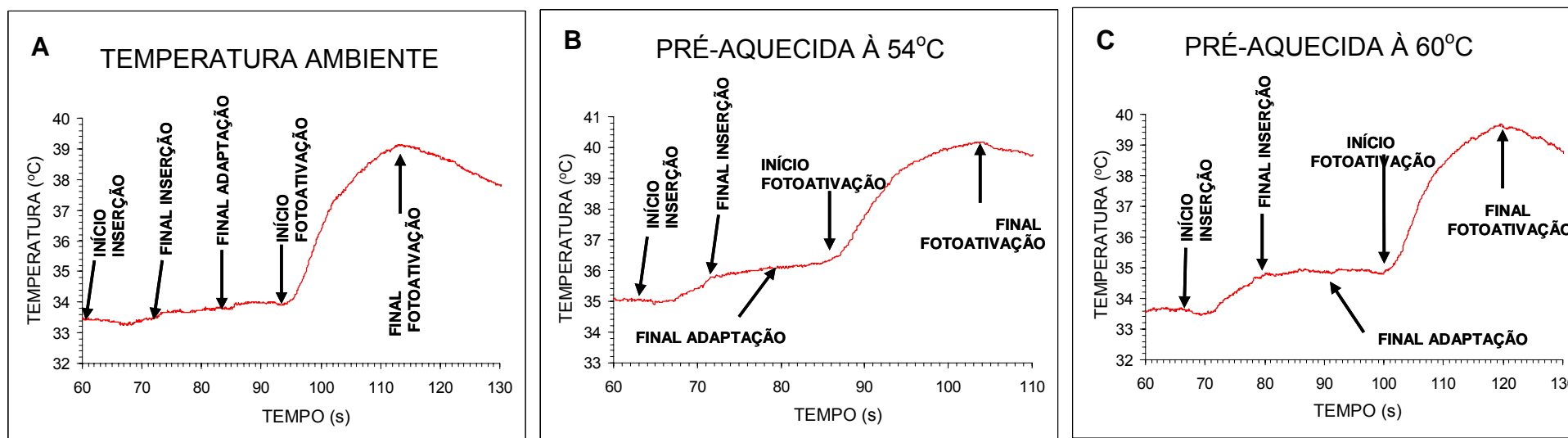


Figura 5.4 – Variação da temperatura intrapulpar em função dos procedimentos restauradores para a resina composta à temperatura ambiente (A), pré-aquecida à 54°C (B) e à 60°C (C)

5.4.3 mensuração da temperatura da resina composta *in vivo*

O Gráfico 5.8 apresenta as temperaturas registradas em cada estágio do tratamento restaurador usando a resina composta à temperatura ambiente ou pré-aquecida. Não houve diferença estatística entre as duas condições quando a temperatura foi medida ao final do preparo cavitário, após o condicionamento com ácido + lavagem com água e após a aplicação e fotoativação do sistema adesivo. Os valores de temperatura encontrados para estes estágios do tratamento restaurador foram: $27,8 \pm 1,3^{\circ}\text{C}$ ao final do preparo cavitário, $26,3 \pm 1,3^{\circ}\text{C}$ após o condicionamento ácido e lavagem com água e $30,5 \pm 1,3^{\circ}\text{C}$ após a fotoativação do sistema adesivo. A temperatura após a aplicação e fotoativação do agente adesivo foi significativamente maior do que a temperatura encontrada logo após o término do preparo cavitário ou após o condicionamento ácido + lavagem com água ($p = 0,0001$). Estes dois últimos eventos clínicos não apresentaram diferenças estatísticas entre si.

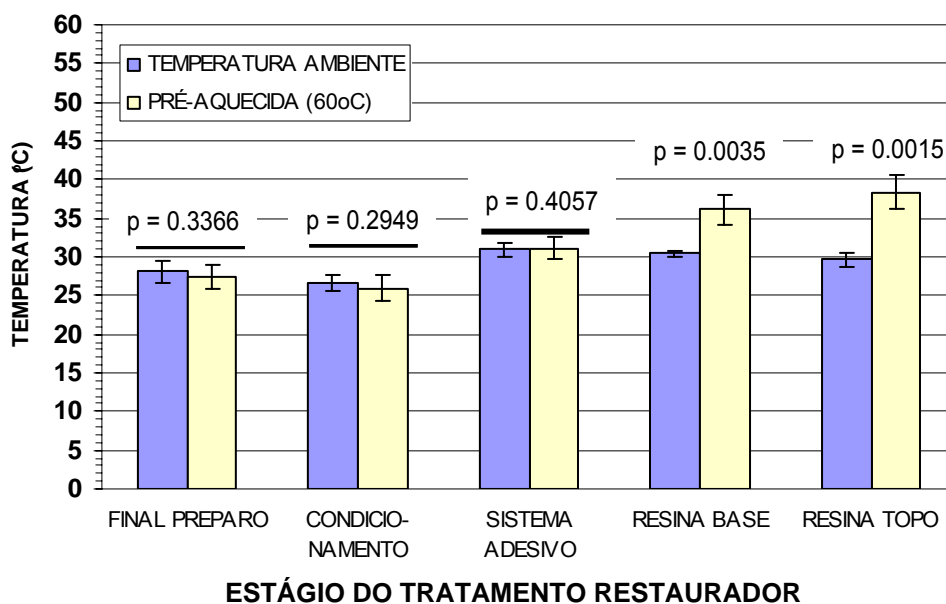


Gráfico 5.8 – Temperatura *in vivo* de cada estágio restaurador*

* cada grupo representa a média de 3 repetições nas quais foram tomadas 3 medidas de temperatura

A resina composta aplicada na cavidade em diferentes temperaturas apresentou diferença estatística em ambas profundidades de leitura: no assoalho pulpar, a temperatura foi de $30,4 \pm 0,3^{\circ}\text{C}$ com a resina à temperatura ambiente e $36,2 \pm 1,9^{\circ}\text{C}$ com a resina pré-aquecida, enquanto no topo da superfície, a temperatura foi de $29,6 \pm 0,9^{\circ}\text{C}$ com a resina à temperatura ambiente e $38,4 \pm 2,2^{\circ}\text{C}$ com a resina pré-aquecida.

O grau de conversão da resina composta obtido nas temperaturas registradas pelo teste *in vivo*, foi calculado a partir da equação dada pela curva de regressão do Gráfico 5.2. Os resultados estão contidos no Gráfico 5.9.

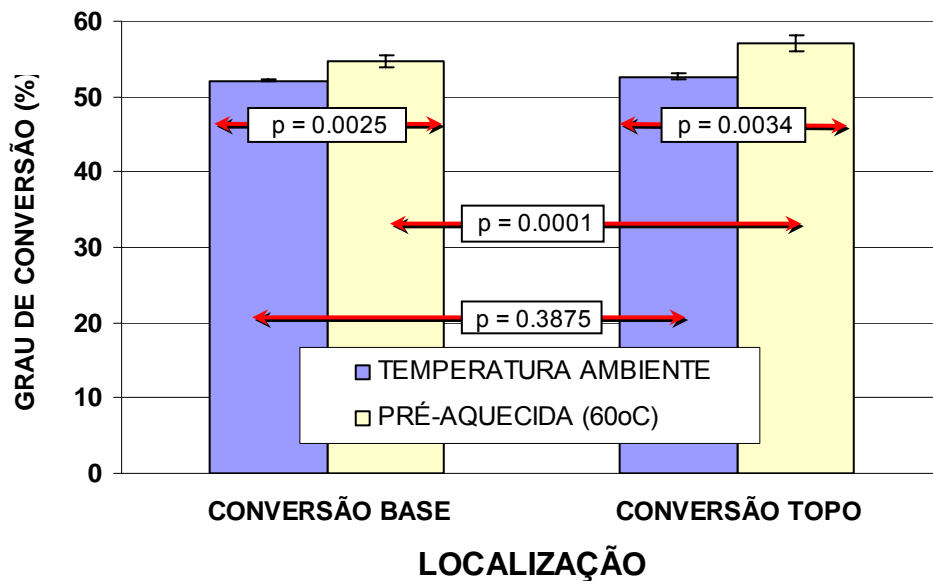


Gráfico 5.9 – Grau de conversão calculado para as temperaturas da resina composta encontradas no teste *in vivo*

Os valores encontrados para o grau de conversão da resina composta às temperaturas to teste *in vivo* foram: $51,1 \pm 0,2\%$ (BASE, temperatura ambiente); $52,7 \pm 0,5\%$ (TOPO, temperatura ambiente); $54,2 \pm 1,0\%$ (BASE, pré-aquecida) e $57,1 \pm 1,1\%$ (TOPO, pré-aquecida). Houve diferença estatística no grau de conversão da resina entre as duas temperaturas de aplicação (ambiente ou pré-aquecida) tanto na

BASE quanto no TOPO. Além disto, quando a resina foi pré-aquecida, o grau de conversão calculado para o TOPO foi maior do que na BASE.

6 DISCUSSÃO

Os resultados encontrados neste estudo demonstraram a forte influência da temperatura no processo de polimerização de uma resina composta comercial fotoativada. A primeira hipótese foi validada. A temperatura na qual a resina composta foi fotoativada afetou significativamente o grau de conversão em ambas superfícies TOPO e BASE (2 mm de profundidade) para todos os tempos de fotoativação testados. Uma análise do grau de conversão da resina composta ao serem comparados os valores obtidos à temperatura ambiente (22°C, controle) àqueles obtidos em temperaturas extremas (3°C e 60 °C) demonstra a sensibilidade da reação de polimerização à variação de temperatura: em relação ao controle, houve uma redução no grau de conversão de 27% (TOPO) e 31% (BASE) para a resina composta mantida a 3°C. Em contrapartida, o grau de conversão aumentou em 36% (TOPO) e 38% (BASE) em relação ao controle, com a resina composta à 60°C.

O aumento no grau de conversão com a elevação da temperatura está de acordo com outros estudos que investigaram formulações experimentais de materiais resinosos (COOK, 1992; COOK et al., 1997; LECAMP et al., 1997; LOVELL et al., 2001a; LOVELL et al., 2001b; LOVELL; NEWMAN; BOWMAN, 1999; NIE et al., 1998; SCOTT; COOK; FORSYTHE, 2002). O aumento de temperatura diminui a viscosidade do sistema e aumenta a mobilidade molecular dos grupos reativos presentes na matriz resinosa, resultando em polimerização adicional e maior conversão (LOVELL et al., 2001b; NIE et al., 1998). A frequência de colisões torna-se maior com o aumento da temperatura de polimerização, quando abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g) (BAUSCH; DE LANGE; DAVIDSON, 1981). Além disto, conforme a temperatura do

compósito é aumentada, ocorre um aumento adicional de *free-volume* (volume-livre), o espaço entre as cadeias moleculares que não se acomodaram com perfeição. O acréscimo em volume livre pode aumentar a mobilidade de alguns radicais aprisionados na rede polimérica, permitindo sua conversão (NIE et al., 1998). Segundo Nie et al. (1998), essa explicação assume que o volume livre disponível para os radicais não é distribuído de maneira uniforme, mas dispostos em “pacotes” de tamanhos variados, que não podem ser redistribuídos.

A segunda hipótese também foi confirmada. Os resultados indicaram que, para obter grau de conversão equivalente ao controle, menores tempos de fotoativação podem ser usados com a resina composta pré-aquecida. O tempo de exposição da luz pôde ser reduzido de 50 a 75% quando o compósito foi pré-aquecido e, ainda assim, os valores de conversão foram iguais ou maiores do que o controle. O calor favorece o aumento da energia do sistema (LECAMP et al., 1997), portanto, menos energia proveniente dos componentes reativos (menor duração da exposição da luz) é necessária para quebrar ligações C=C. Com a redução do tempo de fotoativação, são formados radicais em menor quantidade. Porém, a mobilidade é maior em decorrência da redução da viscosidade do sistema. O resultado disto é o aumento no grau de conversão.

A terceira hipótese foi validada. O aumento da temperatura melhorou a mobilidade molecular, aumentando a frequência de colisões das espécies reativas. Com isto, os radicais aprisionados conseguem reagir antes do início da autodesaceleração causando, portanto, um aumento na taxa máxima de conversão (R_p^{\max}). (LOVELL et al., 2001b; NIE et al., 1999). O aumento da R_p^{\max} com a temperatura era esperado e está de acordo com outros trabalhos em que foram utilizadas resinas experimentais de dimetacrilatos (LOVELL et al., 2001b; NIE et al.,

1999; WATTS, 1992) ou resinas compostas odontológicas (COOK, 1992; TRUJILLO; NEWMAN; STANSBURY, 2004). O aumento na mobilidade permite que a propagação continue ocorrendo por um período mais longo, antes que a reação se torne controlada por difusão (LOVELL et al., 2001b), aumentando o grau de conversão na taxa máxima (R_p^{\max}). Além disto, a elevação da temperatura melhora a mobilidade segmental da cadeia polimérica, adiando a mudança no mecanismo de terminação de *diffusion-controlled* (controlado por difusão) para outro controlado por *reaction diffusion* (difusão reacional) (ANDRZEJEWSKA, 2001; SCOTT; COOK; FORSYTHE, 2002) Mais monômero pôde ser convertido em polímero antes do ponto de vitrificação. Em temperaturas elevadas, maior grau de conversão e, portanto, maior Tg podem ser alcançadas antes que a Tg atinja a temperatura da reação de polimerização (COOK et al., 1997).

A relação entre a temperatura da resina e a R_p^{\max} seguiu um comportamento do tipo de Arrhenius, apresentando grande aumento da velocidade de reação com pequeno aumento de temperatura (BILLMEYER, 1984; LOVELL et al., 2001b). A energia de ativação (E_a) na R_p^{\max} foi determinada através do gráfico do logaritmo natural da R_p^{\max} versus o inverso da temperatura em Kelvin, entre as temperaturas 3° e 60°C (LOVELL; NEWMAN; BOWMAN, 1999). Uma análise de regressão linear foi efetuada, na qual a inclinação da reta representa E_a : 15,6 kJ/mol. O Gráfico 6.1 mostra esta análise, bem como a relação entre R_p^{\max} e temperatura, onde fica óbvio que a uma certa temperatura, a R_p^{\max} na superfície TOPO foi sempre maior do que a 2mm de profundidade. Este resultado supõe que a E_a necessária para ativar a reação é a mesma, independente da temperatura. O valor de E_a calculado no presente estudo (15,6 kJ/mol) foi similar ao encontrado em outros trabalhos que investigaram a cinética de polimerização de dimetacrilatos (15,5 kJ/mol) (LECAMP et

al., 1997); está dentro dos valores reportados para metilmetacrilatos (17,1 kJ/mol) (ODIAN, 1982) e dentro da faixa esperada para terminações *reaction-diffusion* e *translational diffusion* (SCOTT; COOK; FORSYTHE, 2002). Entretanto, outros estudos observaram valores maiores (25 kJ/mol), mas esse valor foi determinado após a R_p^{\max} , e a maiores conversões (LOVELL; NEWMAN; BOWMAN, 1999).

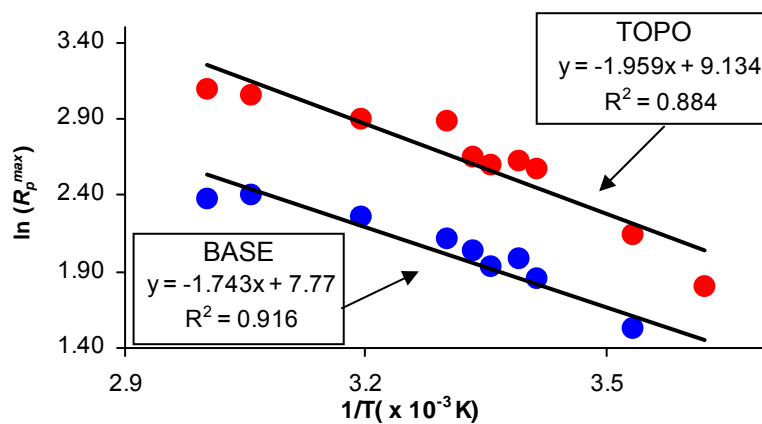


Gráfico 6.1 - Logaritmo natural da R_p^{\max} em função da temperatura inversa. Um ajuste linear dos dados foi usado para determinar a Energia de ativação (15,6 kJ/mol)

A reação de polimerização da resina composta aconteceu muito rapidamente, uma vez que a exposição à luz foi iniciada, como mostrado no Gráfico 5.5 da seção de Resultados. O tempo de ocorrência da taxa máxima de conversão (t_{\max}) aconteceu antes de 5s a partir do início da fotoativação na superfície BASE e ainda mais cedo para o TOPO (menos de 3s). Para uma determinada superfície, o t_{\max} diminuiu levemente com o aumento da temperatura. Todavia, esta mudança não foi estatisticamente significativa. Portanto, a quarta hipótese, que tratava da diminuição do t_{\max} com o aumento da temperatura, foi rejeitada. A princípio, era esperado que ocorresse alteração no t_{\max} , uma vez que o calor acelera a reação de polimerização. Entretanto, esta não alteração apesar do aumento da temperatura também foi

observada por Maffezzoli et al. (1994) e por Nie et al. (1998). Outro pesquisador mostrou que o t_{\max} pode, na realidade, aumentar ou se manter quase constante com o aumento da temperatura (COOK, 1992), ou diminuir com a redução da temperatura (COOK, 1993).

Poderia ser especulado que o aumento da R_p^{\max} é prejudicial, especialmente no que tange ao desenvolvimento de tensões em decorrência da contração de polimerização. Esta suposição seria verdadeira se o t_{\max} ocorresse antecipadamente no caso dos compósitos polimerizados em temperaturas elevadas, mas não foi o observado neste trabalho. O tempo em que a taxa máxima de conversão ocorreu não variou em função da temperatura. O conceito de que se o calor acelera a reação, o ponto de vitrificação pode ser antecipado e ocorrer prematuramente, gerando maior tensão de contração foi demonstrado ser falso, particularmente para o material testado. Nie et al. (1998) e Maffezzoli et al. (1994) também encontraram aumento na taxa de conversão quando a temperatura em que a resina foi fotopolimerizada aumentou, sem notar diferença no t_{\max} .

Por outro lado, o aumento da temperatura durante a polimerização poderia favorecer a relaxação e a organização das cadeias, produzindo um polímero mais compactado e com menos volume livre. Não obstante, a tensão de contração em resinas compostas pré-aquecidas e sua relação com o grau de conversão ainda precisa ser determinada e estudos neste sentido já estão sendo conduzidos.

Tomando-se ainda por base o Gráfico 5.5 da seção de Resultados, é possível a construção de outro gráfico, que demonstra as porcentagens de monômero convertido antes e depois da taxa máxima de conversão. A Figura 6.1 apresenta a porcentagem absoluta de conversão antes e após a R_p^{\max} , nas superfícies TOPO e BASE. Ainda nesta figura, os números de dentro das barras representam a

quantidade relativa da conversão vista na R_p^{\max} em comparação ao grau de conversão final, visto aos 5 min. O valor absoluto de conversão final foi considerado 100% em valores relativos, para cada condição. Em outra perspectiva, este gráfico também mostra que a conversão absoluta, antes e após a R_p^{\max} , variou de acordo com a temperatura e a superfície da resina composta. Conforme a temperatura aumentou, a extensão de conversão total, a conversão atingida na R_p^{\max} e a proporção de conversão remanescente também aumentaram. Isto é mais perceptível na superfície TOPO. A 2 mm de profundidade, a proporção de conversão na R_p^{\max} só começou a aumentar na maior temperatura testada (60°C).

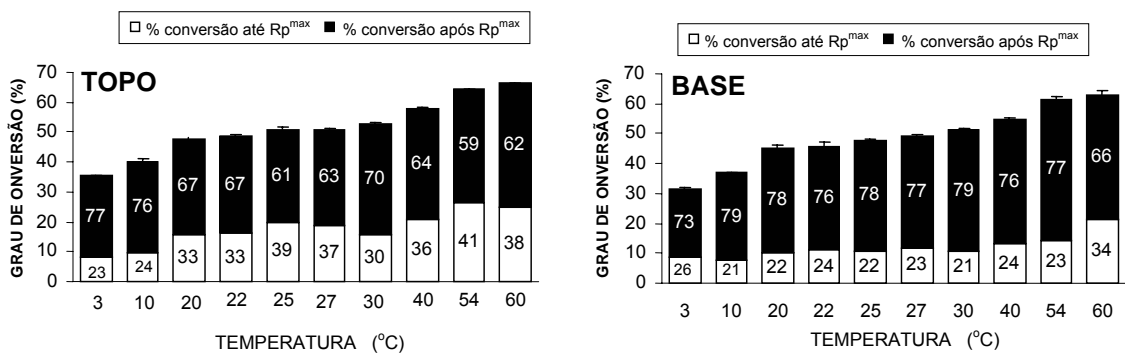


Figura 6.1 - A porcentagem de conversão antes e após a R_p^{\max} é mostrada na superfície TOPO (A) e na BASE (B) para 20s de fototivação e várias temperaturas. Os números de dentro das barras representam a porcentagem relativa de conversão pré e pós R_p^{\max} .

A partir deste gráfico, pode-se calcular a razão de conversão na R_p^{\max} , que é expressa por:

$$R_{\text{CMR}} = \frac{DC_B}{DC_A}$$

onde DC_B é a porcentagem de conversão antes da R_p^{\max} e DC_A é a proporção de conversão após a R_p^{\max} . À medida em que esta razão aumenta, mais conversão é obtida antes que a R_p^{\max} seja atingida e, teoricamente, maior seria a habilidade das moléculas de se reorientarem no espaço em decorrência da contração de

polimerização, resultando em escoamento. Segundo Feilzer, De Gee e Davidson (1990), neste estágio da formação da rede polimérica, a deformação plástica decorrente de tensão pode ser alcançada sem prejuízo da estrutura interna da resina composta. Quando a temperatura de polimerização da resina aumentou, a R_{CMR} passou de 0,3 a 0,7 (3°C e 60°C, respectivamente) na superfície TOPO e de 0,3 a 0,5 (3°C e 60°C, respectivamente) na superfície BASE. Os valores de R_{CMR} à temperatura ambiente foram de 0,5 (TOPO) e 0,3 (BASE). Por esta análise, também fica evidente a maior influência da temperatura na superfície TOPO do que na BASE.

A quinta hipótese, de que a uma dada temperatura e superfície, R_p^{max} e t_{max} não são dependentes do tempo de fotoativação, foi parcialmente validada. Apesar de a hipótese levantada ter ocorrido na maioria das condições experimentais, algumas exceções foram observadas. Não era esperado que os parâmetros de cinética mudassem em função do tempo de fotoativação, principalmente porque estes fenômenos acontecem muito cedo na reação, ou seja, em cerca de 4 a 5s após o início da fotoativação e antes da unidade de luz ter sido desativada.

A variação encontrada pode estar relacionada à incapacidade técnica de determinar os parâmetros de cinética (R_p^{max} e t_{max}) mais precisamente, devido à limitação do espectrômetro em coletar dados mais rapidamente do que a taxa de um escaneamento por segundo na resolução de 2 cm^{-1} . A aquisição dos dados de maneira mais rápida poderia ter sido feita em menor resolução, mas julgou-se que isso prejudicaria a precisão da medida de conversão. Esta restrição pode ser contornada com a aquisição de dados de forma mais veloz e, neste sentido, o estudo em fentoquímica talvez seja uma direção para investigar reações complexas que ocorrem em pouquíssimos segundos. A fentoquímica é o estudo de reações

químicas em intervalos de tempo da ordem de fentossegundos (1 fentossegundo equivale a 10^{-15} s) (TANIMURA; YAMASHITA; ANFINRUD, 1999).

Uma outra explicação para a variação dos parâmetros de cinética em função do tempo de fotoativação pode estar relacionada ao fato de que o acionamento do gatilho do fotopolimerizador é controlado manualmente. Uma pequena diferença de tempo no instante de ativação da luz pode produzir t_{\max} diferentes. Como os valores de grau de conversão e demais parâmetros de cinética foram muito consistentes (baixo desvio-padrão), esta pequena variação no tempo pode ter sido detectada como diferença estatística. Outro ponto importante a considerar com relação à análise estatística é que devido às pequenas diferenças em valores numéricos observados dentro de um grupo, uma pequena diferença em valores absolutos de conversão entre grupos, como 1 ou 2 %, foi detectada como estatisticamente significativa.

De qualquer forma, o efeito do tempo de fotoativação sobre os parâmetros de cinética é um ponto importante a ser discutido e tem impactos clínicos, especialmente com relação a tempos de exposição reduzidos (5 ou 10s) em se trabalhando com compósitos pré-aquecidos. A uma determinada temperatura, R_p^{\max} e t_{\max} não devem ser dependentes do tempo de fotoativação, desde que este exceda o momento de ocorrência da R_p^{\max} . Caso contrário, os parâmetros cinéticos serão afetados. Se o tempo de fotoativação for menor do que este tempo crítico de ocorrência da R_p^{\max} , o polímero formado teria menor grau de conversão e, conseqüentemente, piores propriedades. Apesar disso, alguns protocolos de fotopolimerização recomendam a exposição da luz por apenas 3s, provavelmente não preenchendo condição mencionada. O trabalho de Andrzejewska (2001) mostra

bem a relação entre os parâmetros cinéticos caso a luz seja desativada antes da ocorrência da R_p^{\max} .

A sexta hipótese foi aceita: a uma certa temperatura, R_p^{\max} foi maior e t_{\max} ocorreu mais cedo na superfície TOPO do que na BASE. Estes resultados se baseiam em fatores que afetam a fotoiniciação e a habilidade da luz de penetrar na resina. A radiação é atenuada e a iniciação é retardada em maiores profundidades (COOK; STANDISH; THOMASZ, 1983). Assim, a irradiância na superfície da base será sempre menor do que no TOPO. É importante notar que este trabalho não teve objetivo de fazer assertivas quanto à relação entre temperatura e profundidade de polimerização da resina composta. Nos testes laboratoriais deste estudo, adotou-se a quantidade de resina que corresponde clinicamente a uma camada de 2mm, que é a espessura máxima recomendada usando a técnica incremental de inserção (RUEGGEBERG et al., 1993).

O efeito de baixas temperaturas na polimerização de compósitos foi impressionante. Quando a resina composta foi fotopolimerizada à temperatura de 3°C, a mobilidade do sistema foi aparentemente tão restrita, que a R_p^{\max} foi atingida com menos de 10% de conversão (8,3% no TOPO e 8,5% na BASE), e a conversão final ficou limitada a valores menores do que 35%. Com base nos resultados encontrados, sugere-se que redobrado cuidado seja adotado na utilização clínica de resina composta que fique armazenada em refrigerador. Os resultados demonstraram a necessidade de trazer o compósito resfriado pelo menos à temperatura ambiente antes de ser usado na cavidade bucal.

É esperado que o aumento na conversão da resina proporcione maior grau de ligações cruzadas e, portanto, resulte em melhores propriedades mecânicas (FERRACANE et al., 1997). Entretanto, as propriedades mecânicas de um material

também são altamente dependentes das características da rede polimérica, como a densidade de ligações cruzadas, e estas características não são equivalentes à conversão (ASMUSSEN; PEUTZFELDT, 2001^a; 2001b). A extensão da melhora nas propriedades da resina em função do pré-aquecimento ainda é desconhecida e necessita ser testada.

Apenas uma marca comercial e uma cor de resina composta foi usada no teste de grau de conversão e cinética. O aumento da temperatura teve uma boa correlação com o aumento da conversão para esta resina em particular. Entretanto, um valor absoluto de temperatura não pode ser utilizado para prever um valor absoluto de conversão para todas as resinas. Deve-se destacar que o grau de conversão varia de acordo com o tipo, marca e cor da resina composta. Extrapolações diretas das relações observadas no presente estudo podem ser inválidas para outros sistemas devido aos efeitos da composição das partículas de carga e da variação em química existente em outras resinas compostas. Entretanto, espera-se que as tendências gerais observadas sejam aplicáveis. Mais estudos, como testes de resistência mecânica, são necessários para determinar se o polímero formado tem propriedades iguais ou melhor do que o compósito convencional. Será importante também determinar a qual magnitude da contração de polimerização e desenvolvimento de tensões o polímero pré-aquecido estaria sujeito, e como ficaria a adaptação marginal. Alguns destes testes já estão em andamento.

A sétima e a oitava hipóteses foram rejeitadas: nem o dispositivo aquecedor, nem os compules de resina composta pré-aquecidos com o dispositivo alcançaram as temperaturas pré-determinadas pelo fabricante do aquecedor. Da mesma forma, o aparelho não manteve a temperatura máxima de modo constante, mas por um ciclo

no qual a temperatura variou em até 7,3°C. Apesar do dispositivo aquecedor não alcançar as temperaturas fornecidas pelo fabricante, as temperaturas máximas atingidas chegaram próximo àqueles valores: 53,7°C, quando o aquecedor foi programado para 54°C e 59,3°C com o aquecedor programado para 60°C. A pequena diferença pode ter sido em função de variações na voltagem de energia elétrica.

Porém, no caso dos compules, a temperatura máxima observada foi de 48,8°C, quando o aquecedor foi ajustado para 54°C; e 54,7°C com o aquecedor ajustado para 60°C. Neste caso, a transferência de calor não foi completa e a perda de temperatura entre o dispositivo e o centro da massa de resina composta contida no compule foi de aproximadamente 10%. Assim, considera-se que não deveria ser anunciado pelo fabricante que o dispositivo pré-aquece a resina composta à 54° ou 60°C. Esta afirmação pode induzir o clínico a assumir que, ao fotoativar uma porção de até 2mm de espessura de resina composta, serão atingidos os valores de conversão encontrados neste trabalho para àquela temperatura (acima de 60%), enquanto, na realidade, o valor máximo possível é 10% menor, sem considerar a perda de calor ao remover o compule do aquecedor.

Ainda mais perigoso, é “vender” a idéia de que o tempo de fotoativação pode ser reduzido com o uso da resina composta pré-aquecida, sem esclarecer sob em quais condições a afirmativa é verdadeira. O presente trabalho mostrou que a redução do tempo de exposição da luz é possível, desde que a temperatura desejada se mantenha durante todo o período de fotoativação.

Uma análise mais detalhada do Gráfico 5.5 da seção Resultados, no momento em que os compules são retirados do aquecedor permitiu a construção dos gráficos da Figura 6.2, que mostram a perda de calor em função do tempo.

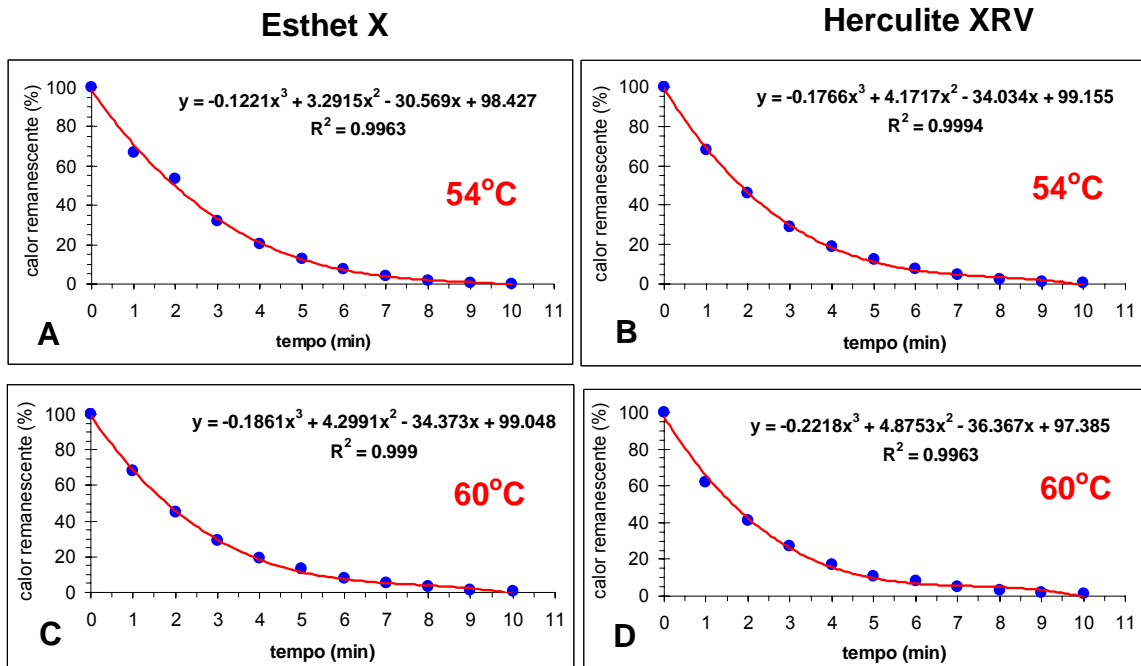


Figura 6.2 – Perda de calor da resina composta com a remoção de compules do dispositivo aquecedor **A:** EsthetX, 54°C; **B:** Herculite, 54°C; **C:** EsthetX, 60°C; **D:** Herculite, 60°C

Todos os gráficos da Figura 6.2 mostraram um ajuste quase perfeito com polinômios de terceira ordem. Houve grande perda de calor em curto espaço de tempo. Após 2min da remoção do compule, 50% do calor foi perdido e após 5min, quase 90% do calor foi perdido. Estes resultados enfatizam a sensibilidade da técnica de fotopolimerização térmica e a necessidade de trabalhar clinicamente de forma rápida, para garantir a menor perda possível de calor após o pré-aquecimento de compules de resina composta.

Dentro deste contexto de preservar ao máximo o calor acumulado no compule, qualquer economia de tempo é interessante. Ao se comparar as duas possíveis formas de pré-aquecimento e aplicação da resina, o método em que o compule é levado ao dispositivo aquecedor já encaixado na seringa de aplicação tipo Centrix mostrou ser mais eficiente. Temperaturas mais altas foram alcançadas com este método, em comparação ao pré-aquecimento do compule isoladamente. Também foi observada uma diferença de 4s do tempo decorrido desde a remoção do compule do aquecedor até o início da inserção do compósito ao utilizar o

compule já montado na seringa aplicadora. Estes 4s podem parecer irrisórios, mas foram responsáveis por uma diferença de 3°C entre um e outro método.

A nona hipótese foi validada. A hipótese testada era que não haveria alteração no grau de conversão da resina composta quando submetida a ciclos de pré-aquecimento e resfriamento, antes da fotoativação. A preocupação era determinar se o aquecimento de compules que não fossem usados imediatamente poderia levar à degradação dos componentes da resina, consumo dos reagentes ou indução térmica da polimerização. Foram testadas três marcas comerciais com perfis de composição completamente diferentes e, para os três casos, nem o ciclo repetido de pré-aquecimento e resfriamento, nem o pré-aquecimento por períodos prolongados afetaram o grau de conversão da resina composta em comparação à temperatura ambiente.

Desta forma, fica estabelecido que é possível colocar a resina composta no aquecedor e mantê-la a 60°C por, pelo menos, 10 ciclos de aquecimento e resfriamento, ou mesmo aquecê-la por 24 horas, sem prejuízo para a conversão dos monômeros. Com o aumento da temperatura de polimerização, o grau de conversão de monômeros de dimetacrilatos também aumenta até uma certa temperatura-limite; a partir daí, o grau de conversão diminui com o subsequente aumento de temperatura. A temperatura-limite é cerca de 90°C, para monômeros como o Bis-GMA ou BisEMA (COOK et al., 1997; LECAMP et al., 1997). A queda do grau de conversão a partir de uma certa temperatura ocorre pela evaporação dos reactantes e por degradação do fotoiniciador. Os monômeros de dimetacrilatos usados em formulações resinosas odontológicas têm volatilidade limitada dentro da faixa de temperatura a que o pré-aquecimento é proposto (TRUJILLO; NEWMAN; STANSBURY, 2004). Por outro lado, componentes de baixo peso molecular do

sistema de fotoiniciação poderiam ser volatilizados quando matriz resinosa é submetida ao aquecimento prolongado, comprometendo a fotopolimerização (SCHERZER; DECKER, 2000). Entretanto, esta verificação foi feita em materiais resinosos ativados por luz ultra-violeta, e não luz visível, como no caso dos compósitos odontológicos usados no presente trabalho. Segundo Trujillo, Newman e Stansbury (2004), materiais resinosos à base de dimetacrilatos não sofrem polimerização térmica espontânea até temperaturas de 140°C. Outros autores observaram um aumento de conversão térmica em detrimento da conversão fotoiniciada com o aumento da temperatura acima de 100°C (LECAMP et al., 1997). De qualquer forma, mesmo a temperatura de 90°C, que poderia começar a trazer algum prejuízo aos componentes do material em termos de conversão, está 30°C acima da temperatura máxima do dispositivo aquecedor.

A décima hipótese foi aceita: não houve diferença nos valores da temperatura intrapulpar ao comparar a inserção da resina composta pré-aquecida com a temperatura ambiente. Foram detectadas diferenças significantes apenas nos estágios **FINAL INSERÇÃO** e **FINAL ADAPTAÇÃO**, em que as condições pré-aquecidas apresentaram ΔT maior do que a resina utilizada à temperatura ambiente. Entretanto, estas diferenças foram da ordem de menos de 1°C. A grande variação de temperatura intrapulpar ocorreu no estágio **FINAL FOTOATIVAÇÃO**, no qual houve um aumento de mais de 5°C em comparação aos valores basais. Entretanto, este aumento foi observado tanto na resina composta à temperatura ambiente, quanto na resina pré-aquecida. O teste de determinação do aumento da temperatura intrapulpar mostrou que mais do que a temperatura da resina composta, o maior risco à saúde pulpar ocorre durante a fotoativação, assim como mostrado nos

trabalhos de Hussey, Biagoni e Lamey (1995), Nomoto, McCabe e Hirano (2004) e Ozturk et al. (2004).

A décima primeira hipótese foi rejeitada: não foram observados, *in vivo*, valores de temperatura da resina pré-aquecida próximos aos do dispositivo aquecedor. O valor máximo encontrado foi de 38,4°C para a resina pré-aquecida a 60°C e 30,4°C para a resina à temperatura ambiente; não obstante a pequena variação de temperatura, houve diferença estatística para o modesto aumento no grau de conversão (cerca de 4%) associado às temperaturas atingidas *in vivo*, sendo a condição pré-aquecida maior do que a temperatura ambiente.

A perda de calor do compósito foi muito acentuada e ocorreu em todos os passos operatórios da técnica de pré-aquecimento: em primeiro lugar, nenhum dos aquecedores atingiu a temperatura esperada; em segundo, a temperatura da resina composta no interior de um compule mostrou-se 10% menor do que a temperatura do aquecedor; em terceiro lugar, conforme o compule é removido do aquecedor para ser levado à cavidade bucal, a temperatura vai diminuindo exponencialmente; e por último, quando a resina composta pré-aquecida entra em contato com o dente (que está em uma temperatura mais baixa), há um resfriamento do material para alcançar equilíbrio térmico com as estruturas dentárias adjacentes. O elemento dentário acaba por funcionar como um dissipador de calor. Então, no momento em que o dentista está pronto para fotoativar uma porção de compósito pré-aquecido inserido em um preparo cavitário, a diferença entre a temperatura da resina e da estrutura dentária é apenas ao redor de 8°C, dentro de uma possibilidade de até 30°C.

O presente trabalho avaliou uma técnica sob diversos aspectos, desde a investigação científica da reação química de polimerização em estado de isotermia (descontando a exotermia, que assume-se ser a mesma para todos os grupos),

passando por testes laboratoriais para determinação da eficiência do aquecedor e questões de segurança tanto do material quanto do paciente até chegar ao nível clínico, onde toda a técnica é testada não mais em uma situação controlada e ideal, mas em condição real. Finalmente, pôde-se apreciar os limites desta técnica e a diferença entre os resultados clínicos dos obtidos experimentalmente em laboratório.

Em suma, os resultados obtidos através deste estudo demonstraram que o pré-aquecimento da resina composta aumenta o grau de conversão e a R_p^{\max} , sem antecipar o tempo em que a mesma ocorre. Estes aumentos são, provavelmente, alcançados pela maior mobilidade molecular, como resultado da elevação da temperatura. Em consequência disto, antecipa-se que uma rede polimérica com mais ligações cruzadas e melhores propriedades físicas será formada quando compósitos são fotopolimerizados a temperaturas acima da temperatura ambiente. Apesar disto, da maneira como o aquecimento da resina composta é feito atualmente, a técnica de fotopolimerização térmica agrega muito pouco às propriedades finais do material e representa um passo operatório a mais, além do custo adicional para a aquisição do dispositivo aquecedor. É preciso que sejam desenvolvidas formas mais eficientes de aquecimento e manutenção do calor, uma vez que a resina composta provou ser muito sensível à temperatura, com potencial para aumento do grau de conversão e de suas propriedades.

7 CONCLUSÃO

Com base nos resultados encontrados e dentro das limitações do presente estudo, as seguintes conclusões podem ser feitas:

- 7.1 o grau de conversão da resina composta aumenta significativamente com a elevação da temperatura de fotopolimerização em ambas profundidades;
- 7.2 o aumento da temperatura de fotopolimerização permite que o tempo de fotoativação seja reduzido em até 75%, resultando em conversão similar ou melhor do que quando o compósito é fotoativado à temperatura ambiente pelo tempo de recomendado pelo fabricante;
- 7.3 o aumento da temperatura de polimerização aumenta a R_p^{\max} e o grau de conversão na R_p^{\max} em ambas superfícies, permitindo que a reação se estenda por mais tempo antes de chegar ao ponto de vitrificação, em comparação com a temperatura ambiente;
- 7.4 o aumento na temperatura de polimerização da resina composta não altera o tempo no qual a taxa máxima de polimerização ocorre, ou seja, não antecipa o ponto de vitrificação;
- 7.5 para a maioria dos grupos experimentais estudados, os parâmetros de cinética da reação não variaram em função do tempo de fotoativação;
- 7.6 todos os parâmetros de cinética e o grau de conversão final foram maiores na superfície TOPO do que na BASE; o t_{\max} ocorreu mais cedo no TOPO do que na BASE, a uma dada temperatura;

- 7.7 nenhum dos dispositivos aquecedores testados atingiu as temperaturas de aquecimento determinadas pelo fabricante, mas chegaram a valores muito próximos; houve variação entre as unidades testadas e a manutenção da temperatura de pré-aquecimento foi mantida por ciclos térmicos;
- 7.8 nenhum dos compules testados atingiu as temperaturas de aquecimento determinadas pelo fabricante. A perda de calor é acentuada ao remover o compósito do aquecedor;
- 7.9 o grau de conversão não foi afetado por ciclos repetidos e prolongados de pré-aquecimento e resfriamento da resina composta;
- 7.10 não houve aumento da temperatura intrapulpar ao comparar a resina composta à temperatura ambiente e pré-aquecida; entretanto, a fotoativação produziu aumento na temperatura intrapulpar de mais de 5°C em ambos os casos;
- 7.11 a medida da temperatura *in vivo* revelou que o compósito pré-aquecido a 60°C fica somente 8°C acima da temperatura intrabucal; há um pequeno aumento no grau de conversão do compósito pré-aquecido em comparação à temperatura ambiente; a técnica de pré-aquecimento sob as condições atuais deve ser usada com cautela.

REFERÊNCIAS¹

Aksu MN, Neme AML, Walker S, Pink FE, Linger JB, Wagner WC. Effect of pre-heating composite on microleakage in class ii restorations. J Dent Res 2004;83(Spec Iss A):Abstr. No.0498.

Andrzejewska E. Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers. Prog Polym 2001;26:605-65.

Anusavice KJ. Materiais dentários. 10^a ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan; 1998.

Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of uedma bisgma and tegdma on selected mechanical properties of experimental resin composites. Dent Mater 1998;14(1):51-6.

Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of pulse-delay curing on softening of polymer structures. J Dent Res 2001a;80(6):1570-3.

Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of selected components on crosslink density in polymer structures. Eur J Oral Sci 2001b;109(4):282-5.

Atmadja G, Bryant RW. Some factors influencing the depth of cure of visible light-activated composite resins. Aust Dent J 1990;35(3):213-8.

Bajaj P, Gupta DC, Babu GN. The temperature dependence of the monomer reactivity ratios in the copolymerization of styrene with vinyl methyldiacetoxysilane. Eur Polym J 1977;13(7):623-4.

Bausch JR, de Lange C, Davidson CL. The influence of temperature on some physical properties of dental composites. J Oral Rehabil 1981;8(4):309-17.

Billmeyer FW. Textbook of polymer sciences. 3^a ed. New York: Wiley-Interscience; 1984.

¹ De acordo com Estilo Vancouver. Abreviatura de periódicos segundo base de dados MEDLINE.

Bortolotto T, Krejci I. The effect of temperature on hardness of a light-curing composite. J Dent Res 2003;82(Special Issue A):Abstr. No. 119.

Bowen RL. Dental filling material comprising vinyl-silane treated fused silica and a binder consisting of the reaction product of bisfenol and glycidyl methacrylate. US patent 3066112. 1962 nov.

Bowen RL. Properties of a silica-reinforced polymer for dental restorations. J Am Dent Assoc 1963;66:57-64.

Carmichael AJ, Gibson JJ, Walls AW. Allergic contact dermatitis to bisphenol-a-glycidyl dimethacrylate (bis-gma) dental resin associated with sensitivity to epoxy resin. Br Dent J 1997;183(8):297-8.

Cook WD. Thermal aspects of the kinetics of dimethacrylate photopolymerization. Polymer 1992;33(10):2152-61.

Cook WD. Photopolymerization kinetics of oligo(ethylene oxide) and oligo(methylene) oxide dimethacrylates. J Polym Sci, Polym Chem 1993;31:1053-67.

Cook WD, Beech DR, Tyas MJ. Resin-based restorative materials-a review. Aust Dent J 1984;29(5):291-5.

Cook WD, Simon GP, Burchill PJ, Lau M, Fitch TJ. Curing kinetics and thermal properties of vinyl ester resins. J Appl Polym Sci 1997;64(4):769-81.

Cook WD, Standish PM, Thomasz F. Cure of resin based restorative materials. li. White light photopolymerized resins. A photocured composite resin with an apparent infinite depth of cure. Polymerization kinetics of resin-based restorative materials. Aust Dent J 1983;28(5):307-11.

Corrêa IC. Análise do grau de conversão de uma resina experimental fotopolimerizável: Um estudo espectrométrico em função de diferentes fotoiniciadores e fontes de luz [Tese de Doutorado]. São Paulo: Faculdade de Odontologia da USP; 2003.

de Gee AJ, Pallav P, Werner A, Davidson CL. Annealing as a mechanism of increasing wear resistance of composites. Dent Mater 1990;6(4):266-70.

Deb S, Sehmi H. A comparative study of the properties of dental resin composites polymerized with plasma and halogen light. *Dent Mater* 2003;19(6):517-22.

Elliott JE, Lovell LG, Bowman CN. Primary cyclization in the polymerization of bis-gma and tegdma: A modeling approach to understanding the cure of dental resins. *Dent Mater* 2001;17(3):221-9.

Erickson R. Calset - second look. *Dental Update* 2003;7:12-3.

Ferracane JL. Correlation between hardness and degree of conversion during the setting reaction of unfilled dental restorative resins. *Dent Mater* 1985;1(1):11-4.

Ferracane JL, Greener EH. Fourier transform infrared analysis of degree of polymerization in unfilled resins--methods comparison. *J Dent Res* 1984;63(8):1093-5.

Ferracane JL, Greener EH. The effect of resin formulation on the degree of conversion and mechanical properties of dental restorative resins. *J Biomed Mater Res* 1986;20(1):121-31.

Ferracane JL, Mitchem JC, Condon JR, Todd R. Wear and marginal breakdown of composites with various degrees of cure. *J Dent Res* 1997;76(8):1508-16.

Ferracane JL, Moser JB, Greener EH. Ultraviolet light-induced yellowing of dental restorative resins. *J Prosthet Dent* 1985;54(4):483-7.

Fonseca MRM. *Completamente química: Química orgânica*. São Paulo: FTD; 2001.

Friedman J. Heating assembly for preheating dental materials. US patent 6236020. 2001.

Friedman J. Thermally assisted polymerization of composite resins. *Contemporary esthetics and restorative practice* 2003;7(2):46.

Hansel C, Leyhausen G, Mai UE, Geurtsen W. Effects of various resin composite (co)monomers and extracts on two caries-associated micro-organisms in vitro. *J Dent Res* 1998;77(1):60-7.

Holmes RG, Blalock JS, Rueggeberg FA. Composite film thickness at various temperatures. *J Dent Res* 2004;83(Special Issue A):Abstr. No. 3265.

Hussey DL, Biagioni PA, Lamey PJ. Thermographic measurement of temperature change during resin composite polymerization in vivo. *J Dent* 1995;23(5):267-71.

Knezevic A, Tarle Z, Meniga A, Sutalo J, Pichler G. Influence of light intensity from different curing units upon composite temperature rise. *J Oral Rehabil* 2005;32(5):362-7.

Lauer HC, Kraft E, Rothlauf W, Zwingers T. Effects of the temperature of cooling water during high-speed and ultrahigh-speed tooth preparation. *J Prosthet Dent* 1990;63(4):407-14.

Lecamp L, Youssef B, Bunel C, Lebaudy P. Photoinitiated polymerization of a dimethacrylate oligomer: 1. Influence of photoinitiator concentration, temperature and light intensity. *Polymer* 1997;38(25):6089-96.

Lieu C, Nguyen TM, Payant L. In vitro comparison of peak polymerization temperatures of 5 provisional restoration resins. *J Can Dent Assoc* 2001;67(1):36-9.

Littlejohn L, Greer SC, Puckett AD, Fitchie J. Curing efficiency of a direct composite at different temperatures. *J Dent Res* 2003;82(Spec Iss A):Abstr. No. 0944.

Lovell LG, Berchtold KA, Elliott JE, Lu H, Bowman CN. Understanding the kinetics and network formation of dimethacrylate dental resins. *Polym Adv Technol* 2001a;12(6):335-45.

Lovell LG, Lu H, Elliott JE, Stansbury JW, Bowman CN. The effect of cure rate on the mechanical properties of dental resins. *Dent Mater* 2001b;17(6):504-11.

Lovell LG, Newman SM, Bowman CN. The effects of light intensity, temperature, and comonomer composition on the polymerization behavior of dimethacrylate dental resins. *J Dent Res* 1999;78(8):1469-76.

Lovell LG, Newman SM, Donaldson MM, Bowman CN, Elliott JE. The effect of light intensity on double bond conversion and flexural strength of a model, unfilled dental resin. Primary cyclization in the polymerization of bis-gma and tegdma: a modeling approach to understanding the cure of dental resins. *Dent Mater* 2003;19(6):458-65.

Mackert JR, Jr., Wahl MJ. Are there acceptable alternatives to amalgam? J Calif Dent Assoc 2004;32(7):601-10.

Maffezzoli A, Della Pietra A, Rengo S, Nicolais L, Valletta G. Photopolymerization of dental composite matrices. Biomaterials 1994;15(15):1221-8.

Moore RJ, Watts JT, Hood JA, Burritt DJ. Intra-oral temperature variation over 24 hours. Eur J Orthod 1999;21(3):249-61.

Musanje L, Darvell BW. Polymerization of resin composite restorative materials: Exposure reciprocity. Dent Mater 2003;19(6):531-41.

Nie J, Lindén LÅ, Rabek JF, Ekstrand J. Photocuring of mono- and di-functional (meth)acrylates with tris [2-(acryloyloxy)ethyl]isocyanurate. European Polymer Journal 1999;35(8):1491-500.

Nie J, Lindén LÅ, Rabek JF, Fouassier JP, Morlet-Savary F, Scigalski F, et al. A reappraisal of the photopolymerization kinetics of triethyleneglycol dimethacrylate initiated by camphorquinone-n,n-dimethyl-p-toluidine for dental purposes. Acta Polymer 1998;49(4):145-61.

Nomoto R, McCabe JF, Hirano S. Comparison of halogen, plasma and led curing units. Oper Dent 2004;29(3):287-94.

Odian G. Principles of polymerization. New York: McGraw Hill; 1982.

Omega-Engineering. The temperature handbook. In. Stamford: Omega Engineering; 1992. p. z13-z8.

Øysæd H, Ruyter IE, Sjøvik Kleven IJ. Release of formaldehyde from dental composites. J Dent Res 1988;67(10):1289-94.

Ozturk B, Usumez A, Ozturk AN, Ozer F. In vitro assessment of temperature change in the pulp chamber during cavity preparation. J Prosthet Dent 2004;91(5):436-40.

Peutzfeldt A. Resin composites in dentistry: The monomer systems. Eur J Oral Sci 1997;105(2):97-116.

Peutzfeldt A, Asmussen E. Investigations on polymer structure of dental resinous materials. *Trans Acad Dent Mater* 2004;18:81-104.

Reichl FX, Durner J, Hickel R, Spahl W, Kehe K, Walther U, et al. Uptake, clearance and metabolism of tegdma in guinea pigs. *Dent Mater* 2002;18(8):581-9.

Rueggeberg FA, Caughman WF, Chan DC. Novel approach to measure composite conversion kinetics during exposure with stepped or continuous light-curing. *J Esthet Dent* 1999;11(4):197-205.

Rueggeberg FA, Caughman WF, Curtis JW, Jr., Davis HC. Factors affecting cure at depths within light-activated resin composites. *Am J Dent* 1993;6(2):91-5.

Rueggeberg FA, Craig RG. Correlation of parameters used to estimate monomer conversion in a light-cured composite. *J Dent Res* 1988;67(6):932-7.

Rueggeberg FA, Ergle JW, Mettenburg DJ. Polymerization depths of contemporary light-curing units using microhardness. *J Esthet Dent* 2000;12(6):340-9.

Rueggeberg FA, Hashinger DT, Fairhurst CW. Calibration of ftir conversion analysis of contemporary dental resin composites. *Dent Mater* 1990;6(4):241-9.

Ruyter IE, Svendsen SA. Remaining methacrylate groups in composite restorative materials. *Acta Odontol Scand* 1978;36(2):75-82.

Sakaguchi RL, Berge HX. Reduced light energy density decreases post-gel contraction while maintaining degree of conversion in composites. *J Dent* 1998;26(8):695-700.

Sakaguchi RL, Douglas WH, Peters MC. Curing light performance and polymerization of composite restorative materials. *J Dent* 1992;20(3):183-8.

Scherzer T, Decker U. The effect of temperature on the kinetics of diacrylate photopolymerizations studied by real-time ftir spectroscopy. *Polymer* 2000;41(21):7681-90.

Scott TF, Cook WD, Forsythe JS. Photo-dsc cure kinetics of vinyl ester resins. I. Influence of temperature. *Polymer* 2002;43:5839-45.

Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G. Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials* 2002;23(8):1819-29.

Stansbury JW, Dickens SH. Network formation and compositional drift during photo-initiated copolymerization of dimethacrylate monomers. *Polymer* 2001;42(15):6363-9.

Stevens MP. *Polymer chemistry: An introduction*. 3rd ed. New York: Oxford University Press; 1999.

St-Georges AJ, Swift EJ, Thompson JY, Heymann HO. Irradiance effects on the mechanical properties of universal hybrid and flowable hybrid resin composites. *Dent Mater* 2003;19(5):406-13.

Suh BI. Controlling and understanding the polymerization shrinkage-induced stresses in light-cured composites. *Compend Contin Educ Dent Suppl* 1999(25):S34-41.

Tanimura Y, Yamashita K, Anfinrud PA. Femtochemistry. *Proc Natl Acad Sci U S A* 1999;96(16):8823-4.

Trujillo M, Newman SM, Stansbury JW. Use of near-ir to monitor the influence of external heating on dental composite photopolymerization. *Dent Mater* 2004;20(8):766-77.

Trujillo M, Stansbury JW. Thermal effects on composite photopolymerization monitored by real-time nir. *J Dent Res* 2003;82(Spec Iss A):Abstr. No. 0819.

Trushkowsky RD, Burgess GO. Class two composite resin restorations leakage using three insertion methods. *J Dent Res* 2004;83(Spec Iss A):Abstr. No.0655.

Uno S, Asmussen E. Marginal adaptation of a restorative resin polymerized at reduced rate. *Scand J Dent Res* 1991;99(5):440-4.

Versluis A, Tantbirojn D, Douglas WH. Do dental composites always shrink toward the light? *J Dent Res* 1998;77(6):1435-45.

Wagner WC, Neme AL, Mutch N, Coleman T. Effect of preheating on hardness of two resin composite materials. *J Dent Res* 2004;83(Spec Iss A):Abstr. No. 3271.

Watts DC. Kinetic mechanism of visible-light-cured resins and resin-composites. *Trans Acad Dent Mater* 1992;5:80-112.

Watts DC. Reaction kinetics and mechanics in photo-polymerised networks. *Dent Mater* 2005;21(1):27-35.

Weber J, Rumel A, Netto NG. Measurement of thickness of remaining dentin after cavity preparation. Radiographic and direct methods. *Rev Assoc Paul Cir Dent* 1980;34(6):452-61.

Yap AU. Controlled light polymerization: Does it work? *Pract Proced Aesthet Dent* 2004;16(7):490-4.

Youngson CC, Barclay CW. A pilot study of intraoral temperature changes. *Clin Oral Investig* 2000;4(3):183-9.

Zach L, Cohen G. Pulp response to externally applied heat. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol* 1965;19:515-30.

APÊNDICE A – Termo de Consentimento Esclarecido para Pesquisa Clínica



School of Dentistry
Department of Oral Rehabilitation

Subject's Name _____

HPI # 04-02-274 _____

Page 1 of 5

Informed Consent Document

In vivo temperature change in pre-heated composite restorative material

Principal Investigator: William D. Browning, DDS, MS

Sub-Investigators:

FA Rueggeberg, DDS, MS

M Daronch, DDS

I am one of at least 15 people being invited to join a research project. The purpose of this project is to investigate the effectiveness of a tooth-colored dental filling material that has been warmed to either 130⁰F or 140⁰ F. There is evidence that warming the filling material improves its strength. But it is not clear if the material stays warm long enough to make a difference. It is the aim of this study to determine how long the material stays warm.

The temperature of this material is less than that of a cup of coffee. While coffee is well tolerated by the teeth, the length of time the coffee comes into close contact with the teeth is unclear. It is well known that during the process of shaping the tooth and of curing the tooth-colored filling materials with a bright light, the tooth is exposed to increased heat. Research indicates these procedures are well tolerated. The technique being investigated in this study has been used in dental practices for the past two years. Only the temperature readings are experimental in nature. The dental procedures performed are those commonly used in dental practices. Accordingly, the use of this technique is considered to present no more risk than the techniques for placing tooth-colored fillings commonly in use in dental practices in the United States.

I am being asked to participate because I have a tooth that needs a filling that would be appropriate for this study. If I qualify and decide to participate, my involvement in the study would consist of one appointment that would last for several hours. At that appointment my tooth would be numbed and the preparation for the needed filling would be completed. Before the final filling is placed two small sensors would be temporarily attached to my tooth, and the warmed filling material would be placed. The temperature of the filling material will then be monitored continuously for two minutes, and the sensors removed.

Version; 03-29-04

Dental Materials (706) 721-3354 Fixed Prosthodontics (706) 721-2881
Operative Dentistry (706) 721-2881 Removable Prosthodontics (706) 721-2554

Augusta, Georgia 30912-1260 FAX (706) 721-8349
An Affirmative Action/Equal Opportunity Educational Institution

Initials _____

Informed Consent Document

In vivo temperature change in pre-heated composite restorative material.

Page 2 of 5

The process will be repeated using both temperature settings. It may also be necessary to repeat the process if the measurements devices fail to record properly. Once all temperature information has been collected, the cavity preparation will be finalized, and the tooth will be restored using conventional methods with room temperature composite.

I understand that if my tooth is overly sensitive or remains sensitive for a prolonged period the tooth-colored filling placed as part of the study will be replaced with a silver (amalgam) filling at no charge to me. I understand that, other than this, I will be financially responsible for any other treatment that may be required.

I understand that, as far as the temperature readings are concerned there are no direct benefits to me. There are possible benefits to others if it is determined that warming the filling material before placement leads to a better restoration. The direct benefit to me from participating in this study will be the correction of a cavity or faulty filling and a tooth that looks more natural. While there will not be a charge for the fillings placed for this study, no payments will be made to compensate me for my time or for expenses incurred getting to appointments.

I understand that only the investigator, research team, authorized officials from state and federal governments and authorized representatives of the Medical College of Georgia will have access to confidential data which would identify me, unless specifically required to be disclosed by state or federal law. I will not be identified in any reports or publications resulting from the study. I understand that photographs of my tooth will be taken, but it will not be possible to identify from these photographs.

The results of this study will be made known to other dentists and scientists through oral presentations and written scientific papers. I will not be identified personally in any way.

I will be informed if the study provides any new information that might affect my decision to participate, so that I may decide whether to continue the study. My doctor may ask me to stop participation in the study for scientific reasons or for my safety.

My participation is voluntary. I may revoke my consent and withdraw from the study now or at any time in the future without penalty or loss of care or other benefits to which I may otherwise be entitled.

I understand that, if I have any further questions or concerns about this study or if I need emergency care during normal operating hours for the MCG, School of Dentistry I may call Dr. William Browning at (706) 721-0868 or 721-2881. In case of an emergency during non-working hours I may call the MCG emergency room at (706) 721-4951. Further, I understand that if I have any questions about the rights of research subjects, I may call Dr. George Schuster at (706) 721-2991.

Informed Consent Document

In vivo temperature change in pre-heated composite restorative material.

Page 3 of 5

"Privacy Notice"

"The researchers are asking for my written authorization before using my health information or sharing it with others in order to conduct the research as described. However, under certain circumstances, the researchers may use and disclose my health information without my written authorization if they obtain approval through a special process to ensure that research without my written authorization poses minimal risk to my privacy. Under no circumstances, however, would the researchers allow others to use my name or identity publicly."

"The researchers may also disclose my health information without my written authorization to people who are planning a future research project, so long as any information identifying me does not leave our facility."

"Information about people who have died may be shared with researchers using the information of deceased persons, as long as the researchers agree not to remove from our facility any information that identifies these individuals."

"Authorization to Use and Disclose Health Information:"

I agree to permit the researchers to use and disclose protected health information (PHI) that identifies me for the purposes described below. I also agree to permit my doctors and other health care providers to disclose PHI to these researchers for the purposes described below. The researchers include the names listed on the first page of this document. I may reach any of the researchers at 1120 15th Street, Room AD2517, Augusta, GA 30912-1260.

1. The protected health information that may be used and disclosed includes:
 - All information collected during the research described in this informed consent document;
 - All protected health information in my medical records that is related to the research, described earlier in this informed consent document;
 - All protected health information described above and collected and maintained by

Informed Consent Document

In vivo temperature change in pre-heated composite restorative material.

Page 4 of 5

3. Once the information that identifies me has been removed, the information that remains is no longer subject to this Authorization. The remaining information may be used and disclosed by the researchers as permitted by law, including for other research purposes.
4. The researchers agree to protect my health information by using and disclosing it as permitted by you in this Authorization. Furthermore, no publication about the research will reveal my identity without my express written permission. These limitations continue even if I revoke (take back) this Authorization.
5. Once my protected health information has been disclosed to the researchers, the federal privacy rules in the Health Insurance Portability and Accountability Act of 1996 ("HIPAA") may no longer protect it from further disclosure. However, other confidentiality protections under federal and state law will still apply.
6. Please note that:
 - I do not have to sign this Authorization and informed consent document, but if I do not, I will not be allowed to participate in the research.
 - I may change my mind and revoke this Authorization at any time.

To revoke this Authorization, I must write to the principal investigator, William D. Browning, 1120 15th Street, Room AD2509, Augusta, GA 30912-1260. However, if I revoke this Authorization, I may no longer be allowed to participate in this research. Furthermore, even if I revoke this Authorization, the researchers may still use and disclose health information they already have obtained as necessary to maintain the reliability of the research.

My protected health information is being collected and maintained as part of a database or data repository and, therefore, this Authorization will expire at the end of the research study. I realize I may not have access to PHI related to the study until the study is over unless I revoke (take back) my Authorization before the research study ends."

I understand the Medical College of Georgia assumes no obligation to pay any money or provide free medical care in case this project results in any harm to me.

ANEXO A – Parecer do comitê de ética em pesquisa

Human Assurance Committee (HAC)
Institutional Review Board (IRB)



March 25, 2004

Frederick Rueggeberg, DDS
AD 3265A Oral Rehabilitation

Protocol Title: 1. In Vitro Intrapulpal Temperature Measurement; 2. Simulated In Vivo Temperature Rise Using the SmartLite II Prototype (terminated 6/30/03); 3. Initial Examination of SLED 4 Prototype (terminated 6/30/03); 4. Simulated In Vivo Temperature - New SmartLite II Prototype (terminated 6/30/03); 5. Simulated In Vivo Temperature Rise - QHL-75 Light; 6. Curing Effectiveness and In-Vitro Intrapulpal Temperature Rise of New Caulk LED Prototype; 7. Analysis of the FreeLight 2 LED Curing Light; 8. Effect of Pre-heating Composite on In-vitro Intrapulpal Temperature

HAC File Number: 02-10-104

Approval Date: 03/24/2004

Dear Dr. Rueggeberg:

The Human Assurance Committee reviewed and approved the request for an amendment to the referenced study. The amendment comprises the following:

Title add "Effect of Pre-heating Composite on In-vitro Intrapulpal Temperature".

This is in accordance with the Department of Health and Human Services (DHHS) policy and the institutional assurance on file with the DHHS.

Sincerely,

George S. Schuster, D.D.S., Ph.D.
Chairman, Human Assurance Committee
CJ-2103

C: HAC file, chron

ANEXO B – Parecer do comitê de ética em pesquisa



Human Assurance Committee (HAC)
Institutional Review Board (IRB)

William D Browning, DDS, MS
AD-2509 Oral Rehabilitation

March 29, 2005

HAC File Number: 04-02-274

RE: In Vivo Temperature Change in Pre-Heated Composite Restorative Material

Continuation Report to Committee Date	March 28, 2005
Continuation Approval Effective Date:	April 06, 2005
Continuation Approval Expiration Dat	April 05, 2006

Dear Dr. Browning:

The recently submitted HAC Form 107, "Clinical Study Status Report", indicates this study is still active. Accordingly, the Human Assurance Committee approved via expedited review, continuation of the study through the expiration date noted above in accordance with the Department of Health and Human Services (DHHS) policy and the institutional assurance on file with the DHHS. If there are any modifications to the project before the date of the next continuing review, please submit an HAC Form 100 with supporting documentation requesting approval for an amendment to the study. The HAC must approve the amendment before any modifications can be implemented, unless the amendment reduces the risk to the subject. It is the responsibility of the Principal Investigator (PI) to submit a completed HAC Form 107, Clinical Study Status Report, by the appropriate date if plans are to continue the study beyond the period of approval. If you are uncertain about the submission date, contact the HAC office at 706-721-3110 or 706-721-1482. If the study is completed prior to the expiration date, please submit a completed HAC Form 111 with supporting documentation to terminate the project.

Research investigators are responsible for obtaining informed consent and for insuring that no human subject will be involved in the research prior to the obtaining of the consent. Ensure that each person signing the written informed consent document (ICD) is given a copy of the ICD. The ICD must be the one reviewed and approved by the HAC; the approval and expiration dates of the HAC's review of this project are stamped on each page of the ICD. Copy and use this stamped ICD for the coming year. Maintain a single copy of previously approved ICD in your regulatory binder and discard any unsigned, out of date ICD. Keep the signed ICD in a secure location for a period of three years after the final IRB approval period or as mandated by the sponsor, if applicable.

Sincerely,

George S. Schuster, D.D.S., Ph.D.
Chairman, Human Assurance Committee
CJ-2103

C: HAC file, chron