

**Universidade do Vale do Paraíba
Instituto de Pesquisa & Desenvolvimento**

FELIPE GOMES BENÍCIO

**Observação temporal de fotopolimerização da resina composta mediante uso
da Espectroscopia Raman Dispersiva (ERD)**

São José dos Campos, SP.

2006

FELIPE GOMES BENÍCIO

Observação temporal de fotopolimerização da resina composta mediante uso a Espectroscopia Raman Dispersiva (ERD)

Dissertação apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Biomédica, como complementação dos créditos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia Biomédica.

Orientador: Prof.Dr. Marcos Tadeu Tavares Pacheco.

Co-orientador: Prof^a.Dr.^a Máira Regina Rodrigues Magini.

São José dos Campos, SP.

2006

B415o

Benício, Felipe Gomes.
Observação temporal de fotopolimerização da resina
composta mediante uso da Espectroscopia Raman
Dispersiva (ERD)
./ Felipe Gomes Benício. São José dos Campos: Univap,
2006.

1 Disco laser. Color.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Biomédica do Instituto de Pesquisa e
Desenvolvimento da Universidade do Vale do Paraíba,
2006.

1. Resinas compostas 2. Espectroscopia Raman 3.
Espectroscopia de Luz Próxima ao Infravermelho 4.
Odontologia I. Pacheco, Marcos Tadeu Tavares, Orient.
II. Título

CDU: 543.42

Autorizo, exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta
dissertação, por processo fotocopiadores ou transmissão eletrônica, desde que citada a fonte.

Assinatura do aluno:



Data: 08/12/06

**“OBSERVAÇÃO TEMPORAL DE FOTOPOLIMERIZAÇÃO DA RESINA COMPOSTA
MEDIANTE USO DA ESPECTROSCOPIA RAMAN DISPERSIVA (ERD)”**

Felipe Gomes Benício

Banca Examinadora:

Prof.^ª. Dra. **MAIRA REGINA RODRIGUES MAGINI** (UNIVAP)



Prof. Dr. **MARCOS TADEU TAVARES PACHECO** (UNIVAP)

Prof. Dr. **SÉRGIO EDUARDO DE PAIVA GONÇALVES** (UNESP)




Prof. Dr. Marcos Tadeu Tavares Pacheco

Diretor do IP&D – UniVap

Dedico esta dissertação à minha mãe, **Cidália Gomes**, pela sua luta de vida, que foi vitoriosa, e é um exemplo para seus filhos e a todas as pessoas que lutam por seus ideais.

Agradecimentos

À minha mãe, Prof.^a Cidália Gomes, que tem minha eterna gratidão e respeito por toda a sua luta, sua garra e apoio que permitiram que eu chegasse até aqui.

Ao meu orientador e professor, Prof. Dr. Marcos Tadeu Tavares Pacheco, por acreditar, ter paciência e explorar o que de melhor existe em seus alunos. Pelo apoio incondicional e auxílio constante em meio a tantos compromissos. Pela maturidade e experiência científicas com que me orientou na elaboração desta dissertação. Sem dúvida, é um exemplo de dedicação e competência a ser seguido na vida acadêmica.

À Prof.^a Dr.^a Máira Regina Rodrigues Magini, pela atenção e orientação, apoiadas em seu vasto conhecimento. Agradeço pela colaboração, dinâmica e didática, que estimulam o aluno. Agradeço pela seriedade e disciplina com que direcionou esta dissertação

Ao diretor da Faculdade de Ciências da Saúde, Prof. Dr. Renato Amaro Zângaro, pela paciência e excelente didática com que me orientou durante o curso de mestrado e em todas as atividades de estágio que realizei na FCS.

À Prof.^a Dr.^a Priscila Christiane Suzy Liporoni, pelas incentivadoras aulas no curso de graduação na Faculdade de Odontologia e pelo incentivo à pesquisa durante toda a graduação.

Ao Prof. Dr. Egberto Munin, que foi muito importante para a realização do meu curso de mestrado, por sempre estar presente e ajudar no que foi preciso. Por abrir as portas de seu laboratório fornecendo equipamentos e materiais. E que, ao longo dessa convivência, se transformou num ícone e exemplo de conduta e profissionalismo a ser seguido.

Aos professores Landulfo Silveira Júnior, Johnny Vilcarrromero Lopes, Carlos José de Lima e Marcos Gesuald, pela atenção e pronta ajuda. Por se transformarem numa equipe multidisciplinar que resultou na soma de conhecimentos que muito colaborou na minha formação.

Ao meu amigo, colega de profissão e de trabalho, Dr. Ridiger Macedo Arauz, pela amizade, apoio e incentivo desde o início do curso de graduação até a presente data.

Ao meu amigo e mestre Anderson Eduardo Guimarães, pela incansável e inesgotável ajuda durante todo o meu curso de mestrado.

Ao Cenas, Centro de Atendimento Social, representado pela Prof.^a Maria Helena Rios Ribeiro e pelo Prof. Ahed Said Amin, que me apoiaram durante todo o curso e permitiram que eu fizesse parte de um projeto social incrível e gratificante, que contribuiu para a minha formação, amadurecimento profissional e acadêmico.

A todos os funcionários do IP&D, que criam com sua competência o local ideal para se pesquisar e realizar experimentos.

À Universidade do Vale do Paraíba, por ser parte importante da minha vida e da minha formação, dispondo de uma base didática sólida. Instituição na qual cursei 03 anos de colegial, 05 anos de faculdade e 02 anos de pós-graduação.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram nesta dissertação e não fazem parte somente de um projeto de pesquisa, mas também de uma história de vida.

Muito Obrigado!

Observação temporal de fotopolimerização da resina composta mediante uso a Espectroscopia Raman Dispersiva (ERD)

RESUMO

Este trabalho destaca a implantação de um sistema que permitiu avaliar a reação de fotopolimerização da resina composta odontológica fotopolimerizada por um LED em função do tempo. A análise do experimento foi feita de forma não invasiva por meio da espectroscopia Raman Dispersiva, que permitiu fazer o acompanhamento temporal de fotopolimerização. Foi utilizado um sistema de bloqueio com um filtro RG 715 para que a radiação EM emitida pelo LED não interferisse na aquisição do sistema Raman Dispersivo. Um corpo-de-prova de resina composta odontológica foi inserido num porta-amostra e fotoativado por meio de um LED com comprimento de onda centrado em 450 nm e potência de 230m/W. O tempo de irradiação do LED, na amostra, foi de 84 segundos acumulados em 14 espectros Raman que foram adquiridos a cada 6 segundos. Uma macro foi desenvolvida a partir de um *software* externo e foi aplicada no *software* do sistema Raman para mecanizar o processo de aquisição de espectros. A execução dessa macro otimizou e padronizou o experimento enquanto o sistema Raman já fazia a coleta dos sinais, enviada para um microcomputador que gravava os dados em tempo real para posterior análise. Os resultados demonstraram que o grau de conversão máximo alcançado foi por volta de 50% e após o término do tempo recomendado pelo fabricante da resina composta o processo de fotopolimerização se apresentou constante e estável. A espectroscopia Raman Dispersiva permitiu analisar toda a dinâmica da reação de fotopolimerização da resina composta odontológica em função do tempo.

Palavras-Chave: Espectroscopia Raman, Resina, Laser, Fotopolimerização, Tempo Real.

Quantitative Comment of the photo-polymerized composed resin by DRS - Dispersive Raman Spectroscopy

ABSTRACT

A system was implanted that allowed to evaluate the reaction of the photo-polymerization of the odontologic photo-polymerized composed resin by LED in function of the time. The analysis of the experiment was made by not invasive form by means of the Dispersive Raman spectroscopy that allowed following all the photo-polymerization process. A system of blockade with a filter RG 715 was used so that the radiation IN emitted by the LED did not saturate the Dispersive Raman system. An odontologic composed resin body-of-test was inserted in a door-sample and photo-activated by means of a LED with wave length centered in 450 nm and power of 230m/W. The time of irradiation of the LED in the sample was of 84 seconds divided in 14 Raman specters that had been acquired each 6 seconds. A macro was developed from external software and was applied in the software of the Raman system to mechanize the process of acquisition of specters. The execution of this macro optimized and standardized the experiment while the Raman system already made the collection of the signals, sent to a microcomputer that recorded the data in real time for posterior analysis. The results had demonstrated that the maximum degree of reached conversion was around 50% and after the ending of the time recommended by the manufacturer of the composed resin the photo-polymerization process it was presented constant and steady. The Dispersive Raman spectroscopy allowed to analyze all the dynamics of the of photo-polymerization reaction of the odontologic composed resin in function of the time.

Key-words: Raman Spectroscopy, Resin, Laser, photo-polymerization, Real time.

Lista de figuras

Figura 1.1: resinas utilizadas como base das resinas compostas.....	09
Figura 1.2: kit comercial contendo resinas Odontológicas.....	11
Figura 2.1: canforoquinona interage com a amina.....	15
Figura 4.1: trajetória de um feixe de luz.....	28
Figura 6.1: sistema Raman na bancada óptica.....	31
Figura 6.2: laser de Argônio bombeando um Laser de Ti:Safira.....	32
Figura 6.3: diagrama esquemático do sistema Raman utilizado no experimento...	33
Figura 6.4: curva de absorção do LED utilizado no experimento.....	35
Figura 6.5: LED posicionado próximo ao porta-amostras.....	36
Figura 6.6: filtro RG-715 utilizado para bloquear a luz emitida pelo LED.....	37
Figura 6.7: curva de transmissão do filtro RG-715.....	37

Figura 6.8: filtro Nocht sobre a bancada óptica.....	38
Figura 6.9: filtro Notch posicionado na fenda de abertura do espectrógrafo.....	38
Figura 6.10: espectro Raman do Naftaleno retirado da literatura.....	39
Figura 6.11: espectro Raman do Naftaleno obtido no laboratório.....	40
Figura 7.1: espectro Raman da Resina composta não fotopolimerizada.....	41
Figura 7.2: espectro Raman da Resina composta fotopolimerizada 6 segundos.....	42
Figura 7.3: espectro Raman da Resina composta fotopolimerizada 24 segundos....	42
Figura 7.4: espectro Raman da Resina composta fotopolimerizada 36 segundos....	43
Figura 7.5: espectro Raman da Resina composta fotopolimerizada 42 segundos....	43
Figura 7.6: espectro Raman da resina fotopolimerizada em 6 segundos.....	44
Figura 7.7: variação temporal do pico Raman.....	44
Figura 7.8: deslocamento Raman a 1640cm^{-1} em relação ao tempo.....	45

Figura 7.9: Cinética da conversão da resina durante a fotopolimerização.....47

Tabela I: grau de conversão em função do tempo.....46

Lista de abreviaturas e símbolos

a : grau de conversão

ASCII: American Standard Code for Information Interchange.

Bis-GMA: bisfenol – diglicidil éter dimetacrilato.

CCD: charge coupled device

cm⁻¹: unidade do deslocamento Raman.

C=C: dupla ligação química Carbono-Carbono.

C=O: dupla ligação química Carbono-Oxigênio.

LASER: amplificação da luz por emissão estimulada de radiação.

mm: milímetro (s).

MMA: metacrilato de Metila

mm: micrometros

mW: miliwatts.

mW/cm²: miliwatts por centímetro quadrado.

nm: nanometro(s) (10^{-9} metros).

EM: eletromagnética.

TEGDMA: trietileno glicol dimetacrilato.

Ti: Safira: titânio -Safira.

u.a.: unidade arbitrária.

UDMA: uretano dimetacrilato.

W: watt (s).

°C: graus celsius.

SUMÁRIO

1 Introdução	01
2 Revisão de literatura	07
2.1 Histórico da Resina.....	07
2.2 A reação de polimerização.....	13
2.2.1 O processo químico de polimerização da resina composta.....	13
2.2.2 O processo de fotopolimerização da resina composta.....	13
2.3. A contração de polimerização.....	15
2.4 O grau de conversão.....	16
2.5 O fator C.....	17
2.6 A reação de polimerização.....	17
3 Fontes de ativação do processo de fotopolimerização	20
4 Tentativas para se obter uma medida do comportamento temporal da reação de fotopolimerização	24
4.1 A espectroscopia Raman.....	26
4.2 Espalhamento Raman.....	28
5 Objetivos	30
6 Material e métodos	31
6.1 Sistema Raman.....	31
6.2 Sistema de repetição	34
6.3 Preparação da amostra.....	34
6.4 Polimerização da amostra.....	35
6.5 Coleta de sinais.....	36

6.6 Tratamento dos dados obtidos.....	38
7 Resultados	41
7.1 Análise dos espectros obtidos.....	41
8 Discussão	47
9 Conclusões	52
10 Sugestões para estudos futuros	53
Referências bibliográficas	54
Anexo A	59

1 Introdução

A resina composta fotopolimerizável revolucionou a prática da odontologia restauradora. Esse material domina o mercado de materiais restauradores estéticos diretos e, ao longo dos anos, vem apresentando melhorias nas propriedades mecânicas, grande variedade de cores e alteração na sua composição, permitindo a reprodução satisfatória das características ópticas do esmalte e da dentina.

A preocupação da Odontologia com a satisfação estética e funcional é constatada pelo atual avanço tecnológico, que procura acompanhar as exigências do mercado uma vez que seu público alvo solicita, cada vez mais, trabalhos clínicos em que a estética é um dos fatores mais relevantes.

As novas formulações de resinas compostas oferecem propriedades que as qualificam como substitutos de outros materiais odontológicos, como o amálgama em dentes posteriores. Entretanto, importantes propriedades inerentes às resinas compostas precisam ainda ser trabalhadas para minimizar alguns problemas, tais como: infiltração marginal, pouca resistência ao desgaste e à abrasão, contração de polimerização e deformação permanente, entre outros (BAYNE; THOMPSON; WIKERSON, 1991).

Antes do desenvolvimento das resinas fotopolimerizáveis os compósitos eram auto ou quimicamente polimerizáveis, apresentando-se na forma de duas pastas; uma com o peróxido de benzoíla, gerador de radicais livres, e outra com uma amina que, quando misturada ao peróxido, dava início ao processo de polimerização dos grupos de metacrilato para formar uma matriz de cadeias poliméricas cruzadas (O'BRIEN, 1981).

No entanto, desvantagens como a necessidade de mistura, falta de controle do tempo de polimerização, instabilidade de cor e porosidade da massa do material acarretavam manchamento prematuro superficial e redução das propriedades físicas (LEAN, 1989)

Na década de 70, com o surgimento das resinas compostas polimerizáveis por luz, bons resultados foram conseguidos, tais como o maior tempo de trabalho; a possibilidade de acomodação do material à cavidade para depois dar início à polimerização, devido a sua apresentação em pasta única; além de significativa melhora nas propriedades físicas e microscópicas (JOHNSON; BALES; POWELL, 1992).

A primeira resina polimerizável por luz lançada no mercado tinha o processo de polimerização iniciado por uma radiação ultravioleta, que emitia energia luminosa entre 320 e 365 nm. Foi uma revolução no mercado de materiais restauradores. Entretanto, desvantagens como os malefícios da radiação ultravioleta e a limitada profundidade de polimerização foram razões suficientes para sua total substituição pelos sistemas ativados pelo espectro azul de luz visível (NOORT, 1994).

Nas resinas compostas fotopolimerizáveis por luz visível, o processo de polimerização inicia-se com a absorção de luz pela molécula do fotoiniciador. Esse fotoiniciador é uma diacetona, a canforoquinona. Ao absorver energia luminosa com determinados comprimentos de onda, a canforoquinona passa para um estado excitado (RODRIGUES; NEUMANN, 2003).

A combinação da canforoquinona com uma amina leva à formação de radicais livres dando início ao processo de polimerização. Daí em diante o processo continua de maneira semelhante ao sistema de duas pastas. A luz que interage com o fotoiniciador funciona como uma fonte de energia necessária para promover a excitação da molécula, bem como para a formação de ligações químicas entre monômeros resinosos durante o processo de polimerização.

Os principais fatores responsáveis pelo sucesso das restaurações estéticas realizadas em resina composta são: a emissão suficiente de intensidade de luz; o correto comprimento de onda emitido e o tempo adequado de exposição. A energia luminosa emitida pela fonte deve pertencer à faixa do espectro de luz (em nm) capaz de sensibilizar o fotoiniciador da resina composta; dessa

forma, a qualidade e o bom funcionamento do aparelho fotopolimerizador são diretamente responsáveis pelo polímero formado (PEARSON; LONGMAN, 1989).

A polimerização insuficiente da resina composta está entre as principais causas do insucesso clínico, caracterizado pelo comprometimento estético com maior tendência ao manchamento superficial e possibilidade de infiltração marginal, dada a incapacidade de polimerização das camadas mais profundas e grande quantidade de monômeros residuais (PEARSON; LONGMAN, 1989).

A polimerização deficiente está, também, associada à redução das propriedades físico-químicas da resina composta, podendo resultar em menor dureza superficial, resistência reduzida à compressão, e aumento da possibilidade de deslocamento da restauração, devido a menor retenção (PHILLIPS, 1991). Assim, o sucesso clínico de uma restauração está diretamente relacionado à qualidade do polímero formado pelo processo de polimerização.

A fonte de luz azul visível mais popular entre os profissionais da área odontológica é a convencional luz halógena de quartzo-tungstênio, que apresenta algumas desvantagens que limitam sua vida útil. Em consequência da alta temperatura em que as lâmpadas operam, ocorrem danos nos componentes do sistema que alteram a qualidade da luz emitida, o que afeta o grau de polimerização do material sem que o profissional possa perceber (JOHNSON; BALES; POWELL, 1992).

Novos modelos alternativos de aparelhos surgiram no mercado. Como exemplos podem ser citados as lâmpadas de arco de plasma e o laser de argônio, que são os de maior custo face à tecnologia envolvida (JOHNSON; BALES; POWELL, 1992; PHILLIPS, 1991).

Estudos científicos têm demonstrado que pequenos tempos de fotopolimerização proporcionam impacto negativo nas propriedades mecânicas do material e que a qualidade da

adaptação marginal de restaurações realizadas com resina composta, pode ser melhorada, com o emprego de baixas intensidades de luz (ODIAN, 1982).

Uma nova e promissora tecnologia que surgiu no mercado como opção para polimerizar materiais fotossensíveis, sem os inconvenientes dos aparelhos de luz halógena, é o LED (*light-emitting-diode*) que são fontes de luz no estado sólido, compostas pela combinação de diferentes semicondutores para emissão de luz azul. Trata-se de uma tecnologia marcadamente diferente de uma lâmpada halógena, com a grande vantagem de que a energia luminosa produzida, a partir do nitreto de gálio (InGan) , concentra-se em uma estreita faixa do espectro de luz visível, que coincide com espectro de absorção máxima da Canforoquinona (MILLS, 1995).

Os aparelhos tipo LED não possuem filtros, uma vez que comprimentos de onda desnecessários não são gerados, e, conseqüentemente, há mínima geração de calor. Ainda dentro das vantagens desse aparelho destacam-se a longa vida útil, sem significativa degradação do fluxo de luz com o passar do tempo, e a alta resistência aos atos de ligar e desligar durante o uso rotineiro (STAHL, 2000).

A literatura atual tem mostrado a efetividade dos aparelhos LED na polimerização das resinas compostas em testes de profundidade de polimerização, resistência à compressão e resistência flexural (SWIFT, 2001).

Todos os fatores incluídos nesse contexto são constantemente estudados e analisados, de modo que o profissional possa ter amplo conhecimento em relação à cinética da reação de polimerização da resina composta e, com isso, realizar um correto procedimento clínico em seu paciente.

Há um grande esforço científico, documentado em diversas publicações, no sentido de monitorar o processo de fotopolimerização da resina composta em tempo real. As dificuldades para realizar esse experimento são inúmeras, mas entre elas a mais relevante é que todo o

processo pode ocorrer em tempo muito curto, menos de um minuto. A retirada de amostras da resina durante o processo se torna inviável; por outro lado, os métodos ópticos encontram dificuldade pela interferência da radiação de fotopolimerização. De maneira geral, fatores como solubilidade do monômero, índice de refração e espectro de absorção podem auxiliar no monitoramento da reação de fotopolimerização de forma indireta.

O conhecimento da cinética da reação de polimerização é de extrema importância e um dos problemas enfrentados é a utilização de uma metodologia que permita estudar essa cinética em tempo real. Nesse sentido, várias técnicas vêm sendo utilizadas. Rodrigues; Neumann (2003) descreveram vários métodos de análise em tempo real da reação de polimerização, como a Dilatometria que utiliza a alteração de volume que ocorre durante a polimerização para avaliar a velocidade da reação de polimerização em tempo real.

A espectroscopia de infravermelho em tempo real (RTIR) também é outra técnica que permite monitorar a velocidade de desaparecimento da dupla ligação de um monômero vinílico em tempo real. Outro método empregado é a calorimetria, que permite analisar em tempo real a conversão do monômero em polímero por meio do calor desprendido, já que quase todos os processos de polimerização são exotérmicos. A técnica de Ressonância Paramagnética (EPR) é outro instrumento de monitoramento em tempo real, pois permite avaliar a quantidade de radicais livres presentes no processo de fotopolimerização durante e após a irradiação.

A espectroscopia Raman no infravermelho próximo também é uma poderosa ferramenta que pode ser empregada na análise da reação de polimerização da resina composta em tempo real, permitindo o monitoramento dinâmico da reação de fotopolimerização sem interferir no processo, além da análise em intervalos muito curtos de tempo.

Não foi encontrada, na literatura atual, nenhuma publicação científica que tenha observado a dinâmica da reação de fotopolimerização da resina composta durante toda sua evolução temporal de maneira não invasiva.

Face ao exposto, a presente pesquisa objetiva observar o grau de conversão da resina composta odontológica, fotopolimerizada por meio de um LED e analisada em função do tempo, por meio da espectroscopia Raman Dispersiva.

2 Revisão de Literatura

2.1 Histórico da Resina

Na década de 40 os cimentos de silicato eram utilizados para procedimentos restauradores em dentes anteriores. Na tentativa de substituir os cimentos de silicato surgiu, em meados dos anos 40, a resina acrílica. Essa resina proporcionava um resultado final mais estético, era mais resistente e sofria menos desgaste por ser menos solúvel no meio bucal. No entanto, segundo Mclean (1951), essa resina, formada por compostos resinosos de metacrilato de metila polimerizados por ativação química, apresentava problemas de adesão, um baixo grau de polimerização e ainda continuava gerando, mesmo em menor escala, resíduos de reagentes. Além disso, havia uma limitação nos procedimentos, devido à alta contração de polimerização e ao alto coeficiente de expansão térmica. As falhas de suas propriedades mecânicas se davam pela utilização de polímeros de metacrilato de metila. (XU, 1997; PHILLIPS, 1991).

Mesmo com todas as limitações para sua aplicação na área odontológica, a resina acrílica surgiu como promissora para substituir os materiais existentes e permitiu a execução de restaurações com aspecto estético superior ao dos materiais existente na época. (SOCKWELL, 1976).

Na década de 60 surgiu a resina composta, quando Bowen (1962) reforçou resinas epóxicas com partículas de carga. O termo *composta*, presente no nome da resina, denota que sua composição se dá pela combinação de dois ou mais materiais diferentes. Assim, se produz um composto com propriedades superiores ou intermediárias àquelas dos constituintes individuais. Essa resina tinha por base a formação de radicais livres por meios químicos. A adição de partículas de carga reduziu o volume dos componentes resinosos e amenizou a alta contração de

polimerização e o alto coeficiente de expansão térmica (PHILLIPS, 1991). Ainda na década de 50, a resina composta sofreu alterações na sua composição, pois problemas na união química entre as cargas e a matriz de resina ocasionavam defeitos microscópicos (JOHNSON, 1992).

Após várias modificações, Bowen (1962) apresentou o bisfenol Aglicidilmetacrilato (BIS-GMA), um monômero resinoso que apresentava uma combinação das vantagens das resinas epóxicas e dos acrilatos. O BIS-GMA é um dimetacrilato associado a um silano que reveste as partículas de carga que aderem quimicamente à resina composta. O BIS-GMA apresentou melhores resultados no campo da restauração de dentes anteriores, substituindo rapidamente e definitivamente os silicatos e as resinas acrílicas (PHILLIPS, 1991). O monômero (BIS-GMA) passou a compor a matriz resinosa que, associada às partículas de cargas inorgânicas dispersas e ao silano (um agente que promove a união entre a matriz e as partículas de carga inorgânica), produziu uma resina composta muito usada atualmente na odontologia como material restaurador por ser estética, ter um valor acessível e apresentar facilidade de manipulação, garantindo bons resultados clínicos (NOORT, 1994).

A matriz resinosa da resina é composta, além do dimetacrilato (Bis-GMA), pelo uretano dimetacrilato (UDMA). Esses oligômeros são líquidos viscosos com alto peso molecular nos quais são adicionados monômeros de baixo peso molecular, como o trietileno glicol dimetacrilato (TEGDMA), figura 1.1.

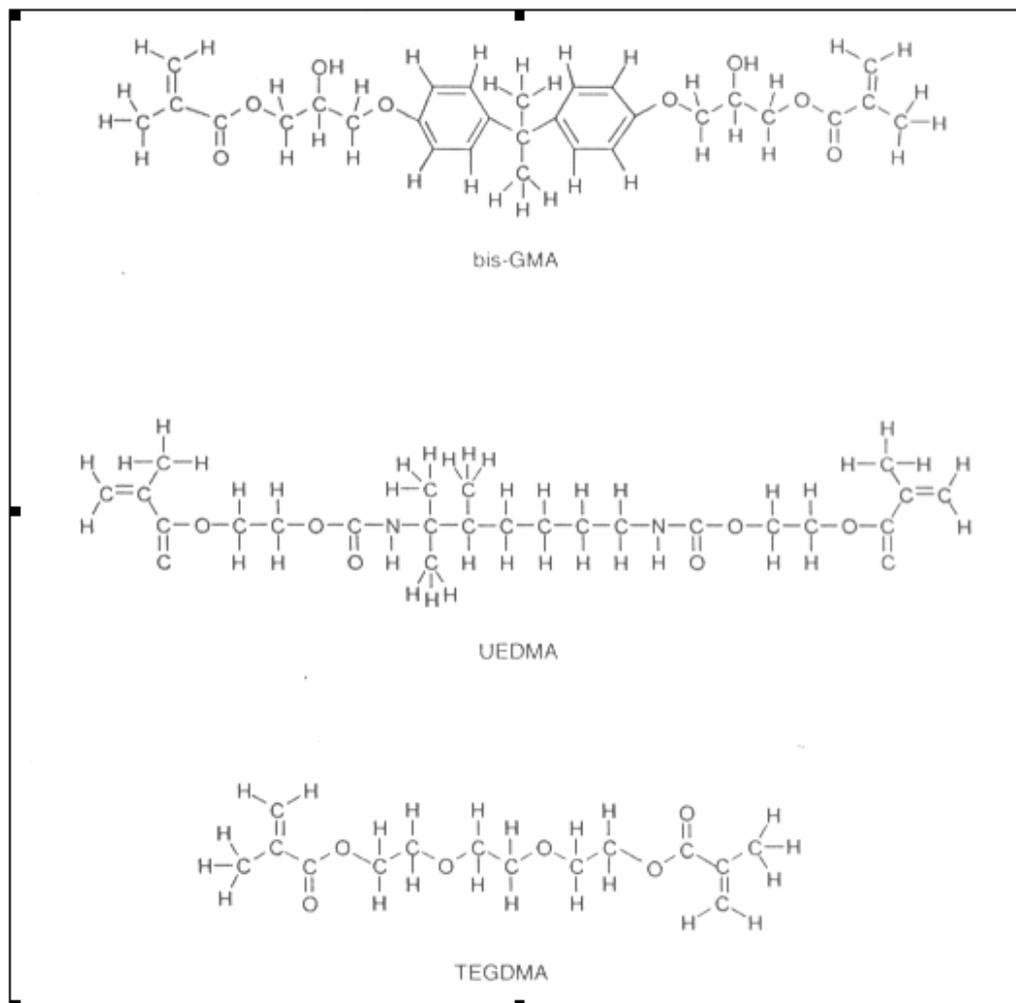


Figura 1.1: As Resinas Bis-GMA e UEDMA usadas como resinas básicas (matriz) e o TEGDMA que é utilizado como solvente reduzindo a viscosidade das resinas básicas (PHILLIPS, 1991).

O TEGDMA é incorporado à matriz da resina para alcançar uma viscosidade suficiente para a incorporação das partículas de carga inorgânica ou de preenchimento. Entretanto, a diluição do Bis-GMA ocasiona efeitos indesejáveis à resina, como o aumento da contração de polimerização. As partículas de carga reduzem a expansão térmica, a contração de polimerização e a absorção de água, elevando a dureza superficial (O'BRIEN, 1981). O silano é bifuncional,

constituído por componentes de silicone orgânico e contém grupos que reagem às partículas inorgânicas e à matriz resinosa, promovendo boa ligação entre elas (CRAIG, 2002).

As cargas inorgânicas são compostas de partículas de quartzo, silicato de lítio alumínio e bário, estrôncio, zinco ou vidros de ítrio. As partículas microfinas são constituídas de sílica coloidal e possuem diâmetro de 0,04 micrometros. As partículas finas são utilizadas na maioria dos compostos e possuem diâmetro médio de 0,5 a 3 micrometros. Elas são moídas, chegando a 0,1 micrometro, e agem como material de preenchimento diminuindo o volume da mistura resinosa. Dessa forma são amenizados os problemas clínicos, como a baixa resistência ao desgaste devido à ação mastigatória e infiltração marginal (CRAIG, 2002).

Na pasta da resina composta estão presentes iniciadores, inibidores e pigmentos. Os monômeros de metilmetacrilato e de dimetilmetacrilato são polimerizados por meio da reação de adição iniciada por radicais livres, gerados pela incidência de Radiação EM na região do visível. A radiação EM na região do azul está na região espectral de absorção de um elemento fotossensível (amina), que inicia o processo de fotopolimerização. A resina composta possui a diacetona que absorve a luz e na presença de uma amina inicia a reação de polimerização (RODRIGUES; NEUMANN, 2003; CRAIG, 2002).

Atualmente, o processo de fotopolimerização é utilizado em vários materiais de uso odontológico, dada a praticidade de procedimento, pois a resina é apresentada comercialmente em uma única pasta dentro de uma seringa plástica, conforme figura 1.2.



Figura 1.2: Kit comercial com várias seringas da resina composta fotopolimerizável e várias cores.

A resina composta apresenta uma grande escala de pigmentação (do amarelo ao cinza) devido à inserção de vários óxidos metálicos, obtendo-se, assim, uma cor muito semelhante àquela da estrutura dental original, o que garante o sucesso do procedimento clínico (JOHNSON et al., 1992; PHILLIPS, 1991).

O produto final do processo de polimerização é a matriz polimérica, constituída de vários monômeros pequenos que se unem e se convertem formando uma grande molécula que é o polímero (O'BRIEN, 1981). O grau dessa conversão se dá pelo número de monômeros que se unem para formar os polímeros, ou seja, pelo grau de conversão das duplas ligações carbônicas dos monômeros que resulta em um número de ligações covalentes formadas no polímero. Assim, o grau de conversão é medido pelo percentual de ligações duplas de carbono consumidas. Por exemplo, o grau de conversão de 50 a 60% para compósitos à base de Bis-GMA determina que 50 a 60% do grupo metacrilato sejam polimerizados. Mas, isso não significa que 40 a 50% de moléculas do monômero não foram polimerizadas dentro da resina, pois um ou dois grupos de

metacrilato por molécula de dimetacrilato pode(m) ter reagido e estar unido(s) covalentemente à estrutura do polímero.

Essa conversão do monômero em polímero depende de vários fatores, tais como o tipo de resina composta que foi utilizada, a absorção de radiação EM do material e a quantidade de ativador-inibidor presente na pasta de resina (YAP et al., 2000; PHILLIPS, 1991). É essa conversão dos monômeros em polímeros que influi diretamente nas propriedades físicas e mecânicas da resina composta, pois o Bis-GMA é superior ao metilmetacrilato pelo tamanho de sua molécula que é volumosa.

A polimerização do Bis-GMA pela dupla ligação carbônica ocasiona uma menor volatilidade, menor contração de polimerização e a produção de resinas mais resistentes (TARLE et al., 1998; PEUTZFELDT, 1997). Quando ocorre um baixo grau de conversão, no momento em que a resina é transformada de um líquido para uma rede tridimensional sólida, grandes alterações nas propriedades são esperadas, mas, devido ao baixo grau de polimerização as propriedades da resina serão diminuídas ou inexistentes. E mesmo as alterações relativamente pequenas na extensão da conversão, próximas do fim da reação de polimerização, podem causar variações substanciais em algumas propriedades dos polímeros porque essas alterações afetam primariamente a densidade das ligações cruzadas na cadeia do polímero.

Devido às limitações impostas pela vitrificação da cadeia do polímero, níveis típicos de conversão em materiais compósitos restauradores fotoativados estão na ordem de 55-75% (YAP; LEE; SABAPATHY, 2000; STANSBURY; DICKENS, 2001; SOARES et al., 2004).

2.2 A reação de polimerização

2.2.1 O processo químico de polimerização da resina composta

A resina composta é polimerizada por um processo de ativação química obtido pela mistura de duas pastas: uma contendo um iniciador (peróxido de benzoíla) e a outra um ativador formado por uma amina terciária (N, N-dimetil-p-toluidina). A amina reage com o peróxido de benzoíla para formar radicais livres e dessa forma a polimerização por adição é iniciada. Um dos problemas desse método é que durante o procedimento bolhas de ar são incorporadas à mistura das pastas prejudicando o processo de polimerização. Além disso, o operador não consegue controlar completamente o tempo de trabalho após misturar as duas pastas da resina, o que ocasiona vários problemas, como o procedimento incompleto de restauração e acabamento (PHILLIPS, 1991).

2.2.2 O processo de fotopolimerização da resina composta

A mesma polimerização por adição e a formação de radicais livres ocorrem na resina fotoativada, porém, como a ativação se dá pela ação da radiação EM na região do visível, o procedimento permite ao operador controle sobre o tempo de trabalho. Devido à contração de polimerização, o procedimento de fotopolimerização é realizado com a adição, ao dente, da pasta da resina com espessura não maior do que 2 mm e um tempo de polimerização de 40 segundos. (PHILLIPS, 1991). A pasta da resina composta fotoativada fica contida dentro de uma seringa plástica opaca, que veda a passagem de luz, e que contém um sistema iniciador que libera os radicais livres.

Esse sistema iniciador da polimerização possui em sua composição, além da amina ativadora, uma molécula de um fotoinibidor para evitar o início do processo de fotopolimerização com a exposição à luz ambiente (BARATIERI; MONTEIRO; ANDRADA, 1995; PHILLIPS, 1991). Dessa forma, os componentes da pasta interagem somente quando são expostos à radiação EM na região espectral, em torno de 468 nm de comprimento de onda, o que induz a canforoquinona a interagir com a amina alifática formando radicais livres e iniciando o processo de polimerização (SANTOS; SOUZA; MONDELLI, 2002; GENESTRA, 2000; SWARTZ; PHILLIPS; RHOBES, 1983).

Todo o processo é influenciado por várias aminas aceleradoras que interagem com a canforoquinona, como o dimetilaminoetilmetacrilato (PHILLIPS, 1991). A canforoquinona apresenta um intervalo espectral de absorção entre os comprimentos de onda 400 e 500 nm, que é a zona do azul no espectro EM (SWIFT, 2001, STAHL, 2000). Para que não ocorra a polimerização espontânea dos monômeros da pasta da resina em contato com a luz ambiente são utilizados inibidores, como o hidroxitoluenobutila. Os inibidores possuem um potencial de reatividade com os radicais livres; assim, se um radical livre foi formado por uma rápida exposição à luz ambiente o inibidor reage com o radical livre e inibe a propagação da cadeia anulando a capacidade de o radical iniciar o processo de polimerização. Logo, o processo de polimerização só ocorrerá quando todos os inibidores forem consumidos, permitindo a propagação da cadeia. (PHILLIPS, 1991; STAHL, 2000).

No processo de fotopolimerização da resina composta a canforoquinona absorve energia da radiação EM e atinge um estado de excitação triplete, combinando com uma amina presente no meio reacional por colisão aleatória. Ocorre, então, a transferência de um elétron dessa amina para a formação de um complexo excitado (exciplexo), que apresenta forte característica de transferência de carga, conforme figura 2.1.

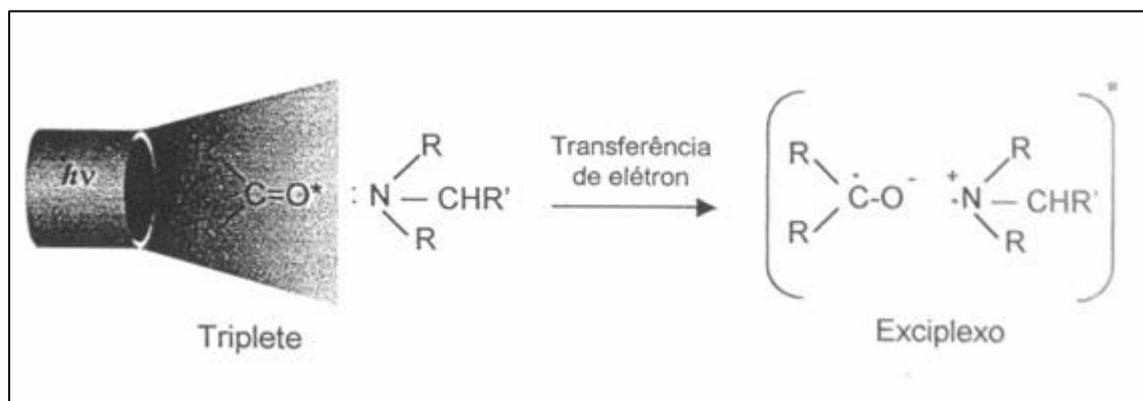


Figura 2.1: Canforoquinona absorve luz e interage com a amina, transferindo um elétron e formando um complexo excitado (exciplexo).

Fatores como as propriedades da resina composta, processos de ativação (reação química ou radiação EM), e características do preparo no dente influem diretamente nas propriedades finais.

2.3 A contração de polimerização

A contração de polimerização ocorre durante o processo de polimerização gerando uma alteração dimensional da resina composta em relação ao preparo no dente, pela alteração de volume da resina. Essa contração de polimerização também depende da configuração, da profundidade da cavidade e da técnica restauradora (TARLE et al., 1998; SOARES, 2004). A resina composta contrai dada a formação de uma cadeia macromolecular de espécies descontínuas de monômeros envolvendo a conversão de distâncias intermoleculares de 0,3 a 0,4 nm, em ligações covalentes primárias com comprimentos de aproximadamente 0,15nm.

Segundo Fouassier (1995), a contração de polimerização ocorre por causa da diminuição do volume da resina composta à medida que o monômero polimeriza. O volume envolvido na contração de polimerização depende de vários fatores, como o peso molecular e a funcionalidade dos monômeros. Quando são comparados monômeros de pesos moleculares parecidos observa-se um aumento da contração de polimerização à medida que a funcionalidade aumenta. Comparando monômeros de funcionalidade parecida, a contração de polimerização aumenta quando o peso molecular diminui. Diluir o Bis-GMA aumenta a contração de polimerização (LOVELL; NEWMAN; BOWMAN, 1999).

Outro fator que leva ao insucesso do procedimento clínico é a absorção de água, pois as moléculas de água têm tendência a penetrar nos polímeros sólidos, entre suas cadeias poliméricas, atraídas pela polaridade, pelas ligações insaturadas ou por forças intermoleculares não equilibradas. Para amenizar tal problema o silano, que é um agente de união entre a matriz da resina e as partículas de carga, repele a água reduzindo sua penetração na superfície da união.

2.4 O grau de conversão

O grau de conversão não difere quanto à forma de ativação da polimerização. Seja química ou por radiação EM os valores de 50 a 70% de conversão e a contração volumétrica ocorrem à temperatura ambiente (PHILLIPS, 1991; DAVIDSON; DEGEE; FEILZER, 1984).

Podem ocorrer muitos outros problemas resultantes do processo de polimerização que estariam relacionados tanto ao comportamento químico da resina quanto ao comportamento clínico: uma retenção insuficiente da resina ao esmalte pela falta de retenção mecânica por parte da estrutura dental; riscos maiores de agressão pulpar, dadas as características tóxicas do monômero não-polimerizado; mudança de coloração do material, pelo acelerador que não reagiu

por completo; absorção de água, que possui agentes corantes dissolvidos e diminuição das propriedades mecânicas do material, com desgaste pronunciado no caso das resinas compostas (YAP; LEE; SABAPATHY, 2000; STANSBURY; DICKENS, 2001; SOARES, 2004).

2.5 O fator C

Outro fator levado em consideração é o fator C, em que a configuração da cavidade se relaciona com o número de paredes em contato com a resina e o número de superfícies livres. O fator C é maior quanto mais existirem paredes circundando o preparo no dente. Ele está relacionado a falhas nas margens da restauração de resina composta, pois quanto mais paredes aderidas, menos superfícies livres haverá para relaxamento do estresse ocorrido durante a polimerização do material. Portanto, é necessário respeitar as recomendações do fabricante e as técnicas incrementais existentes na odontologia atual, aplicando a resina de forma que haja, proporcionalmente, menos superfícies aderidas quanto possível para cada incremento (PHILLIPS, 1991).

2.6 A reação de polimerização

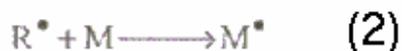
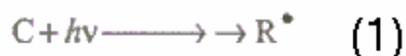
A polimerização pode ser iniciada por meios físicos ou químicos (O'BRIEN, 1981), como na resina composta que pode ter seu processo de polimerização iniciado por uma substância química ou pela radiação EM na região do visível. Mas, independente da forma de iniciação do processo de polimerização, ela ocorre por uma reação de adição descrita pela formação de cadeias de moléculas unidas. É a união das moléculas de monômero que formam cadeias de

polímeros que podem ser macromoléculas lineares, ou, como no caso da resina composta, macromoléculas com ligações cruzadas (RODRIGUES; NEUMANN, 2003; O'BRIEN, 1981).

A polimerização por adição que ocorre na resina composta se processa em 03 fases principais: iniciação, propagação e terminação (ODIAN, 1982).

a) Fase da iniciação:

A fase da iniciação ocorre com a produção de radicais livres (R^\bullet) após absorção de luz, seguida da adição de uma molécula de monômero (M) para produzir as espécies iniciadoras da cadeia (M^\bullet) (RODRIGUES; NEUMANN, 2003). Essa fase pode ser interpretada pela equação:



Na fase da iniciação é necessário um agente indutor para dar início à reação, como uma fonte de luz azul no comprimento de onda de aproximadamente 468 nm, representada por hv , onde h é a constante de Planck e v o número de onda relativo à absorção. O agente indutor age como um ativador desencadeando a reação pela excitação do iniciador (canforoquinona, C.) O iniciador, por sua vez, reage com uma amina alifática orgânica causando a formação de radicais livres (grupamentos químicos com elétrons não compartilhados) (O'BRIEN, 1981).

b) Fase da propagação:

A fase da propagação ocorre com o crescimento de espécies iniciadoras da cadeia (M^\bullet) por adições sucessivas de moléculas de monômero (M) que são consumidas rapidamente (RODRIGUES; NEUMANN, 2003). A fase da propagação pode ser interpretada pela equação:



Na propagação os radicais livres formados pelo rompimento das ligações duplas das moléculas de monômero unem-se a outros radicais livres de moléculas de monômeros adjacentes, criando as ligações covalentes e formando cadeias (O'BRIEN, 1981).

c) Fase da terminação:

Na terminação, que é a última fase, a propagação continua até que não existam mais radicais livres, seja por que todos foram unidos ou por que não existem mais ligações adjacentes (O'BRIEN, 1981).

A terminação é caracterizada pela reação biomolecular entre dois macroradicaís (RODRIGUES; NEUMANN, 2003) e pode ser interpretada por uma das equações:



3 Fontes de ativação do processo de fotopolimerização

Vários fatores influenciam na qualidade final das restaurações de resina composta fotopolimerizável. Um desses fatores é o aparelho fotopolimerizador, pois uma polimerização imperfeita aumenta a absorção de água, reduzindo a dureza e prejudicando a durabilidade da restauração de resina composta (PEARSON; LONGMAN, 1989).

Detalhes de uma correta manipulação do aparelho fotopolimerizador garantem boas propriedades da restauração de resina composta. Há uma distribuição concêntrica da intensidade, com o máximo no centro da ponta ativa do aparelho fotopolimerizador, que vai diminuindo em direção às bordas da resina (THORMANN; LUTZ, 1999).

Para Rueggeberg et al., (1993), a dureza da resina composta está relacionada à polimerização eficiente. Alguns fatores são relevantes nesse processo, como a profundidade de polimerização, uma vez que a polimerização é diretamente afetada pela distância entre a ponta do fotopolimerizador e a resina, e a espessura da resina, que promovem uma diminuição da intensidade da luz penetrante (THORMANN; LUTZ, 1999).

As fontes de ativação mais utilizadas no processo de fotopolimerização são: a) a lâmpada halógena; b) o LED; e c) Laser de Argônio (VARGAS; COBB; SCHMIT, 1998).

a) Lâmpada halógena

Embora a lâmpada halógena seja atualmente a fonte de luz mais utilizada pelos profissionais da odontologia, pois possui efetividade comprovada e baixo custo, está sendo lentamente substituída por outras fontes de luz na tentativa de aperfeiçoar o procedimento clínico (SWIFT, 2001).

O aparelho odontológico que usa uma lâmpada halógena, como a luz de polimerização, é formado por um bulbo de luz halógena de tungstênio que emite uma luz branca. Essa luz, ao passar por um filtro, seleciona a variação de comprimento de onda emitido, removendo o espectro visível e o espectro infravermelho para comprimentos de onda maiores do que 510nm (TARLE et al., 1998).

Com o desgaste do aparelho podem ser geradas diferentes intensidades de luz. Podem ocorrer problemas no filtro e na ponta ativa. É importante que o operador faça a manutenção periódica do fotopolimerizador, remova resíduos da ponta ativa e respeite a distância entre a ponta da luz e a restauração de resina composta, que deve ser a mais próxima possível (ARAÚJO; ARAÚJO; FERNANDES, 1997).

Rueggberget al., em 1994, analisou o grau de polimerização da resina composta alterando a espessura das camadas para 1 mm, 2 mm e 3 mm que foram fotopolimerizadas durante 20 segundos, 40 segundos, 60 segundos e 80 segundos. O autor enfatizou a relação entre a intensidade da luz fotopolimerizadora e o tempo de exposição da resina composta a essa luz. O autor concluiu, com os resultados obtidos, que deve ser utilizada a técnica incremental, em que a espessura da camada de resina composta inserida nunca deve ultrapassar a espessura de 2 mm; o tempo de exposição de 60 segundos deve ser utilizado para uma intensidade de luz de 400mW/cm², e uma fonte de luz com intensidade menor do que 233mW/cm² não deve ser utilizada, pois ocasiona uma fotopolimerização deficiente.

b) LED

Os LEDs (*light emitting diodes*) começaram a ser utilizados recentemente na odontologia, mas são dispositivos utilizados largamente em outras áreas. Eles estão presentes em indicadores luminosos, displays numéricos de aparelhos eletrônicos e painéis de veículos nas cores de luz vermelha, verde e amarela, (HAITZ; CRAFT; WEISSMAN, 1995).

Nakamura, em 1993, citado por Mills, em 1995, desenvolveu o primeiro LED azul que recentemente foi aprimorado adquirindo uma intensidade suficiente para ser utilizado no processo de fotopolimerização da resina composta.

A luz gerada pelo LED é proveniente da conversão de corrente elétrica em emissão de fótons em um dispositivo semicondutor. A temperatura, nesses dispositivos, é muito inferior àquela em que uma lâmpada halógena gera a luz através de filamentos incandescentes (DUKE, 2001).

O determinante do comprimento de onda da luz emitida pelo LED é o material utilizado como semicondutor. Para o LED azul aplicado na fotopolimerização da resina os semicondutores são compostos de nitreto de gálio (InGaN) e emitem, na região do espectro EM, entre 450 nm e 490 nm (STAHL, 2000). Ao contrário da lâmpada halógena, o LED dispensa o uso de um filtro e por ter um aquecimento bastante reduzido não necessita de um ventilador interno para refrigeração e, conseqüentemente, sua vida útil é maior (SWIFT, 2001).

Por possuir um espectro estreito de comprimento de onda, o LED apresenta uma eficiência maior na irradiação, porém a potencia da intensidade da luz pode variar de 80 a 1500 mW ao passo que a intensidade da luz da lâmpada halógena varia de 450 a 800 mW (STAHL, 2000).

c) Laser de Argônio

Os lasers - *Light amplification by stimulated emission of radiation* – são dispositivos que se assemelham muito aos LEDs podendo, entretanto, produzir intensidade de radiação mais elevada. Os *lasers* podem ser compostos por meios ativos sólidos, líquidos ou gasosos que, ao serem excitados por uma fonte de energia, emitem radiação luminosa (LOPES, 2005).

O laser de argônio tem como meio ativo o gás Argônio que, ao ser excitado por uma descarga elétrica, emite diversos comprimentos de onda que se estendem entre 480 nm a 515 nm. A colocação de uma rede de difração dentro da cavidade do laser de argônio permite a sintonia de uma das linhas de emissão do gás argônio (LOPES, 2005).

A potência de saída desse laser é, tipicamente, entre 3W a 6W e funciona basicamente em regime contínuo. O tubo de vidro onde está contido o gás argônio é estimulado por uma corrente elétrica. Essa corrente excita as moléculas do gás permitindo que emitam fótons. Parte dos fótons emitidos vão de encontro com outras moléculas excitadas que passam a emitir fótons idênticos aos que atingiram a mesma emissão estimulada. Tem-se, assim, um processo de amplificação óptica dentro da cavidade laser (BRIDGES, 1964).

A cavidade laser, denominada também cavidade ressonante, é formada por dois espelhos. O primeiro reflete 100% a luz, aumentando, dentro da cavidade óptica, a excitação dos átomos pela reflexão da radiação. O segundo espelho reflete parcialmente a luz, deixando que parte dela seja transmitida para fora do meio ativo, transmitindo e liberando a energia que forma o feixe do laser (LOMMES; TAYLOR, 1971).

Entre outras aplicações, o laser de argônio também é utilizado para fotopolimerizar a resina composta. O feixe de luz do laser de argônio é monocromático (emissão da luz em um único comprimento de onda), além de ser colimado e coerente.

O uso do laser de argônio na fotopolimerização de resinas compostas resulta num mesmo grau de conversão, mas com uma menor temperatura do sistema fotopolimerizador de lâmpada halógena. O laser de argônio fotopolimeriza a resina porque emite radiação EM na faixa espectral de absorção da canforoquinona (KNEZEVIC et al., 2002).

4 Tentativas para se obter uma medida do comportamento temporal da reação de fotopolimerização.

Existe um grande esforço científico, documentado em diversas publicações, no sentido de monitorar o processo de fotopolimerização em função do tempo. As dificuldades para se realizar esse experimento são inúmeras, mas entre elas a mais relevante é que todo o processo pode ocorrer em tempo muito curto, menos que um minuto. A retirada de amostras da resina durante o processo se torna inviável; por outro lado, os métodos ópticos encontram dificuldade pela interferência da radiação de fotopolimerização.

De maneira geral, fatores como solubilidade do monômero, índice de refração e espectro de absorção podem auxiliar no monitoramento da reação de fotopolimerização de forma indireta. O conhecimento da cinética da reação de polimerização é de extrema importância e um dos problemas enfrentados é a utilização de uma metodologia que permita estudar essa cinética da polimerização em tempo real.

Nesse sentido, várias técnicas vêm sendo utilizadas, observando parâmetros indiretos. Rodrigues; Neumann (2003) descreveram vários métodos de análise em tempo real da reação de polimerização, como a Dilatometria que utiliza a alteração de volume que ocorre durante a polimerização para avaliar a velocidade da reação de polimerização em tempo real. A espectroscopia de infravermelho em tempo real (RTIR) permite monitorar a velocidade de desaparecimento da dupla ligação de um monômero vinílico em tempo real.

Outro método empregado é a calorimetria, que permite analisar em tempo real a conversão do monômero em polímero por meio do calor desprendido, pois quase todos os processos de polimerização são exotérmicos. A técnica de Ressonância Paramagnética (EPR) também é um

instrumento de monitoramento em tempo real e permite avaliar a quantidade de radicais livres presentes no processo de fotopolimerização durante e após a irradiação.

Kerbouc'h et al. (2004) utilizaram uma simulação numérica para correlacionar a cinética da reação de fotopolimerização com a temperatura medida por fotocalorimetria (DSC) e espectroscopia no infravermelho em tempo real. Foram feitas simulações da evolução da temperatura da amostra determinando, assim, o comportamento da reação.

Embora estejam registradas na literatura diversas tentativas de medida do comportamento temporal de uma reação de fotopolimerização da resina composta, observa-se um relato de experimentos de amostragem de diversas situações e não o acompanhamento do comportamento temporal de uma única amostra. Quando existe o acompanhamento de uma única amostra, os processos foram gerados durante a fotopolimerização ou em intervalos longos de tempo; tanto que Stansbury, Lu; e Bowman (2004) realizaram a análise do grau de conversão do BIS-GMA por meio do sistema de infravermelho via o monitoramento, durante e depois do processo de polimerização, com amostras in vitro para intervalos estabelecidos em 2, 3, 6, 10 e 60 segundos.

Pomrinc et al. (2003) utilizaram um método estatístico que destaca o tempo, a temperatura, a forma de armazenagem do Bis-GMA e a temperatura ambiente para estimar a probabilidade em porcentagem do grau de conversão de amostras in vitro divididas em 02 grupos concluindo que a manipulação da resina composta e as características de sua embalagem comercial, impedindo a passagem de luz, influem no grau de conversão com alteração das propriedades estruturais finais. Imazato et al. (2001) mediram o grau de conversão da resina fotopolimerizada através de uma fibra ótica utilizando a análise térmica diferencial (DTA) e a espectroscopia no infravermelho obtendo um grau de conversão de 60% para amostras fotopolimerizadas com temperatura de 30 °C. Os autores utilizaram 60 segundos de irradiação no total e separaram amostras in vitro para 20 e 60 segundos.

Trujillo, Newman e Stansbry (2004) mediram a temperatura da reação de fotopolimerização da resina composta pela espectroscopia no infravermelho próximo em tempo real. Várias fontes de luz utilizadas para iniciar o processo de fotopolimerização foram utilizadas; os autores observaram que a temperatura variava consideravelmente e estabeleceram uma média de 54°C destacando que a temperatura do processo de fotopolimerização influi diretamente na taxa de conversão do material e nas suas propriedades.

Não foi encontrada, na literatura atual, nenhuma publicação científica que tenha observado a dinâmica da reação de fotopolimerização da resina composta durante toda sua evolução temporal de maneira não invasiva.

Neste trabalho será avaliado o processo de alteração molecular durante a reação de fotopolimerização de resina utilizando a técnica de espectroscopia Raman Dispersiva, em função do tempo, na mesma amostra. Isto é, toda a reação será acompanhada diretamente pela emissão Raman do sistema e em intervalos de tempo curtos.

4.1 A espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é um processo de análise por meio do espalhamento inelástico. Foi observado experimentalmente pelo físico indiano Chandrasekhara Ventaka Raman, em 1928, em parceria com K. S. Krishnan. Em 1930, Raman recebeu o prêmio Nobel de física pela descoberta que levou o seu nome (RAMAN; KRISHMAN, 1928), mas a obra fundamental referente à teoria do espalhamento Raman foi publicada em 1934, de autoria de Placzek, citado por Schrader (1995).

Mediante a análise do espectro da radiação espalhada inelasticamente pode-se determinar os níveis de energia de átomos ou moléculas. O efeito do espalhamento inelástico, descoberto por Raman, permitiu a obtenção de valiosas informações relativas à estrutura molecular de um

composto pela análise não destrutível dessa estrutura. Desde a sua descoberta o efeito despertou o interesse de pesquisadores que procuravam explicar o seu mecanismo.

Na década de 1940 os químicos já usavam a espectroscopia Raman para obter informações relativas à simetria molecular e às ligações químicas. A partir da década de 1960 os lasers comerciais foram associados aos espectrômetros Raman comerciais utilizando detectores multicanais, que, em seguida, evoluíram para detectores de CCD desenvolvidos para a espectroscopia Raman.

Dessas descobertas até os tempos atuais a evolução na aquisição de espectros foi favorecida por vários outros equipamentos e procedimentos, como:

- fonte de excitação laser;
- filtros ópticos de alta precisão; e
- espectrógrafos sensíveis.

Atualmente, o espectro Raman é obtido em laboratório a partir da luz monocromática de um laser que incide sobre uma amostra a ser analisada. A luz espalhada, dispersa por uma rede de difração no espectrômetro e no detector, converte a intensidade da luz em sinais elétricos que são interpretados por um software de computador integrado ao sistema de detecção. Uma seqüência de filtros instalada na entrada do espectrômetro é utilizada para rejeitar comprimentos de onda não desejados. O CCD da câmera do espectrômetro é refrigerado por nitrogênio líquido com a finalidade de reduzir o ruído térmico de fundo.

4.2 Espalhamento Raman

O espalhamento da luz ocorre quando um feixe de luz, que é uma onda EM, atinge algum obstáculo em sua trajetória de propagação. O feixe de luz interage com o obstáculo dispersando-se em diversas direções, conforme figura 4.1.

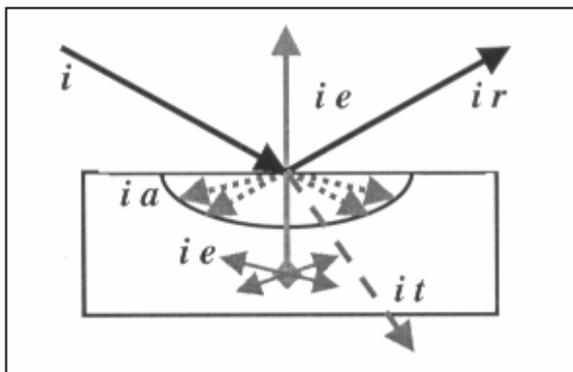


Figura 4.1: Esquema representativo da trajetória de um feixe de luz interagindo com um obstáculo.

Esse espalhamento da luz é classificado como elástico quando os feixes não alteram o seu comprimento de onda durante as colisões.

A primeira teoria referente ao espalhamento da luz foi proposta por Rayleigh, em 1871, e por isso recebeu seu nome. Ele aplicou a teoria eletromagnética clássica para explicar o fenômeno do espalhamento de luz por moléculas de gases, demonstrando que as partículas dispersas em um meio qualquer atuam como fontes de luz (LONG, 1977)

O espalhamento inelástico ocorre quando, ao contrário do espalhamento elástico em que os feixes não alteram o seu comprimento de onda durante as colisões, o feixe, após a colisão com alguma partícula, sofre uma alteração no seu comprimento de onda, pois parte da energia do fóton é transferida para a molécula da partícula atingida. Ocorre, então, uma transferência de energia do fóton do feixe de luz emitido para a molécula da partícula que estava na trajetória do feixe.

O físico Chandrasekhara Venkata Raman demonstrou que uma fração menor da luz espalhada apresentava alteração em seu comprimento de onda quando comparada ao seu fóton inicial. Essa alteração foi detectada por meio do deslocamento de frequência que resultou em fótons de menor ou maior energia.

O espalhamento Raman pode decorrer de 02 processos diferentes: emissão de componentes Stokes e anti-Stokes. Na emissão da componente anti-Stokes o fóton emitido tem uma energia maior do que aquela da radiação incidente, isto é, o fóton tem um comprimento de onda menor do que o comprimento de onda do fóton incidente.

Os estudos utilizam, na maioria das vezes, o espalhamento na região Stokes porque existe uma probabilidade de se encontrar um número maior de moléculas no estado vibracional fundamental, determinando que a energia na região Stokes seja mais intensa (LONG, 1977).

5 Objetivos

Esta dissertação tem por objetivo utilizar a Espectroscopia Raman dispersiva para implementar um sistema que permita a observação não invasiva de uma reação de fotopolimerização da resina composta em função do tempo.

6 Material e métodos

Foi avaliado, por meio da Espectroscopia Raman, o comportamento da reação de fotopolimerização de uma resina composta Z100 (3M dental products) de tonalidade A3 , fotopolimerizada por um LED. O experimento foi realizado no laboratório de Espectroscopia Biomolecular do Instituto de Pesquisa & Desenvolvimento da UNIVAP.

6.1 Sistema Raman

O experimento com o sistema Raman foi realizado com temperatura controlada em 20° C, sobre uma bancada óptica marca Newport, com vibrastop de 2 x 3 metros, conforme a figura 6.1.



Figura 6.1: Esquema da bancada óptica com o sistema Raman.

Sobre a bancada óptica foi utilizado um Laser de Argônio, com comprimento de onda de 488 nm e potência de 6W, para bombear um laser de Ti:Safira, com comprimento de onda ajustado em 785 nm e potência de saída de 80 mW, conforme figura 6.2.

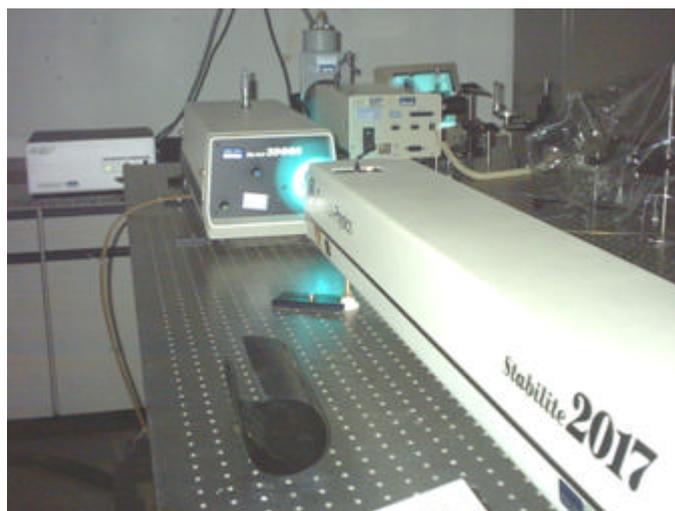


Figura 6.2: Laser de Argônio que bombeia um Laser de Ti:Safira.

O feixe emitido pelo laser de Ti:Safira foi direcionado até a amostra por meio de um sistema de espelhos e lentes, permitindo, dessa maneira, a colimação máxima da quantidade de energia até o sistema de análise.

O espectro Raman da resina composta irradiada foi coletado através de um espectrógrafo e analisado por um detetor (CSMA) de 1024 x 1024 *pixels*, refrigerado a -196° C com nitrogênio líquido. Foi utilizado um filtro *notch*, *Kaiser Optical System*, modelo 3570 centrado em 785 nm para bloquear o espalhamento elástico (RayLight). A coleta das informações foi controlada por um microcomputador AMD K6 II 350 MHz, pelo software Winview.

Todo o sistema Raman e periféricos estão esquematizados na figura 6.3.

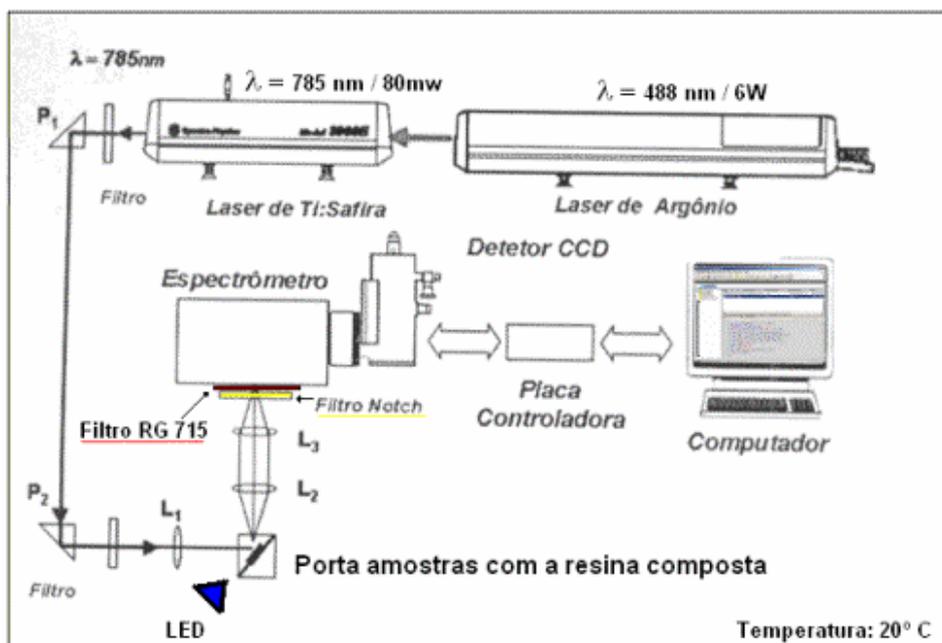


Figura 6.3: Diagrama esquemático do sistema Raman utilizado no experimento.

Previamente à aquisição dos espectros da resina em tempo real, toda a ótica do sistema foi alinhada com a aquisição de espectros da substância Naftaleno por apresentar um sinal Raman claro e picos bem delimitados e para posterior calibração em cm^{-1} de todos os espectros obtidos.

A grade foi ajustada pelo controlador do CCD em 830nm e abertura do diafragma em 200 μm . A potência do laser de Argônio foi mantida em 6W e a potência de saída do laser de Ti: Safira foi mantida em 80mW. A potência incidente no Naftaleno foi de aproximadamente 40mW.

A cubeta contendo naftaleno foi posicionada no porta amostras e foi feita uma aquisição com 01 acumulação de 05 segundos. Retirou-se o Naftaleno e o corpo-de-prova de resina composta sem polimerização foi colocada no mesmo local. Seu espectro foi obtido na sequência, com as potências e tempo de aquisição conhecidos e avaliados já na aquisição do espectro do

Naftaleno. Todos os espectros e dados obtidos foram utilizados para cálculo do grau de conversão da resina composta.

6.2 Sistema de repetição

Foi utilizado o software *Aim Keys 4* que controlou o *software Winview* externamente. A seqüência da macro desenvolvida possibilitou a coleta de 15 sinais pelo sistema Raman no tempo de 84 segundos, sendo que cada aquisição foi realizada no intervalo de tempo de 6 segundos.

6.3 Preparação da amostra

Com o auxílio de uma espátula de inserção n.º 1, a resina composta (3M Dental Products) foi retirada da seringa na qual é comercializada e posicionada na cavidade do porta-amostra obtendo-se um corpo-de-prova com a medida de 10mm de diâmetro quadrado e 2,0 mm de espessura.

6.4 Polimerização da amostra

O corpo-de-prova de resina foi fotopolimerizado por um LED experimental emitindo em 450 nm com uma largura de banda de emissão de 400-500 nm e potência de 230 mW, utilizando-se o tempo de exposição de 84 segundos.

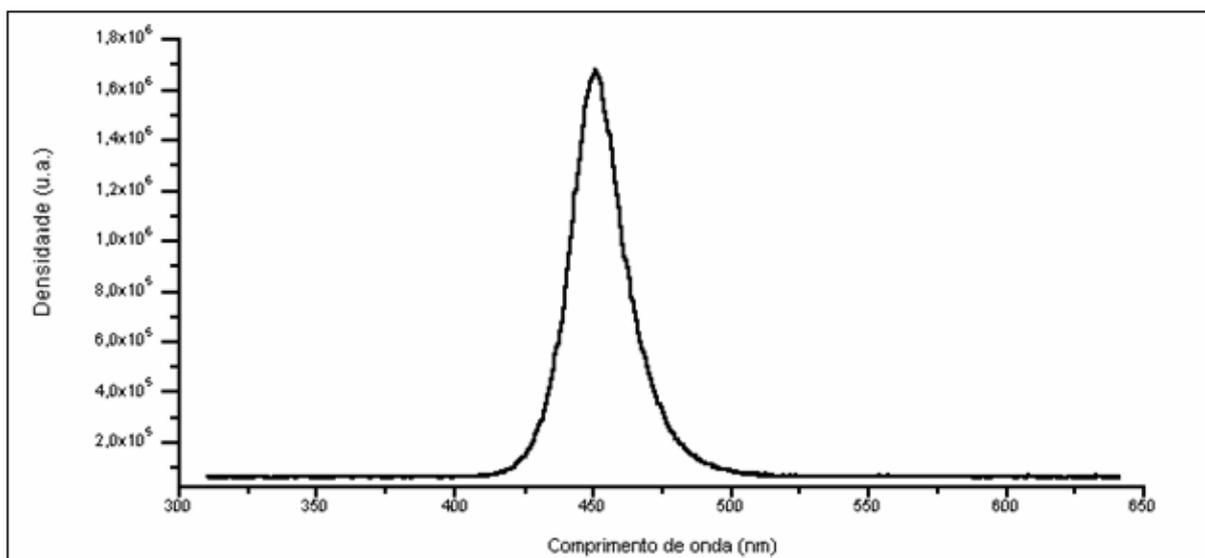


Figura 6.4: curva de absorção do LED utilizado no experimento.

O LED foi posicionado próximo a amostra por meio de uma haste metálica, conforme figura 6.5.

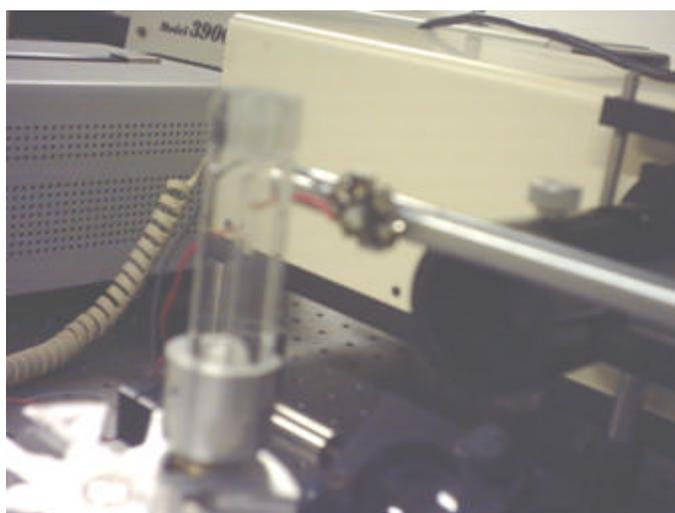


Figura 6.5: LED posicionado próximo ao porta-amostra.

6.5 Coleta de sinais

Ao dar início ao processo de fotopolimerização, ativando-se o LED, a macro desenvolvida foi ativada no *software Aim Keys 4* que controlou todo o sistema de aquisição do *software Winview*. Ao mesmo tempo em que a resina era fotopolimerizada pelo LED, o sistema de Espectroscopia Raman realizava uma aquisição de sinais a cada 6 segundos.

O espalhamento da luz do LED que fotopolimerizou o corpo-de-prova de resina composta teve sua entrada no sistema de aquisição Raman bloqueado por um filtro RG 715 (passa alta) de 3mm de espessura, figura 6.6. Esse filtro apresenta comprimento de onda de corte de 715 nm, que é o comprimento de onda no qual a transmissão do filtro é de 50%, conforme figura 6.7.

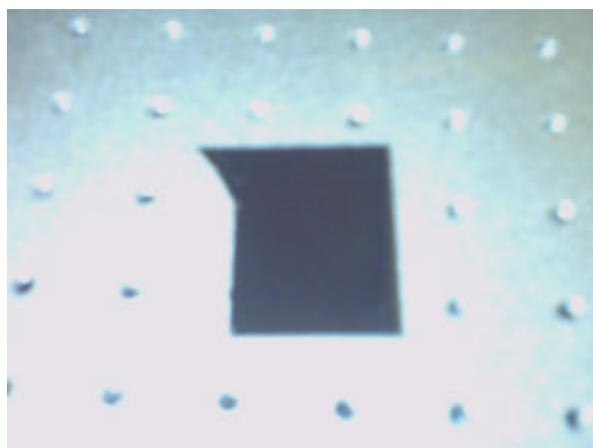


Figura 6.6: Filtro RG-715 utilizado para bloquear a luz emitida pelo LED

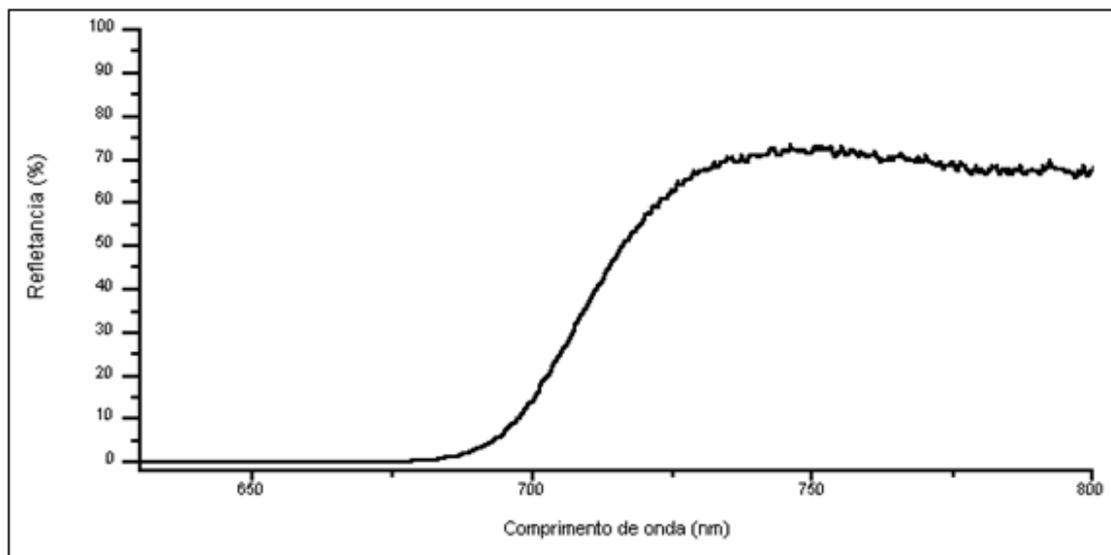


Figura 6.7: Curva de transmissão do filtro RG-715 utilizado para bloquear a luz do LED.

O espalhamento elástico (Rayleigh) foi bloqueado no sistema de coleta pelo filtro *notch* de 785 nm, posicionado na abertura do espectrógrafo, fig. 6.8 e 6.9.

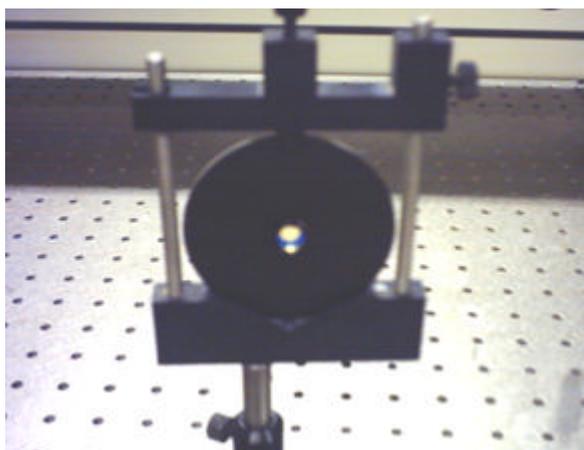


Figura 6.8: Filtro Nocht sobre a bancada óptica

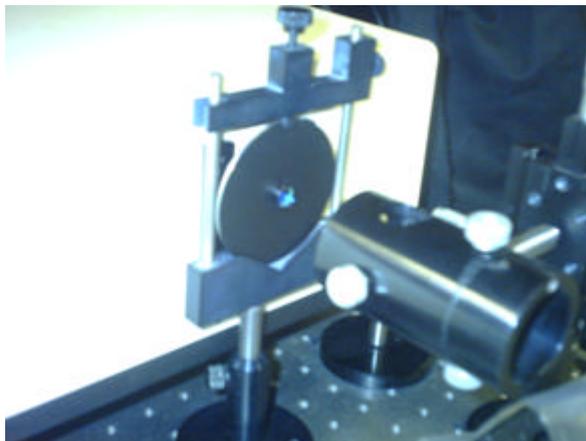


Figura 6.9: Filtro Notch posicionado na fenda de abertura do espectrógrafo

6.6 Tratamento dos dados obtidos

Os espectros Raman obtidos foram convertidos por meio do software Winview do formato binário, que possui extensão de arquivo spe para o formato ASCII – xy e extensão de arquivo prn.

A calibração do sistema Raman em nm dos espectros foi realizada a partir do Naftaleno, que possui bandas bem características e definidas que cobrem a região espectral de 700 a 1600 cm^{-1} , figuras 6.10 e 6.11.

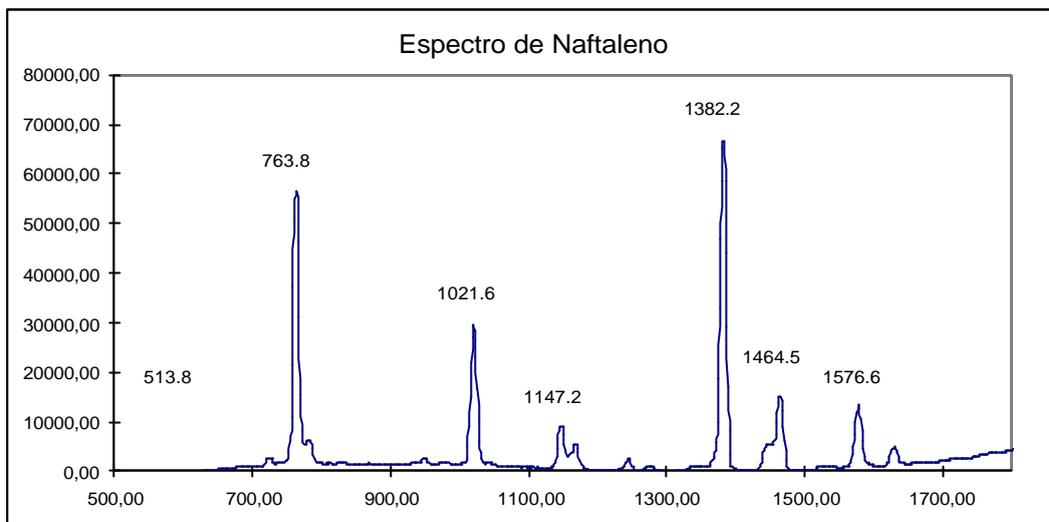


Figura 6.10: Espectro Raman do Naftaleno retirado da literatura (WICKSTED et al., 1995).

A calibração foi feita por meio do programa Microsoft Excel 2003. Para a conversão dos espectros de pixels para cm^{-1} , os picos do Naftaleno obtidos antes do experimento foram identificados e relacionados com o padrão dos picos do Naftaleno existentes na literatura.

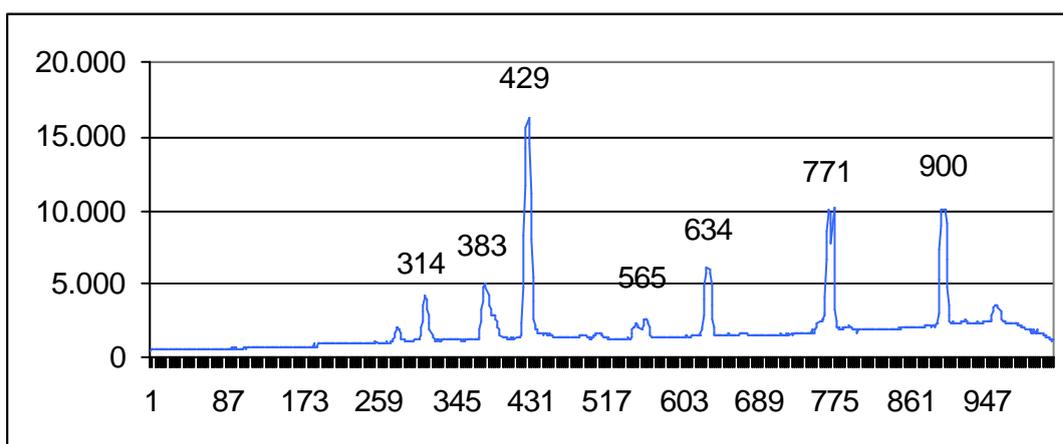


Figura 6.11: Espectro Raman do Naftaleno obtido no laboratório.

Por meio do programa Microsoft Excel 2003 utilizou-se o polinômio de ordem 3 para criar uma coluna de calibração que foi inserida em todos os espectros, convertendo-os de pixels para cm^{-1} , segundo a equação abaixo:

$$y = 0,0000000559x^3 - 0,0003964397x^2 - 1,3996991505x + 2053,6824108658 \quad (6)$$

A remoção da fluorescência (*background*) e a correção da linha de base (*baseline*) dos espectros, foram realizadas por meio do programa *microcal Origin 6.0*.

6.7 Cálculo do Grau de Conversão

O grau de conversão da resina composta (α) corresponde a porcentagem de seus monômeros que se converteram em polímero, pela quebra da dupla ligação C=C alifática, formando ligações covalentes.

O cálculo do grau de conversão foi feito por meio da equação:

$$\alpha = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \quad (7)$$

Na qual A_0 corresponde a intensidade do pico Raman em 1640cm^{-1} (ligação C=C) no tempo $t=0$, enquanto A_t corresponde ao valor de A para um tempo t qualquer após o início do processo de fotopolimerização. (CATALINA et al., 2001).

Na equação 7, para o cálculo do grau de conversão da resina durante a polimerização foi considerada a variação da altura do pico relativo da dupla ligação alifática C=C. Assim, para o seu acompanhamento foi feita a observação do sinal a 1640 cm^{-1} .

7 Resultados

7.1 Análise dos espectros obtidos

A Figura 7.1 corresponde ao espectro Raman da resina composta não polimerizada. Nela observam-se alguns picos característicos: 1640 cm^{-1} relativo à dupla ligação alifática C=C e 1610 cm^{-1} relativo à dupla ligação aromática C=C, conforme descrito na literatura (SANDNER; KAMMER; WARTEWIG, 1996).

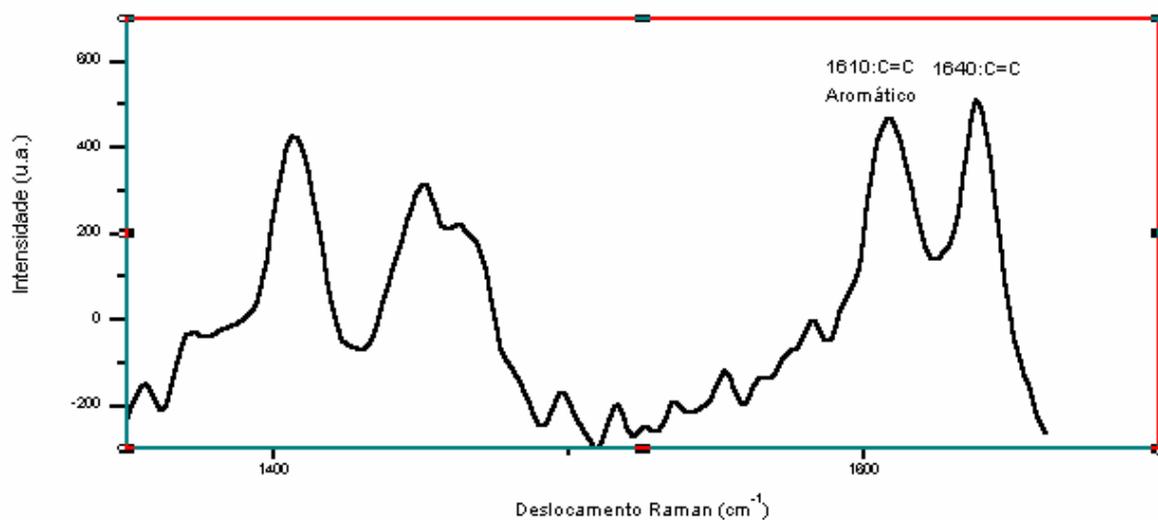


Figura 7.1: Espectro Raman da resina composta não fotopolimerizada

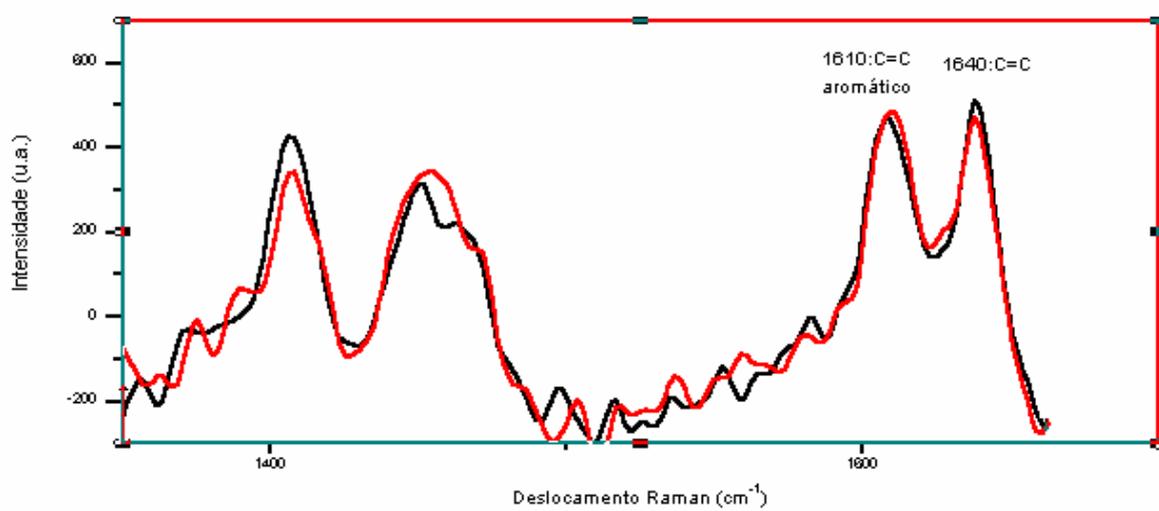


Figura 7.2: Espectro Raman da resina composta fotopolimerizada 6 segundos.

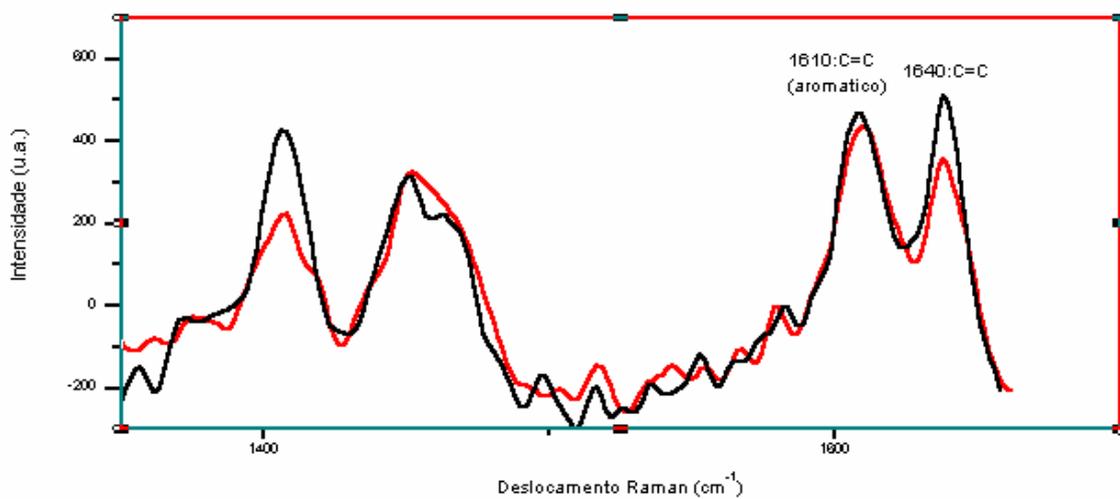


Figura 7.3: Espectro Raman da resina composta fotopolimerizada 24 segundos.

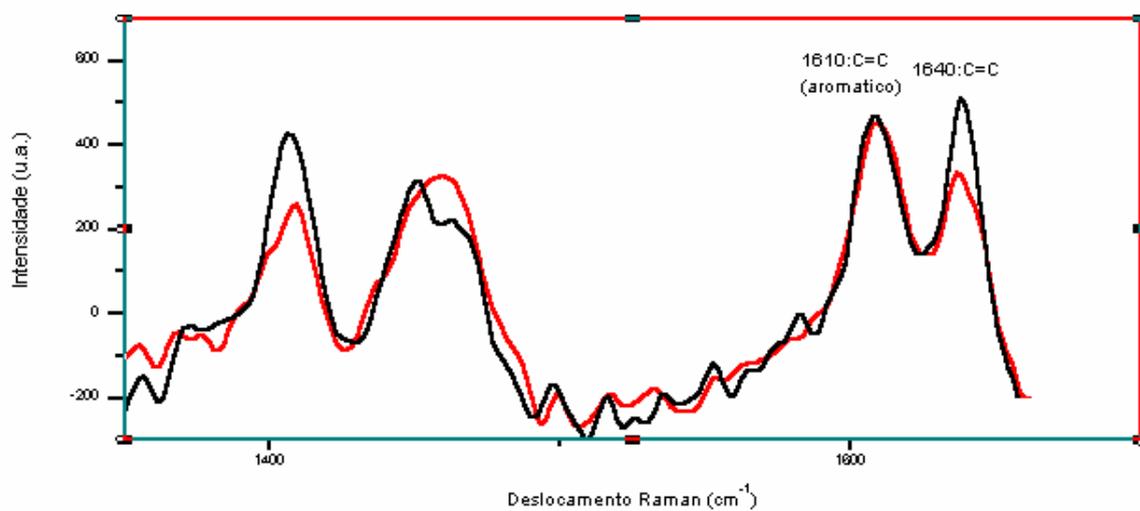


Figura 7.4: Espectro Raman da resina composta fotopolimerizada 36 segundos.

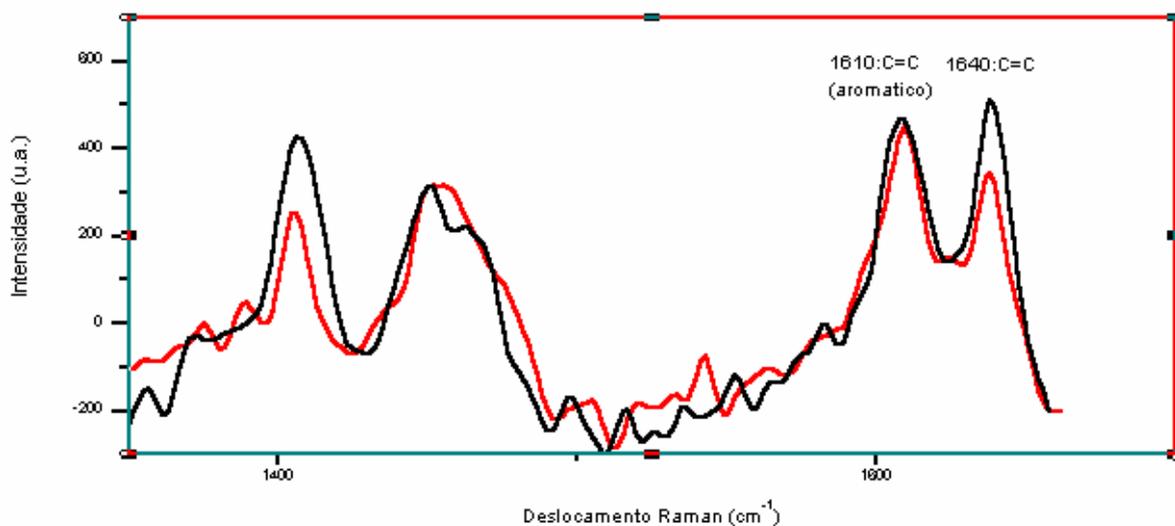


Figura 7.5: Espectro Raman da resina composta fotopolimerizada 42 segundos.

A figura 7.6 apresenta o espectro obtido antes da polimerização e após 6 segundos de fotopolimerização, quando observa-se a variação da intensidade da banda centrada em 1640 cm⁻¹.

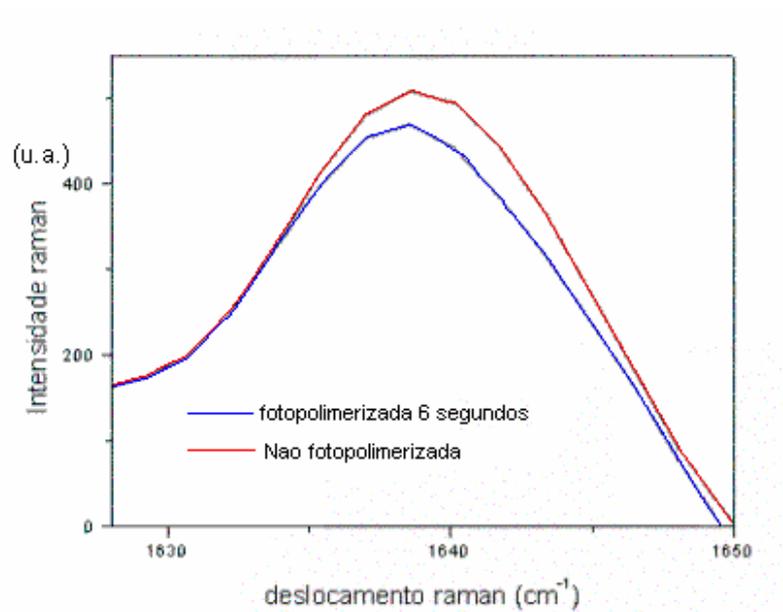


Figura 7.6: Espectros Raman da resina composta antes e após 6 segundos de fotopolimerização.

A Figura 7.3 apresentou o espectro obtido há vários tempos de irradiação com LED. De espectros semelhantes acompanhados de 6 segundos até 84 segundos foi construída a Figura 7.7, que apresentou a variação do deslocamento Raman a 1640 cm^{-1} no tempo.

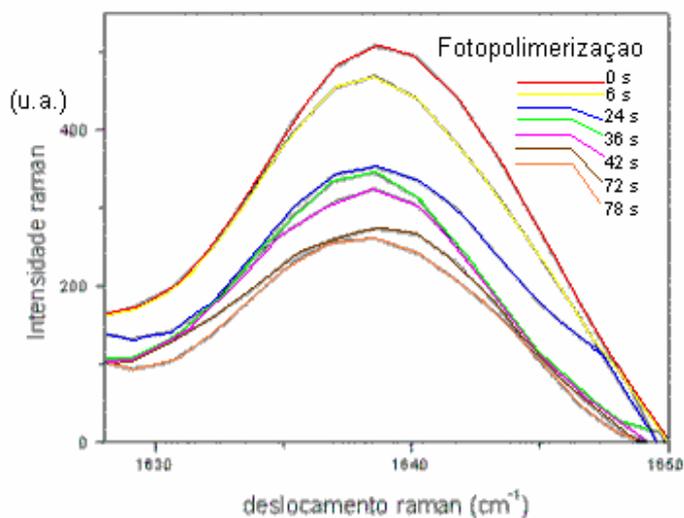


Figura 7.7: Variação temporal do pico Raman correspondente a ligação C=C, alifática.

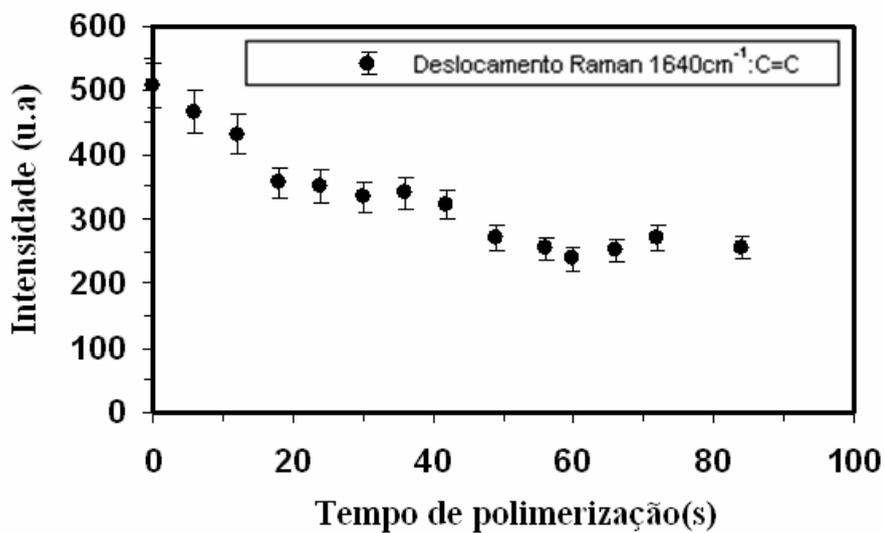


Figura 7.8: Variação do deslocamento Raman a 1640 cm⁻¹ em função do tempo, em segundos.

Os dados do deslocamento Raman a 1640 cm⁻¹ em função do tempo, conforme a figura 7.8, são mostrados na Tabela I, juntamente com o grau de conversão calculado segundo a equação 7. A partir desses dados foi construída a Figura 7.5, relativa à cinética de conversão da resina estudada.

Tabela I: Grau de conversão em função do tempo

Instantes de observação do processo de Fotopolimerização pelo Sistema Raman Automático	Intensidade do pico Raman em 1640 cm⁻¹	Percentual de conversão (a)%
0	506,66	
6	467,34	7,7606
12	431,70	14,795
18	355,90	29,756
24	351,00	30,723
30	334,10	34,058
36	340,10	32,874
42	322,06	36,435
49	271,82	46,351
56	253,80	49,907
60	238,50	52,927
66	251,00	50,460
72	270,00	46,710
78	253,00	50,065
84	256,50	49,374

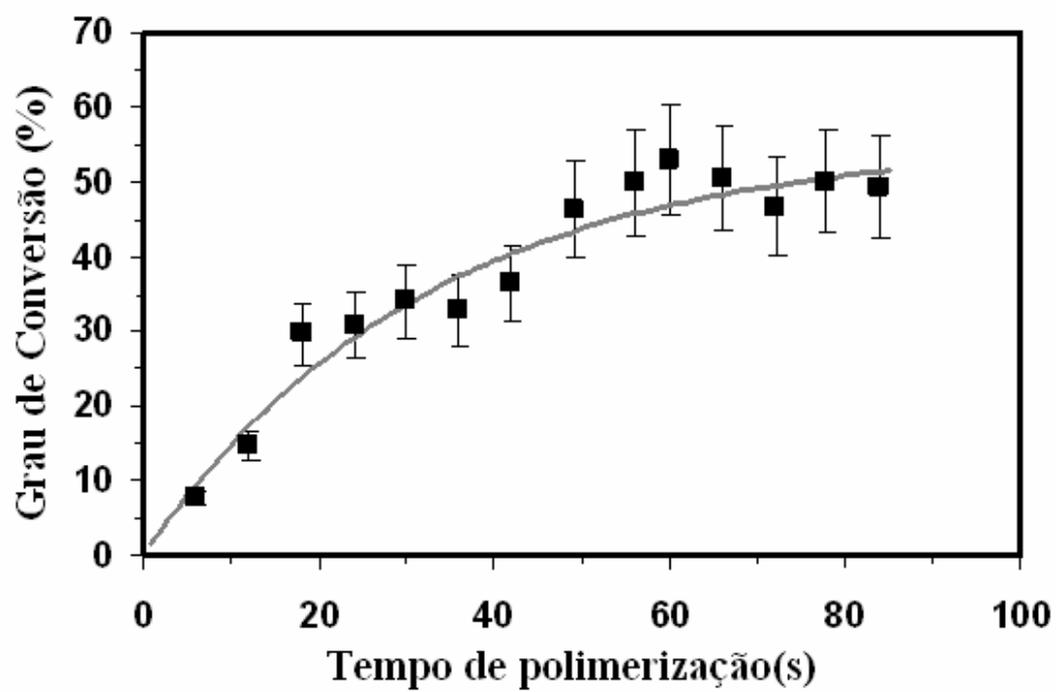


Figura 7.9: Cinética para a conversão da resina composta durante a fotopolimerização.

8 Discussão

O *software Winview*, que controla as aquisições do sistema Raman, possui limitações que exigem a presença de um operador que controle as aquisições por meio de cliques no mouse ou no teclado.

Para aperfeiçoar o sistema de aquisição do *software Winview* foi utilizado o *software Aim Keys 4*, que permitiu a criação de uma macro sistematicamente programada para controlar o *software Winview* externamente, sem a necessidade de um operador controlando a aquisição de sinais durante o experimento.

O *software Aim Keys 4* permitiu que a macro gravada inicialmente fosse editada de tal forma que fosse alterado cada milissegundo de pressionamento de um botão no teclado e editado o tempo de espera entre teclas e comandos. O resultado obtido foi uma macro que atua como um operador de computador, infalível e previsível, que opera o microcomputador e o *software Winview* numa velocidade extremamente rápida.

A partir do início do processo de fotopolimerização da resina a macro criada para o *Software Aim Keys 4* controlou todo o funcionamento do *software Winview* até a conclusão do processo de fotopolimerização.

A seqüência da macro desenvolvida possibilitou a coleta de 15 sinais pelo sistema Raman no tempo de 84 segundos, sendo que cada aquisição foi realizada no intervalo de tempo de 6 segundos. Não se utilizou um tempo menor, como 1 segundo de aquisição, devido à largura de banda da ligação C=C em 1640 cm^{-1} , que exigiu a melhora do sinal e conseqüentemente o aumento do tempo de aquisição.

Ao mesmo tempo em que o corpo-de-prova era fotopolimerizado o sistema autônomo, criado pela união do *software Aim Keys 4* e do *software Winview*, realizava a coleta de sinais e já armazenava e gravava os dados obtidos.

Ao dar início ao processo de fotopolimerização, ativando-se o LED, a macro desenvolvida foi ativada no *software Aim Keys 4* que controlou todo o sistema de aquisição do *software Winview*. À medida que a resina era fotopolimerizada pelo LED, o sistema de Espectroscopia Raman realizava uma aquisição de sinais a cada 6 segundos.

Por meio dos espectros obtidos no presente estudo foi observada uma redução na intensidade e na altura do pico da C=C alifática em 1640 cm^{-1} , caracterizando a quebra dessa ligação durante a formação do polímero.

Foi possível observar na tabela I que o grau de conversão começa a se estabilizar a partir de 49 segundos.

Com base nos valores das intensidades dos picos Raman e a aplicação da equação 7 para o cálculo do grau de conversão de monômeros em polímeros, observando a quebra da dupla ligação alifática C=C, foi obtido o valor em torno de 50% de conversão da resina composta fotopolimerizada.

De acordo com Yap et al. (2000) e Phillips (1991), o grau de conversão do monômero em polímero depende de vários fatores, tais como a absorção de radiação EM do material e a quantidade de ativador-inibidor presentes na pasta de resina. Esse grau de conversão influi diretamente nas propriedades físicas e mecânicas da resina composta, pois a polimerização pela dupla ligação carbônica ocasiona uma menor volatilidade, menor contração de polimerização e a produção de resinas mais resistentes (PEARSON; LONGMAN, 1989; TARLE, 1998).

Segundo Yap, Lee e Sabapathy (2000), o grau de conversão incompleto ocorre devido a monômeros que não reagem e dissolvem a restauração de resina composta num ambiente úmido,

uma vez que as duplas ligações são susceptíveis à hidrolização ou oxidação causando, dessa forma, a degradação da resina composta e o insucesso do procedimento.

Matsumoto et al. (2000) e Phillips (1991) afirmam que compósitos à base de Bis-GMA que convertem de 50 a 60% não necessariamente obtêm 40 a 50% de moléculas do monômero não polimerizadas, já que um ou dois grupos metacrilato por molécula de dimetacrilato pode(m) ter reagido e estar unido(s) covalentemente à estrutura do polímero.

Nomoto, Uchida e Hirasawa (1994), afirmaram que para qualquer fonte de luz utilizada para fotopolimerizar a resina deve-se obter um grau de conversão entre 50 e 60%. Segundo os autores, compósitos à base de Bis-GMA sempre apresentam uma conversão incompleta e por esse motivo o grau de conversão vai variar de 43% a 85%, em virtude do mecanismo dessa reação de polimerização.

Pianelli (1999) realizou um experimento com a resina composta Z100 e afirmou que o grau de conversão das amostras bem polimerizadas não ultrapassou 50%. Para Phillips (1991), Davidson, Degee e Feilzer (1984), o grau de conversão não difere quanto à forma de ativação da polimerização, pois os valores de 50 a 70% de conversão ocorrem à temperatura ambiente e da mesma forma ocorre a contração volumétrica da resina composta.

Yap, Lee e Sabapathy (2000), Stansbury e Dickens (2001), Soares (2004) afirmaram que o grau de conversão típico dos compósitos à base de Bis-GMA ficou entre 50 a 60%, quando irradiados por lâmpada halógena. Os autores enfatizaram que devido às limitações impostas pela vitrificação da cadeia do polímero os níveis típicos de conversão em materiais compósitos restauradores fotoativados estão na ordem de 55-75%.

De maneira geral, os fabricantes de resinas compostas sugerem um tempo de irradiação de 40 a 60 segundos. Conforme descrito, os estudos realizados foram conduzidos até 84 segundos, entretanto a partir de aproximadamente 60 segundos o grau de conversão obtido mostrou-se

constante (figura 7.5). Esses dados confirmam que não houve a necessidade de irradiação a tempos maiores que 60 segundos para a temperatura de 20 ° C, na qual o experimento foi realizado.

A figura 7.5 mostra o comportamento da conversão do monômero em polímero na resina composta em função do tempo e demonstra a confiabilidade do sistema de aquisição de dados em função do tempo, neste trabalho. Esta não é uma tarefa fácil, principalmente para medidas após curtos tempos de exposição à radiação, mas é um dado de extrema importância para conhecer o comportamento de resinas compostas ou qualquer material polimerizável nos primeiros instantes do processo de polimerização.

A implementação de um sistema de observação temporal de fotopolimerização da resina composta mediante uso da Espectroscopia Raman Dispersiva (ERD), teve por característica principal a associação de um software externo, controlando o software *Winview*, a um filtro RG 715 que bloqueou totalmente a radiação EM emitida pelo LED. Esses dois componentes permitiram uma ampliação na análise feita por meio da Espectroscopia Raman Dispersiva.

Por meio da macro foi possível gravar uma seqüência de teclas num determinado espaço de tempo e editá-las em milissegundos e dessa forma realizar a aquisição de espectros em intervalos de tempo curtos, respeitando o tempo de abertura e fechamento do diafragma de entrada do espectrômetro.

Não foram realizados cálculos estatísticos, com vários corpos-de-prova, devido à dupla ligação alifática não alterar-se em relação ao deslocamento Raman em 1640 cm^{-1} , a Espectroscopia Raman Dispersiva observa a variação de ligações C=C com o tempo.

9 Conclusões

Este trabalho procurou destacar a implantação de um sistema que permitiu avaliar a reação de fotopolimerização da resina composta odontológica fotopolimerizada por um LED, em função do tempo.

A associação de um *software* externo ao sistema de aquisição de espectros aperfeiçoou e padronizou o experimento, permitindo, por meio da espectroscopia Raman Dispersiva, a análise de toda a dinâmica da reação de fotopolimerização com intervalos de tempo de aquisição constantes, extremamente curtos, que podem ser definidos em até 1 segundo.

A análise dos resultados obtidos por meio da Espectroscopia Raman Dispersiva permitiu concluir que o grau de conversão alcançado no processo de fotopolimerização, por volta de 50% , foi efetivo e está dentro dos padrões existentes na literatura. Após o término do tempo recomendado pelo fabricante da resina composta o processo de fotopolimerização se apresentou constante e estável para a temperatura do corpo-de-prova no experimento, que foi de 20° C.

Por meio da Espectroscopia Raman Dispersiva foi possível fazer a observação não invasiva de toda a reação de polimerização da resina composta em função do tempo, dado de extrema importância para conhecer o comportamento de resinas compostas ou qualquer material polimerizável.

10 Sugestões para estudos futuros

Em futuros trabalhos poderia ser feita uma análise mais específica da largura de banda da dupla ligação carbônica (1640 cm^{-1}), para verificar se existe a possibilidade de modificar a resolução sem comprometer o sinal, o que implicaria num maior sinal e conseqüentemente um menor tempo de aquisição dos espectros (LAZARO, 2004). Desta maneira poder-se-ia avaliar transições mais rápidas do processo que, neste caso, poderiam não estar refletidas no resultado obtido em função do tempo de aquisição utilizado, 5 segundos.

Também poderia ser realizada a observação quantitativa do grau de polimerização da resina composta em função do tempo para diversas temperaturas do corpo-de-prova, o que permitiria se avaliar, quanto que a fármaco-cinético desta reação é influenciada pela temperatura do ambiente.

Utilizando este método abre-se a possibilidade de avaliar a reação de polimerização da resina composta em diversas condições de interesse. Tais como, a utilização de uma lâmpada halógena ou mesmo um super LED de 1500 mW, no lugar do LED de 230 mW utilizado neste trabalho.

Referências bibliográficas

ARAÚJO, R.M.; ARAÚJO, M.A.M; FERNANDES, R.V.B. Efeito da intensidade de luz e irradiação de calor de fotopolimerizadores em função do tempo de uso. **J. bras. Odontol. Clín.**; v.1, n.16, p.50-55, nov.-dez. 1997.

BARATIERI, L.N.; MONTEIRO JR, S.; ANDRADA, M. A C. **Estética – Restaurações adesivas diretas em dentes anteriores fraturados**. São Paulo: Quintessence/Santos, 1995. p. 397.

BAYNE, S.C.; THOMPSON, J.Y; WIKERSON, M. A characterization of first-generation flowable composites. **J. Am Dental Ass.** v.129, p. 567.1998.

BOWEN, R.L. Dental filling material comprising vinyl-silane-treated fused sílica and binder consisting of the reaction product of bisphenol and glycidil metacrylate. **US P.I. Patent 3,006.112, 1962.**

BRIDGES, W.B. Laser Oscillation in singly ionized argon in the visible spectrum **Applied Physics Letters**. v. 4, n. 7, p. 128. 1964.

CATALINA, F.; PEINADO, C; ASUNCION, A; SCHNABEL, W. Using linear and branched polysilanes for the photoinitiated polymerization of a commercial silicone-acrylate resin. A real time FTIR study. *Journal of Photochemistry and Photobiology: Chemistry*, v.72 , n.6, p. 141. 2001.

CRAIG, RG. **Materiais dentários**. 10. ed., São Paulo: Santos, 2002.

DAVIDSON, C.L.; DEGEE, A.J; FEILZER, A. The competition between the composite-dentin bond strength and the polymerization contraction stress. **J. Dent. Res.** v.63,. p.1396-1399.1984.

DUKE, S. Light-emitting diodes in composite resin photopolymerization. **Compendium**. v.22, n.9, p.722-725.2001.

FOUASSIER, J.P. **Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring- Fundamentals and Applications**. Cincinnati: Hanser / Gardner Publications, 1995.

GENESTRA, M. Aspectos bioquímicos e biofísicos da utilização de resinas fotopolimerizáveis. **Rev.cons. Reg. Odontol Pernambuco**, v. 3, n. 2, jul./dez, 2000. p. 71-79.

HAITZ, R.H.; CRAFT, M.G.; WEISSMAN, R.H. Light emitting diodes. In: BASS, M **Handbook of optics**. 2. ed. Cincinnati : Hanser / Gardner Publications, 1995. p. 12-16.

IMAZATO, S.; MCCABE, J.F.; TARUMI, H.; EHARA, A; EBISU, S. Degree of conversion of composites measured by DTA and FTIR. **Dental Materials**. v.17, n.2, 2001. p. 178-183.2001.

JOHNSON, G.H.; BALES, G.E; POWELL, L.V. Clinical performance of posterior composite resin restorations. **Quintessence International**, v.23, p 705.1992.

KNEZEVIC, A.; TARLE, Z.; MENIGA, A; SUTALO, J. PICHLER; RISTIC, M. Photopolymerization of composite resins with plasma light. **Journal of Oral rehabilitation**. v. 29, n. 8, p. 782-787.2002.

KERBOUC'H P, LEBAUDY P, LECAMP L, BUNEL C. Numerical simulation to correlate photopolymerization kinetics monitoring by RT-NIR spectroscopy and photocalorimetry. **Thermochimica Acta**. v.410, n.1-2, p. 73-78.2004.

LAZARO, J.C. **Estudo e caracterização de um sistema automático de reconhecimento e retirada de placas ateromatosas utilizando laser**. 2004. 56 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Biomédica) – Instituto de pesquisa e Desenvolvimento, Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, 2004.

LEAN, J.M. **Materiais dentários e suas aplicações**. São Paulo: Santos, 1989.

LOPES; L.A.; et al. **Manual de Lasers e suas aplicações** - p.4 Disponível em <http://www.kondortech.com.br/>. Acesso em março de 2005.

LOMMES, R.K.; TAYLOR, J.C.W. A Cold Cathode pulsed gas laser R.K. **Review Of Scientific Instruments**. v. 42, n. 6, p. 766.1971.

LONG, D.A **Raman Spectroscopy**. McGraw-Hill, New York, 1977. p.1-12.

LOVELL, L.G.; NEWMAN, S.M; BOWMAN, C.N. The effects of light intensity, temperature and monomer composition on the polymerization behavior of dimethacrylate dental resins. **J. dent. Res.**, v.78, p.1469-1476, 1999.

MATSUMOTO, H.; GRES, J.E.; MARKER, V.A.; OKABE, T.; FERRACANE, J.L.; HARVEY, G.A. Depth of Cure of Visible Light-cured Resin: Clinical Simulation. **J Prosthet Dent.** v.55, p. 574-578.2000.

MCLEAN, J.W. A review of current acrylic filling materials and techniques. **Dent Practit.**, v.53, n.4 p. 176-182.1951.

MILLS, R.W; Blue light emitting diodes – an other method of light curing? **Brit Dent J**, v.12,n.3, p.169-178.1995.

NOMOTO, R.; UCHIDA, K; HIRASAWA, T. Effect of light intensity on polymerization of light-cured composite resins. **Dent Mater J**; v.13, n.2, p..198-205.1994.

NOORT, V.R. **Introduction to dental materials**. 3.ed., London: Baltimore Mosky, 1994.

O'BRIEN, W.J. **Materiais dentários.**, Rio de Janeiro: Interamericana, 1981.

ODIAN, G. **Principles of polymerization**. McGraw-Hill: New York, 1982.

PEARSON, G.J; LONGMAN, C.M; Water sorption and solubility of resin-based materials following inadequate polymerization by a visible-light curing system. **J Oral Rehabil** ; v.16, n.1, p. 57-61.1989.

PEUTZFELDT, A. Resins composites in dentistry: the monomer systems. **Eur. J. Oral Sci.**, v. 105, p. 97-116.1997.

PHILLIPS, R.W. **Materiais dentários de Skinner**. 10. ed., Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1991.

PIANELLI, C. The micro-Raman Spectroscopy, a useful tool to determine the degree of conversion of light-activated composite resins. **J. Biomed. Mater. Res.: Appl.Biomater.**, v. 48, p. 675-681.1999.

POMRINK, G.J.; DICICCO, M.P.; CLINEFF, T.D; ERBE, E.M. Evaluation of the reaction kinetics of CORTOSS (TM), a thermoset cortical bone void filler. **Biomaterials**. v.24, n.6, p.1023-1031.2003.

RAMAN, C.V; KRISHNAN, K.S. The optical analog of the Compton effect **Nature** . v.121, p. 711.1928.

RODRIGUES, M.R; NEUMANN, M.G. Fotopolimerização: princípios e métodos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v.13, n.4, p. 276-286.2003.

RUEGGEBERG, FA. et al. Effect of light intensity and exposure duration on cure of resin composite. **Operative dentistry**, v. 19, p. 26-32. 1994.

SANDER, B.; KAMMER, S.; WARTEWIG, S. Cross linking copolymerization of epoxy methacrylates as studied by Fourier transform Raman spectroscopy. **Polymer**, v. 37, n. 21, p. 4705-4712, 1996.

SANTOS,M.J.M.C.; SOUZA,J.M.H.S; MONDELLI, R.F.L. Novos conceitos relacionados a fotopolimerização das resinas compostas. **Jornal brasileiro de dentística**. v.32, p.14-21.2002.

SCHRADER, B. **Infrared and Raman Spectroscopy**. Eur. VCH Publishers Inc. 1995.

SMEKAL, A. The quantum theory of dispersion. **Naturwissenschaften**, v.11, p. 873.1923.

SOARES, L.E.S.; MARTIN, A.A.; PINHEIRO, A.L.B; PACHECO, M.T.T. Vicker's hardness and Raman spectroscopy evaluation of a dental composite cured by argon laser and a halogen lamp. **Journal of Biomedical Optics**.v.9, n.3, p. 601-608. 2004.

SOCKWELL, C. L. Clinical evaluation of anterior restorative materials. **Dent. Clin. N. Amer.**, v.20, n.2, p.403-22.1976.

STANSBURY, JW. DICKENS SH. Determination of double bond conversion in dental resins by near infrared spectroscopy. **Dental Materials**, v.17, p. 71-79.2001.

STANSBURY, J.W.; LU, H.; BOWAN, C.N. Towards the elucidation of shrinkage stress development and relaxation in dental composites. **Dental Materials**. v.20, n.10, p.979-986.2004.

STAHL, F. Light-emitting diode polymerization of dental composites: flexural properties and polymerization potential. **Biomaterials**. v.21, p.1379-1385, 2000.

SWARTZ, M.L.; PHILLIPS, R.W; RHOBES, B. **Visible light-activated resins: Depth of cure.** *J. Am. Dent. Assoc.* , p:106-634.1983.

SWIFT, E.J. Visible light curing. *J. Esth. Rest. Dent.*, v13, p.16-17.2001.

TARLE, Z.; MENIGA, A.; RISTIC, M.; SUTALO, J.; PICHLER, G; DAVIDSON, C.L. The effect of the photopolymerization method on the quality of composite resin samples. *Journal of Oral rehabilitation* v. 25, n. 6, p. 436-442.1998.

THORMANN, J; LUTZ F. The type testing of light-polymerization equipment, II: the 1998 status. Universitat Zurich. *Schweiz Monatsschr Zahnmed*; v. 109, n.12, p.1299-1323.1999.

TRUJILLO, M.; NEWMAN, S.A; STANSBURY, J.W. Use of near-IR to monitor the influence of external heating on dental composite photopolymerization. *Dental Materials*. v.20, v.8, p.766-777.2004.

VARGAS, M.A.; COBB, D.S; SCHMIT, J. Polymerization of composite resins: argon laser versus conventional light. *Operative Dentistry* . v.23, p. 87.1998.

XU, J. High-pressure infrared and FT-Raman investigation of a dental composite. *Biomaterials*, v. 18, n. 24, p. 1653-1657.1997.

WICKSTED, J.P.; ERKENS, R.J.; MOTAMEDI, M; MARCH, W.F. Raman spectroscopy studies of metabolic concentrations in aqueous solutions and in aqueous humor species. *Appl Spectrosc.*, v 49, p.987-993.1995.

YAP A.; WANG H.B.;SIOW KS; GAN LM. Polymerization shrinkage of visible-lightcured composites. *Operatory Dentistry* . v.25, p.98-103.2000.

YAP, A.; LEE, HK; SABAPATHY, R. Release of methacrylic acid from dental composites. *Dental Materials*, n.16, p. 172-179.2000.

Anexo A

A seqüência de teclas do experimento foi digitada e gravada numa seqüência de macro. Essa seqüência de digitações foi editada na tela principal do software *Aim Keys 4*.

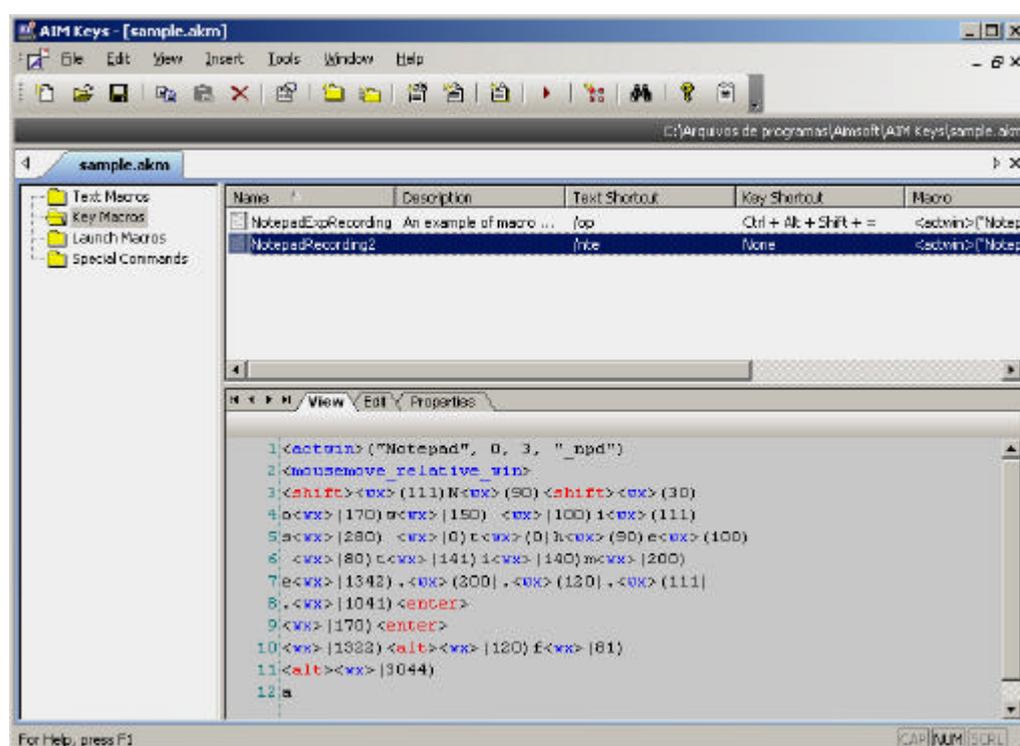


Figura: Tela principal do software *Aim Keys 4*.

Após a digitação da seqüência de teclas do experimento num intervalo de tempo qualquer, os intervalos de tempo de cada tecla foram editados de tal forma que toda a seqüência de teclas não ultrapassasse 1 segundo.

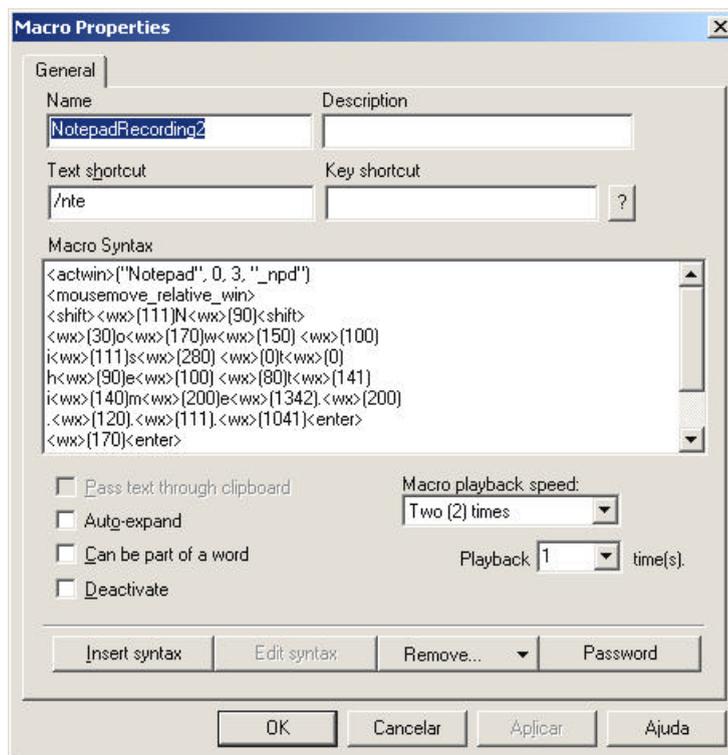


Figura: Edição do tempo de pressionamento de cada tecla e m milissegundos.

O tempo total do pressionamento de teclas foi somado com os segundos de acumulação da aquisição Raman resultando nos intervalos de tempo programados de aquisição que foram de 0 a 84 segundos com uma aquisição a cada 6 segundos.