

Artigo Original

recebido: 16/12/97 e aceito: 05/01/99

**Dureza das resinas
odontológicas e quantidade de
radicais determinadas por ESR**

*Hardness of dental composite
resins and free radical quantity
determination by ESR*

W. Sano

Professor Doutor, Instituto de Física da Universidade de São Paulo, Departamento de Física Aplicada, Caixa Postal 66318, 05315-970 - São Paulo, SP.
Email: sano@if.usp.br

C.B.M. Mello

Professora, Universidade Ibirapuera, Avenida Iraí 297 - Cep.: 04082-000 - São Paulo, SP.

Resumo

As resinas odontológicas fotoativadas mesmo sendo as mais amplamente utilizadas, atualmente, em restaurações dentárias, o seu processo de fotopolimerização não está completamente explicado. As do tipo que contem Bis-GMA e carga inorgânica de zircônia e sílica foram estudadas após fotoativadas, de maneira convencional, por luz visível. Espectros de ESR (Electron Spin Resonance) foram registrados, periodicamente, ao longo de um mês, começando imediatamente após a ativação, obtendo com isto o decaimento, ao longo do tempo, do número relativo de radicais livres. Ficou confirmado que ocorre polimerização, posterior à irradiação luminosa, concordando com Watts *et alii* (1987) que verificaram que a dureza de uma resina semelhante aumentava com o passar do tempo. Pelo decaimento da intensidade dos espectros de ESR foi possível concluir que esta polimerização ocorre graças aos radicais livres remanescentes da fotoativação. Inicialmente, metade de tais radicais são convertidos em polímeros em 1,2 dias, concordando com os números de dureza que de 45% da dureza máxima ao término da irradiação atinge o valor 90% após um dia. A conversão depois é mais lenta, com uma meia-vida de 12,6 dias, o que também está de acordo com as medidas de dureza que do valor de 96% após uma semana, leva um mês para atingir o valor de 100%.

Palavras-chave: dureza, resina odontológica, resina composta, radical livre, ESR, ressonância de spin eletrônico.

Abstract

Light-curing composite resins even being today one of the most used in restorative dental works its photo-polymerization process had not been completely explained. The type containing Bis-GMA and inorganic charge of zircon and silica was studied after its activation by a conventional visible light unit. Electron Spin Resonance (ESR) spectra were obtained along one month, commencing immediately after the activation and then recording periodically, so obtaining the decay over time of the relative number of the free radicals. A post-curing evidence was observed in agreement with Watts et alii (1987) who have been reported the evolution of the hardness number over time of similar materials. Analyzing the decay of the ESR intensity after the light activation, it is concluded that the resin cure process is due to the remaining radicals. Firstly half of them is converted in 1.2 days, in agreement with the results of the hardness number which starts from 45% and in one day attains 90% of the maximum value. Latterly they decay more slowly, with half-life of 12.6 days, also in agreement with the hardness number which varies from the value 96% at one week and reaches the 100% only after one month.

Keywords: hardness, dental composite, free radical, ESR, electron spin resonance.

Introdução

Introduzido comercialmente na década de 1970, as resinas odontológicas fotopolimerizáveis para restaurações dentárias, também denominadas pelos dentistas de resinas compostas, vem tendo enorme sucesso devido a sua cor muito próxima do dente natural e, sobretudo, pela sua facilidade de manuseio por não exigir um limite de tempo na colocação desta resina no dente em tratamento. Isto porque a polimerização da resina é ativada por luz, após a sua instalação, através de uma fonte própria fornecida, em geral, pelos fabricantes destas resinas. São compósitos formados basicamente por mistura de metacrilatos dos tipos Bis-GMA (bisfenol-glicidil-metacrilato) e TEGDMA (trietileno-glicol-dimetacrilato) mais cargas inorgânicas que nas amostras utilizadas eram de zircônia e sílica. Além disso, faz parte da sua composição química, também, pequenas quantidades de moléculas foto sensíveis, as canforoquinonas. Estas moléculas quando submetidas à ação de luz, de preferência com comprimento de onda próxima de 468 nanômetros, pois tem pico de absorção neste comprimento de onda, geram radicais iniciadores que quebram as ligações duplas dos metacrilatos disparando a reação de polimerização em toda a amostra.

As características mais importantes destas resinas, juntamente com suas principais referências bibliográficas, foram relatadas por Ruyter (1985).

Uma das técnicas mais utilizadas para se estudar estas substâncias é a medida da sua dureza merecendo destaque o trabalho de Watts *et alii* (1987) que determinaram a dureza Knoop de resinas de vários fabricantes logo após o término da irradiação e ao longo do tempo; tendo observado um aumento significativo da dureza nas primeiras horas até atingir praticamente um valor máximo após uma semana, aumentando discretamente até o fim do período de estudo de um mês. Eles atribuíram esta evolução (do valor da dureza) à continuidade do processo da polimerização após o término da fotoativação. Realiza-se o presente trabalho com o intuito de confirmar este comportamento com uma outra técnica, a ESR (Electron Spin Resonance), que tem a vantagem de conservar intacta uma amostra após a realização de uma medida, além de ser uma técnica que é sensível ao estado microscópico da matéria enquanto que a medida da dureza caracteriza seu estado macroscópico. Este tipo de estudo tem sua relevância por contribuir para um melhor entendimento do processo de polimerização destes materiais visando a obter uma restauração dentária de melhor qualidade clínica.

Recentemente Unterbrink *et alius* (1995) alertaram que uma polimerização muito rápida, com aplicação de luz muito intensa, provoca uma excessiva contração do material provocando infiltração salivar na cavidade dentária tratada comprometendo clinicamente o trabalho do dentista. De fato Goraci *et alii* (1996) verificaram pela técnica de microscopia eletrônica de varredura que a resina polimerizada mais lentamente adere melhor à superfície da dentina.

A aplicação da técnica de ESR neste tipo de material foi feita pela primeira vez por Ottaviani *et alii* (1992) que observaram espectros devidos à radicais livres de monômeros não polimerizados retidos na matriz sólida. Observaram que a intensidade deste espectro cresce à medida que o tempo de irradiação com a luz aumenta resultante do incremento da reação de conversão polimérica e que uma vez interrompida a fotoativação o número de radicais decai ao longo do tempo. Burtscher (1993) usando a mesma técnica mediu a meia vida destes radicais e relatou que ela diminui logaritmicamente com o aumento da temperatura. Entretanto, nenhum deles empreendeu um estudo mais detalhado no intervalo de tempo imediatamente após a irradiação de cerca de uma semana. Considerando que é neste breve espaço de tempo que o processo de polimerização tem um grande impulso pretende-se contribuir com o presente trabalho para confirmar que os radicais livres remanescentes da fotoativação é que de fato tem esta importante função de completar a polimerização.

Material e Método

As amostras utilizadas foram fabricadas e fornecidas pela 3M e são do tipo Z100 A3.5 e foram preparadas para serem estudadas pela técnica de ESR num molde de borracha de silicone de 2 mm de espessura com um furo de 2,5 mm de diâmetro. O molde era apoiado numa placa de vidro plano e o orifício preenchido por inteiro com a resina por meio de uma espátula de plástico. A ativação foi feita por meio de uma fonte fabricada pela Kerr, modelo XR, operando com 200 mW/cm² de potência luminosa, com a amostra mantida dentro do molde e a sua superfície voltada para a luz coberta com um filme transparente de PVC para evitar o contato direto da amostra com a ponteira do cabo condutor de luz feito de fibra óptica. Este cuidado serviu também para evitar a conhecida reação do oxigênio do ar com a superfície da resina que ocorre durante a fotoativação.

O espectrômetro de ESR utilizado foi da marca JEOL, modelo JES-PE-3X que opera na banda

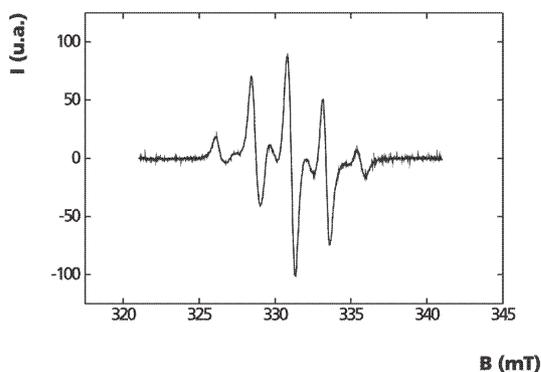


Figura 1. Espectro de ESR

$X(=9,6 \text{ GHz})$. A intensidade pico a pico da linha central, a maior dentre as cinco linhas de maior destaque foi considerada proporcional ao número de radicais livres conforme é apresentado na Figura 1. As medidas foram feitas sempre à temperatura ambiente. Para a determinação da curva de decaimento do número de radicais livres os espectros de ESR de uma mesma amostra foram obtidos em intervalos de tempos escolhidos de modo que fosse avaliado com detalhe seu comportamento ao longo de um mês quando a sua meia vida atingia um valor constante. As amostras foram guardadas à temperatura ambiente e ao ar livre sem nenhuma condição especial de armazenamento. A temperatura ambiente média foi de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ durante o período de trabalho.

Resultados e Discussão

Os resultados, apresentados na Figura 2, indicam que nas primeiras horas após a fotoativação há uma rápida queda do número de radicais livres com uma meia vida de 1,2 dias. Na parte final do decaimento a meia vida é de 12,6 dias, coerente com os resultados obtidos por Burtscher (1993).

Pelo estudo de Watts *et alii* (1987) para uma resina Silux fabricada pela mesma 3M, mantida a $23 \text{ }^\circ\text{C}$, nota-se que a sua dureza imediatamente após irradiada por 20s é de cerca de 46% do valor máximo, de 77% após uma hora, de 90% após um dia e de 96% após uma semana, considerando-se o valor máximo aquele obtido em um mês. Estes atribuem ao incremento no valor da dureza à continuidade do processo de polimerização.

Muitos autores não se deram conta que ocorre uma polimerização posterior à ativação, e dentre os que admitem poucos a atribuem aos radicais. Por exemplo, Ottaviani *et alii* (1992) apontaram que o tempo

recomendado pelos fabricantes é insuficiente porque com este tempo não se atinge o nível máximo do número de radicais e Burtscher (1993) cita três referências em que a polimerização pós ativada é atribuída exclusivamente aos monômeros ainda não reagidos, hipótese esta que ele não concorda porque resultados de Wu *et alius* (1983) e Eliades *et alii* (1987) indicaram que o número de ligações duplas dos monômeros remanescentes não varia dentro de 24 h após a ativação. Verifica-se que Ottaviani *et alii* (1992) não observaram o decaimento do número de radicais livres com suficiente detalhe procurando confrontar com os resultados obtidos por outras técnicas. Como o número de monômeros residuais, não reagidos, estão na faixa de 25 a 60% da quantidade inicial (Cook, 1985) tudo indica que a técnica de absorção no infra vermelho utilizado para determinar o número de ligações duplas pode não ter apresentado sensibilidade para detectar uma pequena variação que pode até ocorrer por reação direta com radicais livres que foram detectados no presente trabalho. A técnica de ESR é sensível ao número de radicais que são responsáveis diretos pelo processo de polimerização o que nos leva a crer que realmente ocorre polimerização após o término da fotoativação como concluíram Watts *et alii* (1987).

Para assegurar que os resultados obtidos no presente trabalho com ESR podem ser comparados com os dados da variação do valor de dureza no decorrer do tempo, de Watts *et alii* (1987), foram realizados, também, no término desta experiência, medidas de dureza nas nossas amostras utilizadas para as medidas de ESR. Como foram obtidos valores médios de dureza Vickers de 100 kg/mm^2 , que é um valor normalmente esperado para uma amostra do

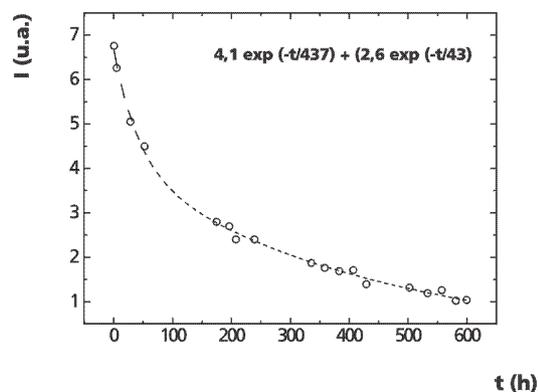


Figura 2. Curva de decaimento.

tipo que foi usado e que atingiu um grau máximo de polimerização, é certo que as nossas amostras tiveram a mesma evolução relatada no trabalho citado e, por tanto, a comparação feita é inteiramente válida.

Conclusão

Estudando a maneira como decai o número de radicais livres numa resina dentária ao longo do tempo e comparando com o que Watts *et alii* (1987) obtiveram com os números de dureza, na mesma escala de tempo, concluiu-se que são os radicais restantes da fotoativação que continuam reagindo para completar o processo de polimerização. Nos primeiros instantes eles são altamente reativos, pois, decaem com uma meia vida de 1,2 dias, ou seja metade dos radicais não reagidos durante a fotoativação são convertidos em polímeros neste período, pois se verifica que nesta ocasião a dureza aumenta de 46% para 90% do valor final. Posteriormente, os radicais são convertido mais lentamente, pois, decaem com meia vida de 12,6 dias, de pleno acordo com o que ocorre com os valores de dureza que, também, passam a aumentar mais lentamente, de 96% de dureza atingida em uma semana só atinge o valor 100% depois de um mês.

Agradecimentos

Agradecemos ao Dr. R. Y. Ballester pelas sugestões e empréstimo da fonte de luz, ao Dr. M. A. Menezes pelos comentários e a 3M do Brasil pelo fornecimento das amostras. Este trabalho contou com o apoio financeiro da FINEP, FAPESP, CAPES e CNPq.

Referências

- Burtscher, P. (1993). "Stability of Radicals in Cured Composite Materials". *Dental Materials*. v. 9, n. 4, p. 218-221.
- Cook, W.O. (1985) "Polymerization Defects in Composite Resins". *Proceedings of the International Symposium on Posterior Composite Resin Dental Restorative Materials*, Eds.: G. Vanherle and D. C. Smith, Utrecht: Peter Szulc Publishing, p. 273-286.
- Eliades, G.C., Vougiouklakis, G.J. and Caputo, A.A. (1987). "Degree of Double-Bond Conversion in Light-Cured Composites". *Dental Materials*. v. 3, n. 1, p. 19-25.
- Goraci, G., Mori, G. and Martins, L.C. (1996). "Curing Light Intensity and Marginal Leakage of Resin Composite Restoration". *Quintessence International*. v. 25, n. 5, p. 355-362.
- Ottaviani, M.F., Fiorini, A., Mason, P.N. and Corvaja, C. (1992). "Electron Spin Resonance Studies of Dental Composites: Effects of Irradiation Time, Decay over Time, Pulverization, and Temperature Variations". *Dental Materials*, v. 8, n. 2, p. 118-124.

- Ruyter, I. E. (1985). "Monomer Systems and Polymerization". In: *Posterior Composite Resin Dental Restorative Materials*, Eds.: G. Vanherle and D. Smith, The Netherlands: Szule Pub., p. 109-135.
- Unterbrink, G. L. and Muesner, R. (1995). "Influence of Light Intensity on two Restorative Systems". *Journal of Dentistry*. v. 23, n. 3, p. 183-189.
- Watts, D. C., Amer, O. M. and Combe, E. C. (1987). "Surface Hardness Development in Light-Cured Composites". *Dental Materials*. v. 3, n. 5, p. 265-269.
- Wu, W. and Fanconi, B. M. (1983). "Post-Curing of Dental Restorative Resin". *Polymer Engineering and Science*. v. 23, p. 704-707.