



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

BRUNA CRISTINA AMORIM

**ESTUDO DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO E REATIVIDADE  
DE RADICAIS LIVRES APRISIONADOS EM MATERIAIS  
ODONTOLÓGICOS**

---

Londrina  
2018

BRUNA CRISTINA AMORIM

**ESTUDO DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO E REATIVIDADE  
DE RADICAIS LIVRES APRISIONADOS EM MATERIAIS  
ODONTOLÓGICOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Física.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Di Mauro  
Coorientador: Prof. Dr. Bruno Luiz Santana Vicentin

Londrina  
2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Amorim, Bruna Cristina.

Estudo do processo de polimerização e reatividade de radicais livres aprisionados em materiais odontológicos / Bruna Cristina Amorim. - Londrina, 2018.  
129 f. : il.

Orientador: Eduardo Di Mauro.

Coorientador: Bruno Luiz Santana Vicentin.

Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2018.

Inclui bibliografia.

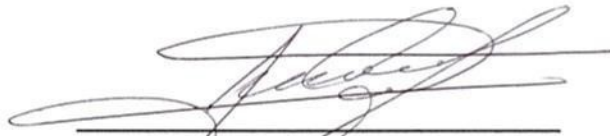
1. Polímeros odontológicos - Tese. 2. Ressonância paramagnética eletrônica - Tese. 3. Decaimento de radicais livres - Tese. 4. Propriedades microestruturais - Tese. I. Di Mauro, Eduardo. II. Vicentin, Bruno Luiz Santana. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

BRUNA CRISTINA AMORIM

**ESTUDO DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO E REATIVIDADE DE  
RADICAIS LIVRES APRISIONADOS EM MATERIAIS ODONTOLÓGICOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Física.

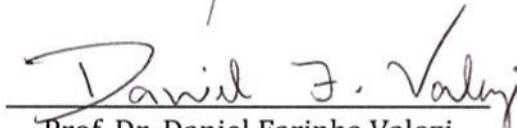
**BANCA EXAMINADORA**



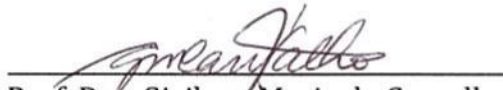
Coorientador: Prof. Dr. Bruno Luiz Santana  
Vicentin  
Universidade Estadual de Londrina - UEL



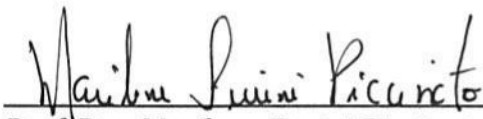
Prof. Dr. Alexandre Urbano  
Universidade Estadual de Londrina - UEL



Prof. Dr. Daniel Farinha Valezi  
Universidade Estadual de Londrina - UEL



Prof. Dra. Gizilene Maria de Carvalho  
Universidade Estadual de Londrina - UEL



Prof. Dra. Marilene Turini Piccinato  
Universidade Federal Tecnológica do Paraná -  
UTFPR

Londrina, 19 de junho de 2018.

À minha família, pelo apoio incondicional.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, autor da minha fé.

Aos meus pais José Wagner e Cristina, por estarem sempre presentes e cujo incentivo foi fundamental; aos meus irmãos Wagner e Yan e minha avó Dirce. Não há palavras que descrevam a importância de vocês nessa jornada.

Ao professor Eduardo Di Mauro pelo apoio e compreensão durante esta trajetória.

Ao professor e amigo Bruno Luiz Santana Vicentin, cuja ajuda foi nada menos que essencial.

Aos professores Gizilene Maria de Carvalho, Edwin Fernando Ruiz Contreras e Daniel Farinha Valezi pelas valiosas sugestões para este trabalho.

Aos amigos e colegas do Laboratório de Ressonância Paramagnética Eletrônica da Universidade Estadual de Londrina (LARPE-UEL).

Aos amigos do Departamento de Física que fiz ao longo destes anos.

À 3M ESPE pelo fornecimento de material odontológico.

À CAPES e Fundação Araucária pelo apoio financeiro.

AMORIM, Bruna Cristina. **Estudo do processo de polimerização e reatividade de radicais livres aprisionados em materiais odontológicos**. 2018. 129 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2018.

## RESUMO

Quando a polimerização de compósitos resinosos odontológicos é iniciada, seja pela fotoativação ou pela autoativação, muitos radicais livres são formados. Contudo, devido à vitrificação de sistema, nem todos radicais participam da polimerização, ficando aprisionados na rede quando o material torna-se rígido. Levando-se em conta a importância da eficiência de polimerização nas características finais dos materiais e a importância dos radicais livres como iniciadores de polimerização, este trabalho tem como proposta estudar as propriedades relativas à polimerização em duas etapas. Para a primeira etapa, foram realizadas medidas de Espectroscopia Vibracional no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR, da sigla em inglês) para calcular o grau de conversão de monômeros em polímeros e medidas de Microtomografia Computadorizada ( $\mu$ -CT) para determinar a contração de polimerização e o perfil de porosidade dos compósitos estudados. Para a segunda etapa, considerando que as estruturas moleculares dos radicais aprisionados têm sido determinadas (estes radicais são chamados por alguns autores de radical propagante e radical alílico), foi proposto um método para estimar seus tempos de meia vida separadamente. Para tanto, utilizou-se Espectroscopia por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) em banda -X e simulações computacionais para reproduzir o sinal do espectro. Por serem amplamente utilizadas em suas respectivas aplicações, foram escolhidas duas marcas comerciais: a resina Filtek Z350 – 3M ESPE e o cimento resinoso dual Allcem – FGM. O processo de polimerização da resina se inicia através de irradiação luminosa (fotoativação), contudo o cimento possui dois modos de ativação (fotoativação e autoativação). Assim, foi avaliada a influência da composição nas propriedades estudadas (comparando-se a resina fotoativada e o cimento fotoativado) e a influência do método de ativação (comparando-se o cimento fotoativado e o cimento autoativado). Os resultados deste trabalho demonstram que o grau de conversão depende tanto da composição quanto do método de ativação, enquanto que a porosidade é uma característica da composição do material. Não foram observadas diferenças de contração de polimerização em virtude dos dois modos de ativação do cimento. Por outro lado, observaram-se diferenças de contração de polimerização em decorrência da composição comparando-se a resina fotoativada e o cimento fotoativado. Com relação ao método proposto para determinar os tempos de meia vida dos radicais, obteve-se que radical alílico é aproximadamente duas vezes mais estável que o radical propagante, independentemente da composição ou método de ativação, indicando que a reatividade relativa dos radicais no compósito polimerizado não é influenciada por estes fatores.

**Palavras-chave:** Radicais livres. Resina fotoativada. Cimento resinoso dual. RPE. FT-IR.  $\mu$ -CT.

AMORIM, Bruna Cristina. **Study of the polymerization process and free radicals reactivity trapped in dental materials**. 2018. 129 p. PhD Thesis (Doctoral degree in Physics) – State University of Londrina, Londrina, 2018.

## ABSTRACT

When the polymerization of resins dental composites is initiated, either by photoactivation or selfactivation, many free radicals are formed. However, due to the vitrification of the system, not all radicals participate in the polymerization, being trapped in the net when the material becomes rigid. Considering the importance of the polymerization efficiency in the final characteristics of the materials and the importance of the free radicals as polymerization initiators, this work proposes to study the properties related to the polymerization in two stages. For the first step, Fourier Transform Infrared Vibrational Spectroscopy (FT-IR) measurements were performed to calculate the degree of conversion of monomers into polymers and measurements of Computerized Microtomography ( $\mu$ -CT) to determine the polymerization contraction and the porosity profile of the composites studied. For the second step, considering that the structures of the trapped radicals have been determined (these radicals are called by some authors of propagating and allylic radical), a method was proposed to estimate their half life times separately. For this purpose, Electronic Paramagnetic Resonance Spectroscopy (EPR) in -X band was used and computational simulations were carried out to reproduce the spectrum signal. Because they are widely used in their respective applications, two commercial brands were chosen: the Filtek Z350 - 3M ESPE resin and the Allcem - FGM dual resin cement. The polymerization process of the resin is initiated by light irradiation (photoactivation), however the cement has two modes of activation (photoactivation and autoactivation). Thus, the influence of the composition on the studied properties (comparing the photoactivated resin and the photoactivated cement) and the influence of the activation method (comparing the photoactivated cement and the self-activated cement) were evaluated. The work results show that the conversion degree depends on both the composition and the activation method, while the porosity is a material composition characteristic. No differences in polymerization contraction were observed due to the two modes of cement activation. However, differences of polymerization contraction were observed as a result of the composition, comparing the photoactivated resin and the photoactivated cement. Regarding the proposed method to determine the half-life times of radicals, it was obtained that allylic radical is approximately twice more stable than propagating radical, independently of the composition or activation method, indicating that the radicals relative reactivity in the polymerized composite is not influenced by these factors.

**Keywords:** Free radicals. Photopolymerizable resin. Dual resin cement. EPR. FT-IR.  $\mu$ -CT.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 2.1</b> – .....Representação das vibrações moleculares de estiramento e deformação angular. O sinal mais (+) indica movimento para fora da página; o sinal menos (-) indica movimento para dentro da página.....	21
<b>Figura 2.2</b> – Esquema básico de um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier.....	24
<b>Figura 2.3</b> – Espectro característico de raios X produzidos por um anodo de tungstênio. ....	26
<b>Figura 2.4</b> – Representação esquemática da precessão do vetor de spin $\vec{s}$ na direção do campo aplicado e sua componente $S_z$ ; momento de dipolo magnético $\vec{\mu}_e$ associado ao spin do elétron e sua componente $\mu_{e,z}$ .....	29
<b>Figura 2.5</b> – Representação do efeito Zeeman, ressonância e relaxação para um sistema de spins.....	31
<b>Figura 2.6</b> – Separação dos níveis de energia devido ao campo magnético aplicado e curva de absorção devido às transições entre os níveis de energias desdobrados.....	32
<b>Figura 2.7</b> – Largura de linha pico a pico e largura de linha a meia altura de um sinal de RPE.....	33
<b>Figura 2.8</b> – Representação esquemática da separação dos estados de energia devido ao efeito Zeeman e à interação hiperfina (à esquerda); derivadas da linha de absorção do átomo do hidrogênio (à direita).....	35
<b>Figura 2.9</b> – Efeito Zeeman e interações hiperfinas de um elétron desemparelhado com dois núcleos de hidrogênio (acima) e espectro de RPE previsto (abaixo).....	36
<b>Figura 3.1</b> – Termólise do peróxido de benzoíla para formar os radical benzoiloxi e fenil. ....	37
<b>Figura 3.2</b> – Estrutura molecular de alguns dos principais monômeros utilizados em compósitos dentais.....	41
<b>Figura 3.3</b> – Estrutura molecular de um sistema de fotoativação: canforoquinona e aminas terciárias DMAEMA e DMPT.....	45
<b>Figura 3.4</b> – Estrutura molecular de um sistema de autoativação: peróxido de benzoíla e a amina aromática DMPOH.....	45
<b>Figura 3.5</b> – Formação de dois tipos de radicais a partir da canforoquinona e da amina terciária alifática DMAEMA.....	47

<b>Figura 3.6</b> – Radicais formados a partir do sistema fotoativador canforoquinona/aminas em interação com os monômeros dimetacrilatos.....	48
<b>Figura 3.7</b> – Formas de ressonância do radical alílico e densidade de spin (em amarelo) do elétron desemparelhado.....	49
<b>Figura 3.8</b> - Interações hiperfinas dos elétrons desemparelhados com os prótons dos núcleos de hidrogênio próximos e as intensidades previstas para cada linha.....	50
<b>Figura 3.9</b> – Formação dos radicais livres primários PRI (radical amino) e PRII (radical benzoiloxi) a partir da interação do BPO com a amina.....	51
<b>Figura 3.10</b> – Formação dos radicais P1, P2 e <i>RIII</i> a partir da interação do peróxido de benzoíla com o monômero metacrilato de metila.....	52
<b>Figura 3.11</b> – Espectro de RPE dos radicais <i>RI</i> e <i>RIII</i> e sobreposição dos sinais de <i>RI</i> e <i>RIII</i> fornecendo o espectro típico de um polímero dimetacrilato odontológico.....	54
<b>Figura 4.1</b> – Resina Filtek Z350 da 3M utilizada para a preparação das amostras.....	57
<b>Figura 4.2</b> – Cimento resinoso dual Allcem da FGM utilizado para a preparação das amostras.....	57
<b>Figura 4.3</b> – Porta-amostra de teflon utilizado para realizar as medidas de $\mu$ -CT.....	61
<b>Figura 4.4</b> – Porta-amostras utilizados para realização das medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica.....	63
<b>Figura 5.1</b> – Espectro de infravermelho da resina antes e após a polimerização promovida pela fotoativação.....	66
<b>Figura 5.2</b> – Espectro de infravermelho do cimento antes e após a polimerização promovida pela fotoativação.....	67
<b>Figura 5.3</b> – Espectro de infravermelho, em diferentes tempos, do cimento com polimerização promovida pela autoativação.....	67
<b>Figura 5.4</b> – Variação do grau de conversão do cimento com polimerização promovida pela autoativação em função tempo.....	68
<b>Figura 5.5</b> – Ilustração da polimerização do material no porta-amostra e área de contração de uma projeção superficial da amostra.....	70
<b>Figura 5.6</b> – Perfil de porosidade da resina antes da polimerização (R), da resina fotoativada (RF), do cimento fotoativado (CF) e do cimento autoativado (CA).....	71
<b>Figura 5.7</b> – Contração de polimerização da resina fotoativada em função da altura.....	72

<b>Figura 6.1</b> – Simulação dos espectros de $MgO:Mn^{2+}$ , radical <i>RIII</i> e radical <i>RI</i> , fornecendo as linhas de RPE obtidas, as quais são provenientes da sobreposição das linhas do composto e do marcador de campo.....	76
<b>Figura 6.2</b> – Espectro de RPE típico do radical <i>RI</i> e relação entre a quarta linha e a linha central do espectro.....	78
<b>Figura 6.3</b> – Espectros simulados dos radicais <i>RIII</i> e <i>RI</i> e sobreposição das simulações de <i>RI</i> , <i>RIII</i> e do marcador de campo com o espectro da amostra 1 da resina fotoativada. ....	79
<b>Figura 6.4</b> – Espectros simulados dos radicais <i>RIII</i> e <i>RI</i> e sobreposição das simulações de <i>RI</i> , <i>RIII</i> e do marcador de campo com o espectro da amostra 2 da resina fotoativada. ....	81
<b>Figura 6.5</b> – Diminuição na intensidade do sinal de RPE da resina fotoativada em diferentes dias.....	83
<b>Figura 6.6</b> – Gráfico de decaimento do radical <i>RI</i> (propagante) para a amostra 1 da resina fotoativada.....	84
<b>Figura 6.7</b> – Gráfico de decaimento do radical <i>RIII</i> (alílico) para a amostra 1 da resina fotoativada.....	84
<b>Figura 6.8</b> – Gráfico de decaimento do radical <i>RI</i> (propagante) para a amostra 2 da resina fotoativada.....	85
<b>Figura 6.9</b> – Gráfico de decaimento do radical <i>RIII</i> (alílico) para a amostra 2 da resina fotoativada.....	86
<b>Figura 6.10</b> – Espectros simulados dos radicais <i>RIII</i> e <i>RI</i> e sobreposição das simulações de <i>RI</i> , <i>RIII</i> e do marcador de campo com o espectro do cimento fotoativado.....	87
<b>Figura 6.11</b> – Diminuição na intensidade do sinal de RPE do cimento fotoativado em diferentes dias.....	89
<b>Figura 6.12</b> – Gráfico de decaimento do radical <i>RI</i> (propagante) para o cimento fotoativado.....	89
<b>Figura 6.13</b> – Gráfico de decaimento do radical <i>RIII</i> (alílico) para o cimento fotoativado.....	90
<b>Figura 6.14</b> – Espectros simulados dos radicais <i>RIII</i> e <i>RI</i> e sobreposição das simulações de <i>RI</i> , <i>RIII</i> e do marcador de campo com o espectro do cimento autoativado.....	91
<b>Figura 6.15</b> – Diminuição na intensidade do sinal de RPE do cimento autoativado em diferentes dias.....	93

<b>Figura 6.16</b> – Gráfico de decaimento do radical <i>RI</i> (propagante) para o cimento autoativado.....	93
<b>Figura 6.17</b> – Gráfico de decaimento do radical <i>RIII</i> (alílico) para o cimento autoativado.....	94

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Bis-EMA	Dimetacrilato de polietileno glicol bisfenol-A
Bis-GMA	Dimetacrilato de glicidila bisfenol-A
BPO	Peróxido de benzoíla
CQ	Canforoquinona
DMAEMA	2-(Dimethylamino)ethyl methacrylate
DMPOH	4-(N,N-dimethylamine)phenetyl alcohol
DMPT	N,N-dimetil-p-toluidina
EDMA	Dimetacrilato de etileno glicol
FT-IR	Espectroscopia Vibracional no Infravermelho por Transformada de Fourier
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
RI	Radical livre propagante
RIII	Radical livre alílico
RPE	Ressonância Paramagnética Eletrônica
TEGDMA	Dimetacrilato de trietileno glicol
UDMA	Dimetacrilato de uretano
$\mu$ -CT	Microtomografia Computadorizada

## SUMÁRIO

1	<b>INTRODUÇÃO</b>	14
1.1	PROBLEMA	16
1.2	OBJETIVOS	16
1.2.1	Objetivos Gerais	17
1.2.2	Objetivos Específicos	17
1.3	JUSTIFICATIVA	18
1.4	ESTRUTURA DO TRABALHO	18
2	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	19
2.1	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO	19
2.1.1	O Espectrômetro de Infravermelho	23
2.2	MICROTOMOGRAFIA COMPUTADORIZADA	25
2.3	RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA	28
2.3.1	O Espectro de RPE. Parâmetros Principais.	31
2.3.2	Interação Hiperfina.	34
3	<b>RESINAS E CIMENTOS COMPÓSITOS BASEDOS EM POLÍMEROS DIMETACRILATOS UTILIZADOS EM ODONTOLOGIA</b>	37
3.1	FORMULAÇÃO DE UM COMPÓSITO DENTAL	37
3.2	ETAPAS DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO	46
3.2.1	Iniciação	46
3.2.2	Propagação e Terminação	54
4	<b>MATERIAIS UTILIZADOS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL</b>	56
4.1	RESINA E CIMENTO COMPÓSITOS UTILIZADOS	56
4.2	MÉTODOS	59
4.2.1	Espectroscopia Vibracional no Infravermelho por Transformada de Fourier	59
4.2.2	Microtomografia Computadorizada	60
4.2.3	Espectroscopia por Ressonância Paramagnética Eletrônica	62

5	<b>ESTUDO DAS CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAIS DOS COMPÓSITOS: MEDIDAS DO GRAU DE CONVERSÃO, POROSIDADE E ENCOLHIMENTO DE POLIMERIZAÇÃO DA RESINA FOTPOLIMERIZÁVEL Z350 E DO CIMENTO RESINOSO DUAL ALLCEM</b>	65
5.1	ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER	65
5.2	MICROTOMOGRAFIA COMPUTADORIZADA	70
6	<b>ESTUDO DO TEMPO DE MEIA VIDA DOS RADICAIS LIVRES DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS RESINOSOS USADOS EM ODONTOLOGIA</b>	75
6.1	HAMILTONIANA DE SPIN DOS RADICAIS RI E RIII	75
6.2	MÉTODO PROPOSTO PARA ESTIMAR O DECAIMENTO DOS RADICAIS RI E RIII	76
6.2	SIMULAÇÕES DOS ESPECTROS E DECAIMENTO DOS RADICAIS NA RESINA FOTOATIVADA	79
6.3	SIMULAÇÕES DOS ESPECTROS E DECAIMENTO DOS RADICAIS NO CIMENTO FOTOATIVADO.	86
6.4	SIMULAÇÕES DOS ESPECTROS E DECAIMENTO DOS RADICAIS NO CIMENTO AUTOATIVADO.	90
6.5	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS ATRAVÉS DA TÉCNICA DE RPE	94
6.6	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS PELAS TÉCNICAS DE RPE, FT-IR E M-CT	96
7	<b>CONCLUSÃO</b>	99
	<b>REFERÊNCIAS</b>	101
	<b>APÊNDICES</b>	110
	<b>APÊNDICE A – Parâmetros Espectroscópicos Utilizados nas Simulações</b>	111
	<b>APÊNDICE B – Artigo</b>	113

## 1 INTRODUÇÃO

Muito antes dos materiais modernos para restauração odontológica serem desenvolvidos, vários materiais, como o ouro, as amálgamas ou polímeros naturais, foram utilizados para este fim (ANUSAVICE, 2013). Um dente comprometido não tem implicância estética apenas, mas está relacionado diretamente com a saúde, o que impulsiona a ciência dos materiais de restauração odontológica a buscar constantemente novos materiais e técnicas para restauração de dentes afetados (FERRACANE, 2011; LEPRINCE *et al.* 2013).

Os polímeros sintéticos têm sido utilizados como material de restauração odontológica desde o início do século XX. A primeira resina restauradora com coloração semelhante à do dente foi introduzida na década de 1950. Essa resina consistia na mistura do monômero metacrilato de metila (MMA) e do poli(metacrilato de metila) (PMMA) em pó (ANUSAVICE, 2013). Alguns anos mais tarde, R. Bowen traz a primeira formulação de um material compósito baseado no monômero Bis-GMA, um metacrilato difuncional, reforçado por uma fase dispersa constituída por partículas de cerâmicas (BOWEN, 1963).

Espera-se que os polímeros de restauração odontológica cumpram alguns requisitos, como apresentar características físicas e químicas semelhantes a do dente, biocompatibilidade, boa estética e facilidade de manipulação. Os materiais comerciais disponíveis cumprem com eficiência apenas alguns destes requisitos, de forma que é justificado o esforço das pesquisas neste campo. De qualquer maneira, a escolha certa do material e sua manipulação correta são fundamentais para o sucesso do procedimento restaurador (FERRACANE, 2011).

As resinas compósitas restauradoras baseadas em monômeros dimetacrilatos são utilizadas em dentes afetados (por cárie ou algum outro dano), de maneira que estes retomem sua forma e função original. Para que a restauração seja bem sucedida, é necessário um procedimento adequado, o qual inclui a remoção da parte danificada e a desinfecção da região a ser restaurada. Em seguida, o material é depositado sobre o dente, modelado e, após a polimerização, polido. Na maior parte das resinas, a polimerização é iniciada por luz azul visível. O sistema de iniciação mais comum neste caso é composto pela canforoquinona e uma amina terciária (ANUSAVICE, 2013). A canforoquinona é uma molécula que absorve luz visível com comprimento de onda entre



400-500 nm (ROMANI; FAVARO; MASETTI, 1995). A canforoquinona excitada interage com a amina terciária, tornando-a ativa. A amina ativa então liga-se ao primeiro monômero, formando o radical livre que dará início ao processo de polimerização (TRUFFIER-BOUTRY *et al.* 2003).

Os cimentos poliméricos resinosos baseados em dimetacrilatos são compósitos semelhantes às resinas, porém com menor viscosidade (são mais fluidos). Eles surgem porque alguns tipos de restaurações (como cerâmicas ou ligas metálicas) necessitam de um material capaz de promover sua união com o remanescente da estrutura dental (NAMORATTO *et al.* 2013). A maior parte dos cimentos apresenta ativação dupla – fotoativação e autoativação. A autoativação geralmente é realizada pela interação de um peróxido orgânico, como o peróxido de benzoíla (BPO), com uma amina aromática. Esta interação produz radicais livres primários que, ao interagirem com o primeiro monômero, produzirão os radicais livres responsáveis pela polimerização (IRINI; DIMITRIS; KARAVA, 2006; FONTES *et al.* 2014). A reação do BPO com a amina ocorre em temperatura ambiente, sem a necessidade de uma fonte externa excitadora, como no caso da canforoquinona (KWON *et al.* 2012). A autoativação faz-se necessária tendo em vista que em alguns procedimentos, como cimentação do pino do canal radicular para retenção da restauração, a incidência luminosa não consegue atingir níveis apropriados em toda a extensão da cimentação para que se tenha uma polimerização adequada do material (VICENTIN, 2015).

Durante a polimerização do material, fatores intrínsecos relativos à composição, ou fatores extrínsecos, como o protocolo de fotoativação (LEPRINCE *et al.* 2013), têm influência sobre a eficiência da polimerização. Uma polimerização adequada é um dos requisitos necessários para se garantir a longevidade da restauração. Estes fatores estão ligados, direta ou indiretamente, à produção ou difusão dos radicais no material. Assim, tendo em vista a composição e o protocolo de fotoativação, alguns estudos investigam a dependência da quantidade de radicais livres aprisionados na rede após a vitrificação com relação à composição do material (OTTAVIANE *et al.* 1992; MENEZES; MUENCH, 1998; PEREIRA; TELO; NUNES, 2008), distância à fonte irradiante, tempo de exposição e tipo de fonte (MENEZES; MUENCH, 1998, LEPRINCE *et al.* 2010). Além do mais, estes fatores também têm influência em propriedade microestruturais importantes, como taxa de decaimento (dos monômeros) e grau de conversão de monômeros em polímeros (SILVA *et al.* 2008; OZTURK *et al.* 2010; RIBEIRO *et al.* 2011; VICENTIN, 2015),

contração de polimerização e perfil de porosidade (BRAGA; FERRACANE, 2004; JANG *et al.* 2015; BUREY *et al.* 2017).

Quando finalizada a polimerização, todos os componentes, como monômeros não reagidos, aminas e radicais livres, ficam aprisionados pela matriz. A Espectroscopia por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) é uma técnica não destrutiva que permite caracterizar amostras que contenham elétrons desemparelhados em sua estrutura. Este é o caso dos radicais livres. Um estudo antecedente determinou a estrutura molecular dos radicais formados durante a polimerização e que se mostram aprisionados no polímero vitrificado (TRUFFIER-BOUTRY *et al.* 2003). Além disso, trabalhos de RPE em multifrequência têm confirmado este resultado (FONTES *et al.* 2014; VICENTIN *et al.* 2016). Assim, tem sido demonstrado que dois tipos de radicais fornecem o sinal de RPE observado nos compósitos resinosos, os quais vêm sendo chamados na literatura de radical propagante e radical alílico (TRUFFIER-BOUTRY *et al.* 2003, LEPRINCE *et al.* 2010, LAMBLIN *et al.* 2010). Levando-se em conta o papel fundamental que os radicais desempenham como iniciadores de polimerização e uma vez que a estrutura de cada radical envolvido tem sido estabelecida, surge a importância de estudar estes radicais separadamente.

## **1.1 PROBLEMA**

Após a polimerização do material, seja ela iniciada pela fotoativação ou autoativação, os radicais livres aprisionados na rede fornecem um sinal de RPE que se mostra mais intenso assim que o material é polimerizado e que diminui com o passar do tempo. Embora muitas das propriedades dos compósitos tenham sido determinadas, não há um trabalho metodológico que caracterize o decaimento dos radicais individualmente, de forma que esta é uma propriedade ainda desconhecida destes materiais. Além disso, não é conhecida a influência da composição e mecanismos de ativação de polimerização sobre qualquer aspecto do comportamento desses radicais separadamente.

## **1.2 OBJETIVOS**

### 1.2.1 Objetivos Gerais

Tendo em vista os fatores intrínsecos ou extrínsecos que influenciam de forma direta ou indireta na produção e difusão dos radicais e que afetam propriedades microestruturais do material e considerando que o decaimento e tempo de meia vida dos radicais no compósito polimerizado é uma característica desconhecida, este trabalho foi dividido em duas frentes:

- a) estudo de propriedades microestruturais dos materiais escolhidos para a realização do trabalho. Nesta parte, as técnicas utilizadas foram a Espectroscopia Vibracional no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR), a qual permite calcular a quantidade de monômeros que é convertida em polímero e a Microtomografia Computadorizada ( $\mu$ -CT), técnica que permite estudar a contração de polimerização e o perfil de porosidade das amostras;
- b) estudo do decaimento dos radicais livres aprisionados na rede após a polimerização através de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE). Nessa etapa é proposto um método para estimar o tempo de meia vida de cada radical nos compósitos polimerizados. Uma vez que os materiais possuem diferentes composições e mecanismos de iniciação, é possível inferir quanto à influência destes fatores nos resultados obtidos.

### 1.2.2 Objetivos Específicos

Para a realização da proposta deste trabalho, os objetivos específicos delineados foram:

- a) calcular o grau de conversão de monômeros em polímeros através de medidas de FT-IR;
- b) verificar o encolhimento de polimerização e a porosidade dos materiais utilizados através da  $\mu$ -CT;
- c) executar experimentos de RPE em banda -X em compósitos resinosos ativados por mecanismos diferentes (fotoativação e autoativação);
- d) realizar simulações para os espectros obtidos em diferentes dias;

- e) encontrar a curva de decaimento em função do tempo, após a polimerização, dos radicais propagante e alílico em cada material utilizando-se das medidas de RPE realizadas e dos resultados obtidos pelas simulações;
- f) verificar a influência dos mecanismos de ativação e da composição dos materiais sobre o decaimento dos radicais livres.

### **1.3 JUSTIFICATIVA**

As propriedades finais do compósito utilizado no procedimento restaurador estão intimamente relacionadas com a eficácia de sua polimerização. A determinação das características destes materiais e o conhecimento dos processos que ocorrem durante e após a polimerização tem ajudado a entendê-los mais claramente, o que possibilita os avanços nesta área. Uma vez que o estudo individual dos radicais livres responsáveis pelo processo de polimerização é escasso, este trabalho contribui de forma inovadora ao propor um método mais adequado do que aquele que vem sendo utilizado para estimar o decaimento dos radicais propagante e alílico no material polimerizado. Através deste método é possível encontrar os tempos de meia vida dos radicais e inferir sobre a reatividade dos mesmos nos diferentes métodos de ativação.

### **1.4 ESTRUTURA DO TRABALHO**

O trabalho está dividido em cinco partes: no Capítulo 2 é feita uma revisão das técnicas utilizadas, isto é, RPE, FT-IR e  $\mu$ -CT; em seguida, o Capítulo 3 discorre sobre a formulação dos compósitos resinosos, as etapas do processo de polimerização, a estrutura dos radicais livres formados e o sinal de RPE destes materiais; o Capítulo 4 apresenta os materiais escolhidos e os detalhes experimentais pertinentes; o Capítulo 5 fornece os resultados obtidos pelas técnicas de FT-IR e  $\mu$ -CT, os quais proveem o grau de conversão, o encolhimento de polimerização e a porosidade da resina e do cimento; o Capítulo 6 discute o método proposto para estimar os tempos de meia vida dos radicais, bem como os resultados encontrados através dele; por fim, o Capítulo 7 traz as conclusões deste estudo.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Ao incidir energia radiante sobre um átomo, se esta energia for suficientemente alta, os elétrons deste átomo podem ser promovidos a estados energéticos superiores. A mecânica quântica determina a quantização dos estados energéticos eletrônicos. De maneira análoga, não somente os átomos, mas também os íons e moléculas possuem estados quantizados. Nas moléculas, além dos estados eletrônicos, dois outros estados quantizados são observados: estados vibracionais, associados com as vibrações interatômicas e os estados rotacionais, provenientes da rotação da molécula ao redor de seu centro de gravidade. O número de estados excitados em moléculas poliatômicas é muito grande quando comparado com o número de níveis eletrônicos em um átomo ou íon. De maneira geral, a energia de uma molécula é dada por:

$$E = E_{\text{eletrônico}} + E_{\text{vibracional}} + E_{\text{rotacional}}$$

Em sólidos condensados a rotação geralmente é dificultada, de forma que pequenas variações de energia devido a esses níveis não são detectadas. O fato das energias das vibrações interatômicas assumirem apenas valores discretos implica que ao se incidir radiação sobre a molécula, ela absorverá certas frequências (ou comprimentos de onda) específicas. Embora o processo seja quantizado, o espectro de infravermelho de uma molécula costuma apresentar bandas de absorção em vez de picos, uma vez que para cada modo vibracional há vários modos rotacionais correspondentes, além de se verificar a ocorrência de estados vibracionais com energias muito próximas (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

Em geral, transições eletrônicas estão situadas na região ultravioleta ou visível do espectro eletromagnético. Já as transições vibracionais encontram-se, predominantemente, na região do infravermelho e as rotacionais na região de microondas (SALA, 2008).

A espectroscopia vibracional no infravermelho compreende um número de onda que varia, aproximadamente, de  $12800 \text{ cm}^{-1}$  a  $10 \text{ cm}^{-1}$ . Esta ampla faixa espectral

costuma, por razões de conveniência, ser dividida em três regiões, conforme mostra a Tabela 2.1.

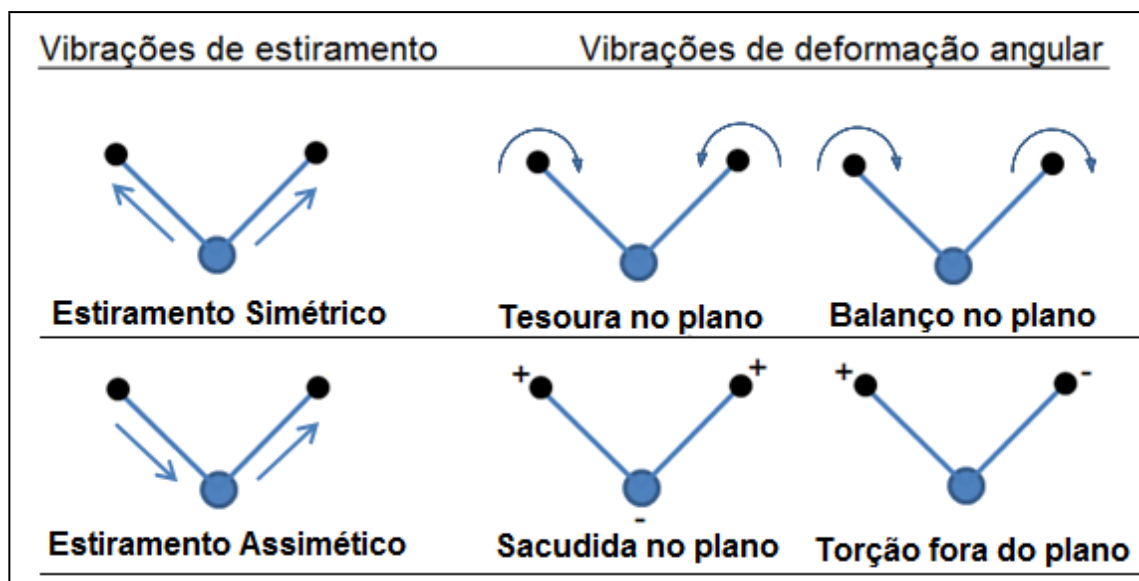
**Tabela 2.1 – Divisão das regiões espectrais da Espectroscopia Vibracional no Infravermelho.**

<i>Região</i>	<i>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</i>
Próximo	12800 a 4000
Médio	4000 a 200
Distante	200 a 10

Fonte: SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002.

Um campo elétrico alternado incidente sobre uma molécula, ao ser absorvido, pode ocasionar uma variação em seu momento de dipolo devido ao movimento vibracional ou rotacional. Somente quando a frequência do campo aplicado coincidir com a frequência de vibração natural da molécula é que a energia poderá ser absorvida. Neste caso, ocorrerá a ressonância, aumentando a amplitude de vibração da molécula. Além disso, no movimento rotacional em moléculas assimétricas, a rotação em torno do seu centro de massa resulta em uma variação periódica do seu momento de dipolo, o qual também pode interagir com o campo. Apenas para moléculas de poucos átomos é possível definir a quantidade total de vibrações a que estão sujeitas. Moléculas grandes, além de terem vários centros de vibração, ainda podem apresentar interações entre tais centros. Duas categorias de vibrações podem ser definidas, a saber, estiramento e vibração angular. Nas vibrações de estiramento ocorre uma variação na distância interatômica ao longo do eixo que une dois átomos. Já as vibrações angulares englobam quatro tipos: tesoura, balanço, sacudida e torção. Essas vibrações são mostradas na Figura 2.1.

**Figura 2.1** – Representação das vibrações moleculares de estiramento e deformação angular. O sinal mais (+) indica movimento para fora da página; o sinal menos (-) indica movimento para dentro da página.



Fonte: adaptado de SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002.

Para moléculas simples (de poucos átomos) é possível encontrar o número e a espécie das vibrações. Por exemplo, a vibração de estiramento do grupo carbonila,  $C=O$ , pode ser encontrada através de um tratamento quântico para o oscilador harmônico acoplado. Contudo, para moléculas complexas isso pode se tornar muito difícil ou até mesmo impossível. Uma molécula, em geral, pode possuir movimento translacional, movimento rotacional ao redor do seu centro de gravidade e o movimento de seus átomos em relação aos outros. Uma molécula de  $N$  átomos requer  $3N$  graus de liberdade. Desses  $3N$  graus de liberdade, apenas três são requeridos para descrever seu movimento translacional, uma vez que ela se move como um todo; pelo mesmo motivo, mais três são requeridos para descrever seu movimento rotacional. Logo, restam  $3N-6$  graus de liberdade para descrever os movimentos interatômicos que representam o número de vibrações possíveis de uma molécula. Assim, a espectroscopia vibracional no infravermelho requer, a princípio, um conjunto de  $3N-6$  equações (CANEVAROLO, 2004; SALA, 2008). À exceção disso encontram-se as moléculas lineares, uma vez que estas não apresentam rotação em torno do eixo de ligação, sobrando então  $3N-5$  graus de liberdade para as vibrações. Contudo, nem todas as vibrações podem ser identificadas individualmente, pois pode ocorrer que a diferença de energia entre dois níveis vibracionais distintos seja muito próxima. Simetria molecular tal que não ocorra

variação no momento de dipolo e intensidade da vibração muito baixa são outros fatores que influenciam a não detecção dos 3N-6 picos de absorção previstos.

O exemplo mais simples no qual é observada a espectroscopia vibracional no infravermelho é para uma molécula diatômica formada por átomos diferentes com momento de dipolo  $\mu$ . Ao incidir um campo eletromagnético na amostra, o campo causa uma perturbação no operador hamiltoniano do sistema, isto é,  $H = H_0 + H'$ , onde  $H'$  é a perturbação e  $H$  o hamiltoniano perturbado. Supondo que  $\psi_m$  e  $\psi_n$  sejam dois estados quânticos para o sistema, os elétrons irão movimentar-se durante a transição entre os dois estados gerando, por alguns instantes, uma variação no momento de dipolo magnético da molécula. O momento de dipolo é dependente da configuração dos dois átomos e a variação só ocorrerá para certas frequências do campo incidente. Nessas circunstâncias, o momento de transição dipolar,  $\mu_{mn}$ , será dado por:

$$\mu_{mn} = \int \psi_m \mu \psi_n dq, \quad (2.1)$$

na qual  $q$  refere-se às coordenadas internas do sistema (as coordenadas internas correspondem à variação da posição de equilíbrio do sistema). A quantidade  $|\mu_{mn}|^2$  fornece a intensidade da absorção (ou emissão) no infravermelho. Para pequenas vibrações, pode-se expandir  $\mu$  em uma série de Taylor com relação à coordenada  $q$  até a primeira ordem:

$$\mu = \mu_0 + \left( \frac{d\mu}{dq} \right)_{q_0} q + (\dots), \quad (2.2)$$

em que  $\mu_0$  é o momento de dipolo permanente da molécula e  $q_0$  sua posição de equilíbrio. O efeito do campo elétrico incidente é produzir uma variação na energia do sistema. Essa variação é dada por  $E\mu$ , em que  $E$  é a intensidade do campo incidente. Agora, utilizando a Equação 2.2 na Equação 2.1:

$$\mu_{mn} = \mu_0 \int \psi_m \psi_n dq + \left( \frac{d\mu}{dq} \right)_{q_0} \int \psi_m q \psi_n dq. \quad (2.3)$$



Contudo, a primeira integral é nula devido à ortogonalidade das funções de onda. Para que o segundo termo seja não nulo é necessário que  $(d\mu/dq)_{q_0} \neq 0$ , ou seja, que haja variação do momento de dipolo na posição de equilíbrio. Como  $q$  é uma função ímpar, a segunda integral na Eq. 2.3 será diferente de zero quando o termo  $\psi_m\psi_n$  for ímpar. Logo, as funções  $\psi_m$  e  $\psi_n$  devem ter paridades diferentes.

Os valores possíveis para a energia de vibração de uma molécula diatômica heteronuclear podem ser calculados através de um tratamento quântico para o oscilador harmônico composto e fornecem:

$$E = h\nu_m \left( v + \frac{1}{2} \right), \quad (2.4)$$

em que  $\nu = (1/2\pi)\sqrt{k/\mu}$  é a frequência clássica ( $\mu$  é a massa reduzida do sistema) e  $v$  é o número quântico vibracional ( $v = 0, 1, 2, 3, \dots$ ). Assim, a Equação 2.4 mostra que a frequência da radiação responsável pela variação dipolar é igual a frequência clássica natural do oscilador composto.

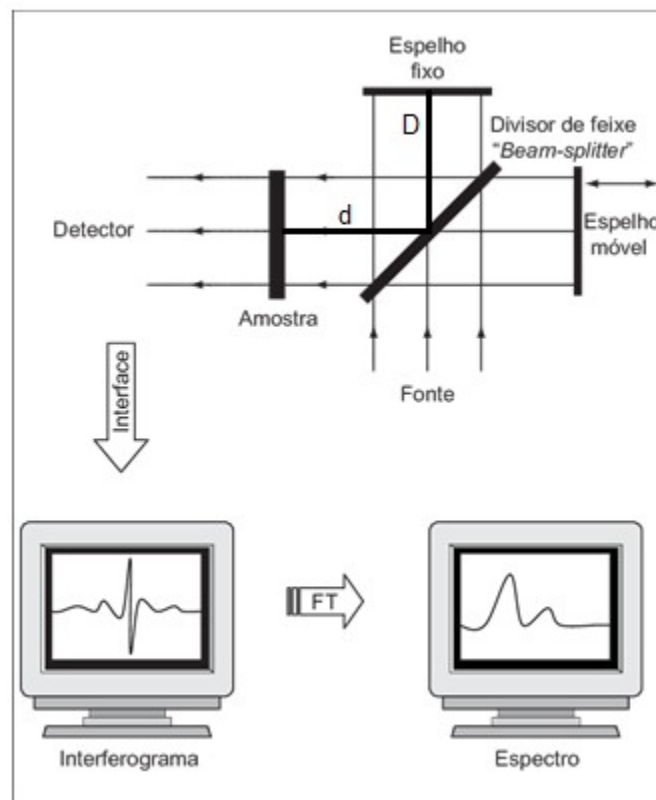
### 2.1.1 O Espectrômetro de Infravermelho

Existem três tipos de instrumentos para o infravermelho: espectrofotômetros dispersivos de rede, espectrômetros com transformada de Fourier e fotômetros não dispersivos. Será abordado apenas o segundo tipo, pois além de ser amplamente utilizado atualmente, foi o empregado neste trabalho.

A vantagem da espectroscopia por transformada de Fourier é poder separar sinais muito fracos de ruídos. A modulação da radiação óptica é obtida por um dispositivo similar ao interferômetro de Michelson. A radiação da fonte, como mostrada na Figura 2.2, é colimada e atinge um espelho parcialmente refletor (divisor de feixes). Metade do feixe que é refletido pelo divisor de feixes atinge um espelho fixo, passa novamente pelo divisor, sendo que metade desse feixe volta para a fonte e a outra metade passa pela amostra e atinge o detector. A outra metade do feixe inicial que passa através do divisor atinge um espelho móvel, é refletida novamente para o divisor, e assim como o feixe anterior, metade dele volta para a fonte e metade é refletida passando pela amostra e atingindo o detector. Quando os espelhos fixo e móvel estão

equidistantes, os dois feixes que atingem o detector estão em fase. Por outro lado, conforme o espelho móvel movimenta-se, os feixes colimados no detector apresentam padrões de interferência. A diferença no comprimento do caminho entre os feixes que atingem o detector passando pelo espelho móvel e o espelho fixo é  $\delta = 2(d - D)$ . O gráfico da potência do feixe no detector versus  $\delta$  (retardamento) é chamado de interferograma.

**Figura 2.2** – Esquema básico de um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier.



Fonte: HELFER *et al.* 2006.

O feixe que é gerado pela combinação do feixe refletido pelo espelho móvel com o feixe que é refletido pelo espelho fixo contém toda informação sobre a potência da fonte e, além disso, varre uma grande quantidade de comprimentos de ondas. Quando o feixe passa pela amostra, o detector então transmite a informação a um dispositivo eletrônico que tem a função de comparar dois interferogramas: aquele modificado ao passar pela amostra e o interferograma produzido pelo laser sem passar pela amostra (interferograma de referência). O sinal do interferograma lido pelo dispositivo

eletrônico contém a informação da quantidade de energia que é absorvida em cada comprimento de onda. Contudo, este sinal está no domínio do tempo. O computador então realiza a Transformada de Fourier para extrair as frequências individuais que foram absorvidas (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

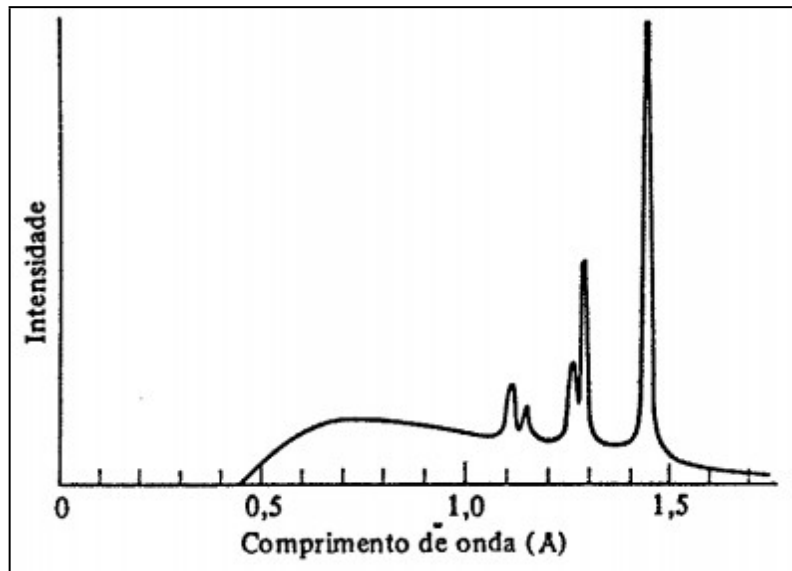
## 2.2 MICROTOMOGRAFIA COMPUTADORIZADA

A microtomografia computadorizada de raios X é uma técnica que fornece imagens internas da estrutura de materiais sólidos em três dimensões. É uma técnica não destrutiva e, em geral, não requer preparação da amostra (SEERAM, 2018).

No espectro eletromagnético, os raios X encontram-se numa faixa que varia de aproximadamente 0,05 angströms até algumas centenas de angströms ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ). Eles podem ser produzidos a partir de feixe de elétrons, *com energia suficientemente alta*, de duas formas, as quais são descritas a seguir. Quando o feixe de elétrons é emitido em direção a um material alvo, os elétrons podem chegar muito perto dos núcleos atômicos e, devido à interação com o potencial Coulombiano nuclear, pode ocorrer uma desaceleração. Isto causa um desvio na trajetória do elétron, levando-o a perder parcial ou totalmente sua energia cinética, a qual é liberada na forma de raios X. A segunda maneira é quando um elétron do feixe colide com um elétron orbital de uma camada interna do átomo do material alvo, liberando-o e criando uma vacância em seu lugar. Isso faz com que elétrons das camadas mais externas decaiam para a camada interna, liberando energia na faixa dos raios X, com frequência bem definida.

Nota-se que na primeira forma de produção de raios X, o espectro será largo e contínuo, pois as interações dos elétrons do feixe com campo gerado pelo núcleo não necessitam serem idênticas e, dessa forma, as energias perdidas pelos elétrons podem ser diferentes. Já na segunda forma observa-se um pico intenso e fino sobreposto ao espectro contínuo, chamado de espectro característico. No espectro contínuo, o comprimento de onda mínimo ocorre quando o elétron perde toda sua energia cinética ao interagir com o campo gerado pelo núcleo. Estes espectros são mostrados na Figura 2.3

**Figura 2.3** – Espectro característico de raios X produzidos por um anodo de tungstênio.



Fonte: EISBERG; RESNICK, 1979.

Quando um feixe de raios X atinge uma determinada amostra, os fótons presentes neste feixe podem interagir com a matéria de duas maneiras: absorção ou espalhamento. Estas interações se dão via Efeito Fotoelétrico, espalhamento Compton, Rayleigh e Thomson (YOSHIMURA, 2009; MOREIRA, 2006).

No Efeito Fotoelétrico, um fóton do feixe de raios X transfere toda sua energia para um elétron do átomo contido no material alvo. Geralmente este elétron pertence a uma camada mais interna, como a camada K. A energia do elétron liberado será a diferença entre a energia do fóton e a energia de ligação no átomo. Uma vez que o elétron é ejetado do átomo, em seu lugar encontra-se uma vacância. Elétrons de outras camadas irão tomar o lugar do elétron ejetado. Quando o elétron (que ocupa a vacância) é de uma camada mais externa, então a energia que ele libera ao preencher a vacância pode gerar raios X secundários. Por outro lado, quando a vacância é preenchida, dependendo da energia do elétron que decai, pode também ocorrer efeito fotoelétrico no átomo, liberando energia que será absorvida por outro elétron, o qual poderá ser ejetado do átomo. Quando isso ocorre, o elétron ejetado é chamado de elétron Auger (MOREIRA, 2006).

Já o Efeito Compton tende a ocorrer com elétrons de camadas mais externas. Tendo em vista que a energia do fóton do feixe de raios X é grande quando comparada com a energia de ligação do elétron, o elétron pode ser considerado aproximadamente

como livre. Quando o fóton interage com o elétron, ocorre um espalhamento inelástico, liberando o elétron e conferindo-lhe certa energia cinética, enquanto que o fóton espalhado perde parte de sua energia e muda sua trajetória inicial (RODRIGUES, 2004; MOREIRA, 2006).

Enquanto o espalhamento Compton é inelástico, os espalhamentos Rayleigh e Thomson são elásticos. No espalhamento Rayleigh, quando o fóton se aproxima da nuvem eletrônica do átomo, ele sente o campo de todos os elétrons ligados. O efeito é tal que ocorre uma mudança na trajetória do fóton, mas sua energia é conservada. Já no espalhamento Thomson, o fóton interage de tal forma com o campo dos elétrons que estes oscilam (uma onda eletromagnética ao passar por uma carga elétrica faz esta oscilar, criando um momento de dipolo magnético). A irradiação dos elétrons oscilando interage com a onda do feixe do fóton, espalhando-a em fase – a onda espalhada do feixe de fótons oscila na mesma fase que a onda da nuvem eletrônica (RODRIGUES, 2004).

De maneira geral, a atenuação do feixe que atravessa a amostra pode ser descrita pela lei de Beer-Lambert:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.5)$$

em que  $I$  é a intensidade do feixe que atravessa a amostra,  $I_0$  é a intensidade inicial do feixe,  $\mu$  é o coeficiente de atenuação linear (que é, na realidade, a soma de todos os coeficientes de atenuação devido à todas interações que o feixe pode sofrer em sua interação com a amostra) e  $x$  é a espessura da amostra.

Quando um feixe de raios X passa por uma amostra e é projetado em uma tela através de um cintilador, tem-se apenas uma projeção da amostra. A projeção nos dá informações a respeito da atenuação que o feixe sofreu ao passar pela amostra. A base da Microtomografia Computadorizada está no mapeamento do coeficiente de atenuação linear de cada seção da amostra. Como as amostras normalmente possuem densidades variáveis por serem compostas por várias substâncias, faz-se necessária a exposição da amostra ao feixe em diversos ângulos (FERNANDES, 2009). Assim, na  $\mu - CT$ , enquanto o material é rotacionado, são adquiridas inúmeras “projeções”.

A aquisição de dados é realizada pela câmera CCD (*Charge Coupled Device*). Essa câmera é formada por um conjunto de fotocélulas sensíveis à luz visível (por isso a necessidade de um cintilador). Quando a luz visível atinge os sensores da CCD, o sinal é

convertido em uma corrente elétrica. Esta corrente é proporcional à intensidade da luz que chega aos sensores. O sinal analógico produzido pela corrente elétrica é convertido em um sinal digital e gravado em um computador. Um algoritmo então converte as projeções em seções bidimensionais (apresentada em valores de cinza para cada intensidade), que por sua vez leva a imagens tridimensionais.

### 2.3 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

A espectroscopia por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) é uma técnica que permite estudar propriedades de materiais que possuam elétrons desemparelhados em sua camada de valência. A técnica baseia-se na separação dos estados de spin do elétron através da aplicação de um campo magnético.

O spin, na Mecânica Quântica, é um número quântico intrínseco. Segundo a Física de Partículas Elementares, a qual estuda todas as partículas conforme suas propriedades, os elétrons, classificados como léptons, são partículas elementares de spin  $\frac{1}{2}$ . Os prótons e nêutrons, classificados como bárions, também possuem spin total igual a  $\frac{1}{2}$ , embora não sejam realmente elementares, mas formados por partículas menores chamadas de quarks (GRIFFITHS, 1987). Associado ao spin tem-se o momento angular de spin  $\vec{S}$  e o momento de dipolo magnético intrínseco  $\vec{\mu}_s$ . A relação entre  $\vec{S}$  e  $\vec{\mu}_s$  é dada por:

$$\vec{\mu}_s = -\frac{g\beta}{\hbar}\vec{S}, \quad (2.6)$$

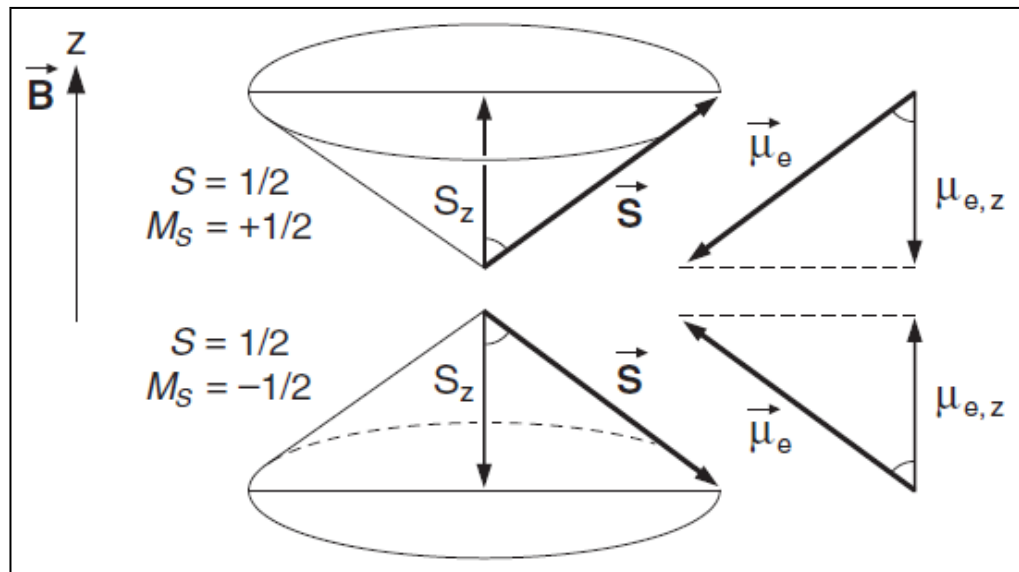
em que  $|\vec{S}| = \hbar\sqrt{s(s+1)}$ ,  $g$  é o fator de Landé e  $\beta$  é o magnéton de Bohr, dado por  $\beta = e\hbar / 2m$ . Medidas experimentais de grande precisão demonstram que o fator  $g$  para o elétron livre é  $g_e = 2,002319304386 \pm 20 \times 10^{-12}$ . Este resultado experimental é confirmado teoricamente através de cálculos de Eletrodinâmica Quântica (BRANDT; DAHMEN, 2001). Quando o elétron é submetido a um campo magnético  $\vec{B} = B_0 \hat{k}$ , os vetores de spin do elétron executam um movimento de precessão ao redor da direção do campo aplicado, conforme mostra Figura 2.4. A teoria quântica estabelece que a

componente do momento angular de spin de uma partícula de spin  $s$  na direção  $z$ ,  $S_z$ , deve ser  $m_s \hbar$ , sendo que

$$m_s = -s, -s + 1, \dots, +s - 1, s. \quad (2.7)$$

Logo, para uma partícula de spin  $1/2$ , que é o caso do elétron,  $m_s$  pode assumir apenas dois valores,  $1/2$  ou  $-1/2$ .

**Figura 2.4** – Representação esquemática da precessão do vetor de spin  $\vec{S}$  na direção do campo aplicado e sua componente  $S_z$ ; momento de dipolo magnético  $\vec{\mu}_e$  associado ao spin do elétron e sua componente  $\mu_{e,z}$ .



Fonte: GERSON; HUBER, 2003.

Sabendo que a energia potencial de orientação de um dipolo magnético na presença de um campo é dada por  $\Delta E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$ , ao considerarmos o momento de dipolo magnético devido ao do spin, encontramos

$$\Delta E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = \left(\frac{g\beta}{\hbar}\right) \vec{S} \cdot \vec{B} = \left(\frac{g\beta}{\hbar}\right) S_z B_0 = \left(\frac{g\beta}{\hbar}\right) m_s \hbar B_0. \quad (2.8)$$

Dessa maneira, encontramos dois estados de spins distintos para o elétron na presença de um campo eletromagnético:  $E_+ = (1/2)(g\beta B_0)$  para  $m_s = +1/2$  e  $E_- = -(1/2)(g\beta B_0)$  para  $m_s = -1/2$ . Os estados  $E_+$  e  $E_-$  são chamados de estados *up* e *down* (GERSON;

HUBER, 2003). O desdobramento dos níveis de energia devido ao campo externo aplicado é chamado de efeito Zeeman (GRIFFITHS, 2011). O exemplo mais simples no qual se verifica o efeito Zeeman é observado no átomo de hidrogênio. No estado fundamental, o átomo de hidrogênio não possui momento angular orbital. Portanto, seu momento de dipolo magnético orbital é nulo. Contudo, as medidas mostram que na presença de um campo magnético aplicado, o nível de energia do estado fundamental é desdobrado em duas componentes simetricamente dispostas em relação ao nível de energia fundamental. Este desdobramento é oriundo dos dois valores possíveis para a energia de orientação do momento de dipolo magnético de spin em virtude do campo aplicado (EISBERG; RESNICK, 1979).

É justamente a existência do momento de dipolo magnético de spin que permite a espectroscopia por Ressonância Paramagnética Eletrônica em espécies paramagnéticas, isto é, espécies que possuam elétrons desemparelhados em seu último orbital. Ao aplicarmos um campo magnético sobre a amostra, a degenerescência dos níveis de energia do elétron desemparelhado é levantada. A separação entre estes níveis é igual a  $\Delta E = g\beta B_0$ . Agora, se sobre a mesma amostra fazemos incidir radiação de micro-ondas com energia exatamente igual à diferença de energia  $\Delta E$ , elétrons do estado  $E_-$  serão excitados para o estado  $E_+$ . Assim, a condição de ressonância é dada por:

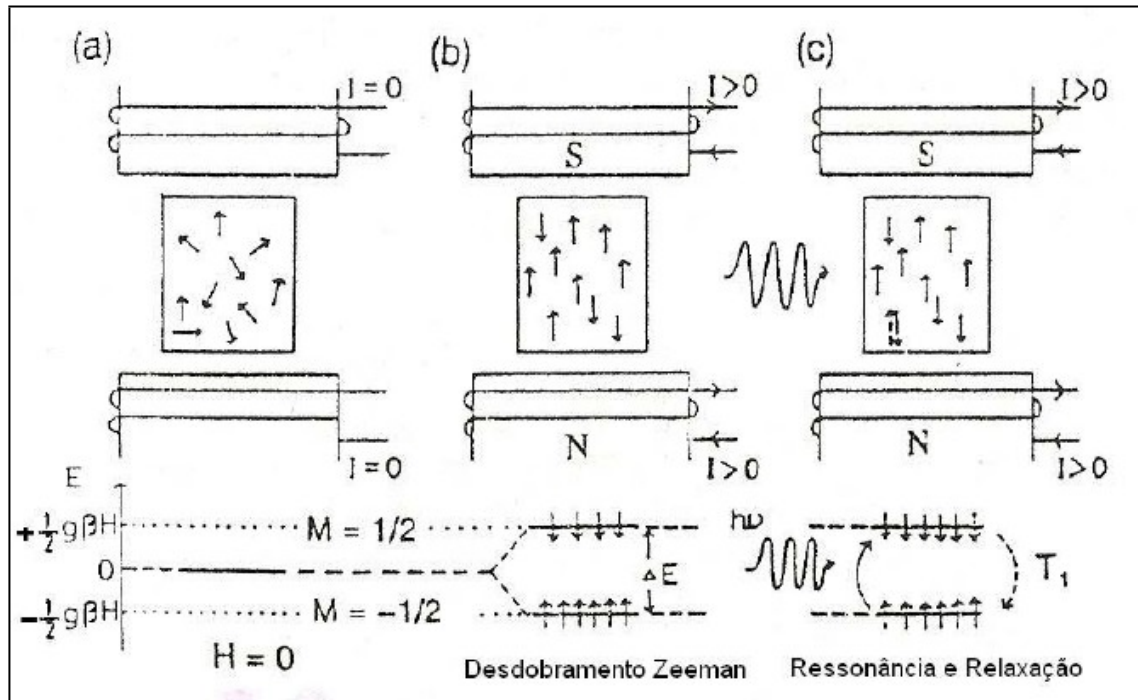
$$h\nu = g\beta B_0, \quad (2.9)$$

em que  $\nu$  é a frequência do campo de micro-ondas e  $B_0$  é campo aplicado (ALGER, 1968).

O spin excitado para o nível  $E_+$  pode voltar ao nível inferior liberando energia para a rede ou através da interação com outros estados de spin. A Figura 2.5 mostra um sistema de spins (a) orientados aleatoriamente; (b) orientados na direção do campo aplicado e com seus estados de spin separados devido ao efeito Zeeman; (c) excitados para o nível energético superior devido à ressonância, ou decaindo de volta ao nível inferior devido à relaxação.



**Figura 2.5** – Representação do efeito Zeeman, ressonância e relaxação para um sistema de spins.

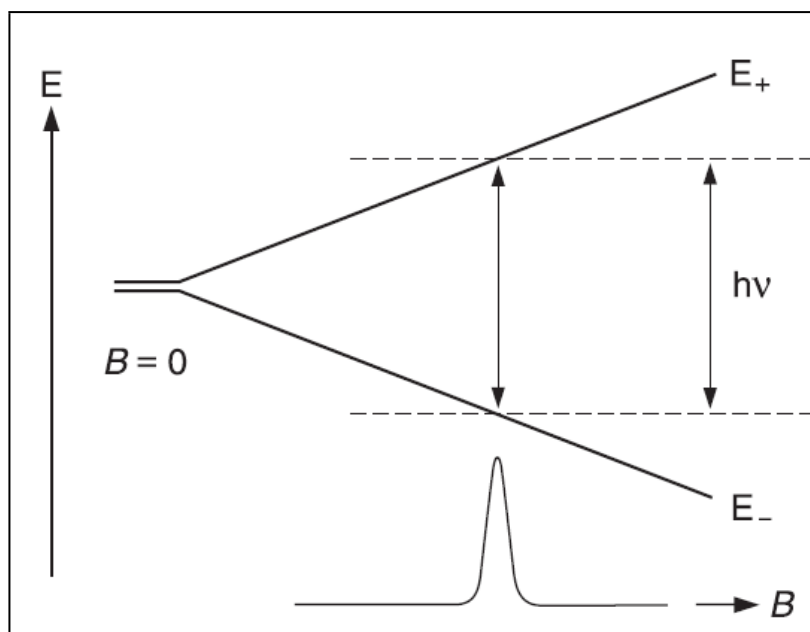


Fonte: IKEYA, 1993.

### 2.3.1 O Espectro de RPE. Parâmetros Principais.

Por razões técnicas, um aparelho típico de RPE emite radiação de micro-ondas de frequência constante, variando o campo magnético aplicado. Quando a condição de ressonância é satisfeita,  $h\nu = g\beta B$ , a amostra que contém o elétron desemparelhado absorverá energia do campo de micro-ondas, fazendo com que o elétron efetue uma transição para o nível de energia superior. A Figura 2.6 ilustra a separação dos estados de energia do elétron e a curva de absorção.

**Figura 2.6** – Separação dos níveis de energia devido ao campo magnético aplicado e curva de absorção devido às transições entre os níveis de energias desdobrados.



Fonte: GERSON; HUBER, 2003.

O fator espectroscópico  $g$  (Eq. 2.9) fornece informações a respeito do ambiente molecular próximo ao elétron desemparelhado. Uma vez que ele é influenciado pelo campo magnético na região, alterações do campo devido a spins desemparelhados ou núcleos magnéticos com spin não nulo irão alterar o seu valor. Assim, cada material, em um determinado estado específico, possui um fator  $g$  que o distingue. Dessa forma, o fator  $g$  em RPE costuma ser empregado para caracterizar a amostra, já que reflete o ambiente molecular próximo ao elétron desemparelhado (POOLE; FARACK, 1967; ORTON, 1968). Além disso, o fator  $g$  também indica a posição, em escala de campo, na qual ocorrerá a absorção.

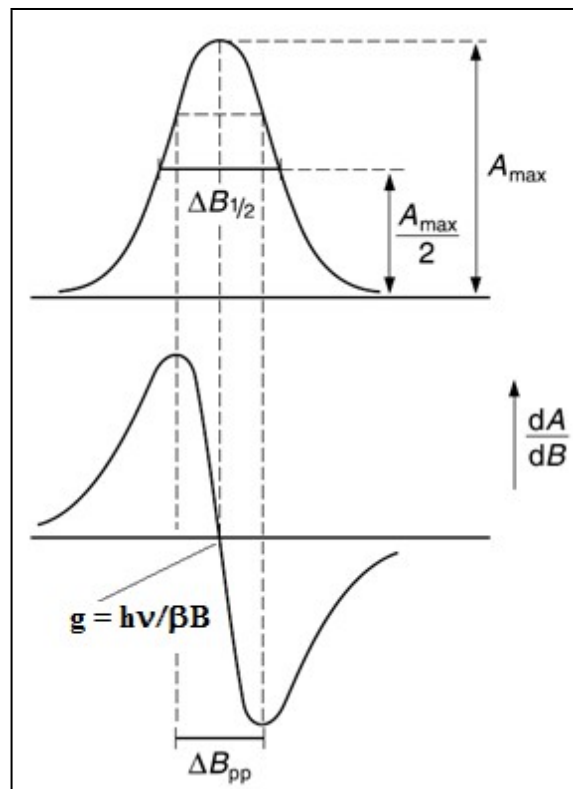
O aparelho de RPE é conectado a um dispositivo eletrônico que fornece a primeira derivada da curva de absorção (Figura 2.7). Pode-se notar que o ponto de máxima absorção corresponde ao zero da primeira derivada e que os pontos em que a reta tangente à curva de absorção muda de sinal correspondem ao máximo e mínimo da primeira derivada. A Figura 2.7 também indica a posição, em escala de campo, do fator  $g$ .

Define-se a largura de linha pico a pico,  $\Delta B_{pp}$ , como a distância entre o pico máximo e o pico mínimo da derivada da curva de absorção. A largura de linha é influenciada pela intensidade das interações do spin desemparelhado com o ambiente

ao redor e também pelo tempo de relaxação spin-rede ou spin-spin (ALGER, 1968). Quanto maiores as interações spin-rede e spin-spin, maior será a largura de linha da amostra. Isto acontece porque um material que apresente forte interação spin-rede, também apresentará uma rápida relaxação e pode ser demonstrado, através do princípio da incerteza de Heisenberg (GERSON; HUBER, 2003), que a largura de linha é inversamente proporcional ao tempo de relaxação. O mesmo ocorre com a interação spin-spin.

A forma de linha de um espectro de RPE de uma determinada amostra pode ser gaussiana, lorentziana ou uma mistura de ambas. As formas de linha gaussiana e lorentziana distinguem-se entre si pelo fato da primeira ser mais larga. Além da largura de linha pico a pico, outra quantidade que costuma ser utilizada em RPE é definida como largura de linha a meia altura,  $\Delta B_{1/2}$ , conforme mostra a Figura 2.7.

**Figura 2.7** – Largura de linha pico a pico e largura de linha a meia altura de um sinal de RPE.



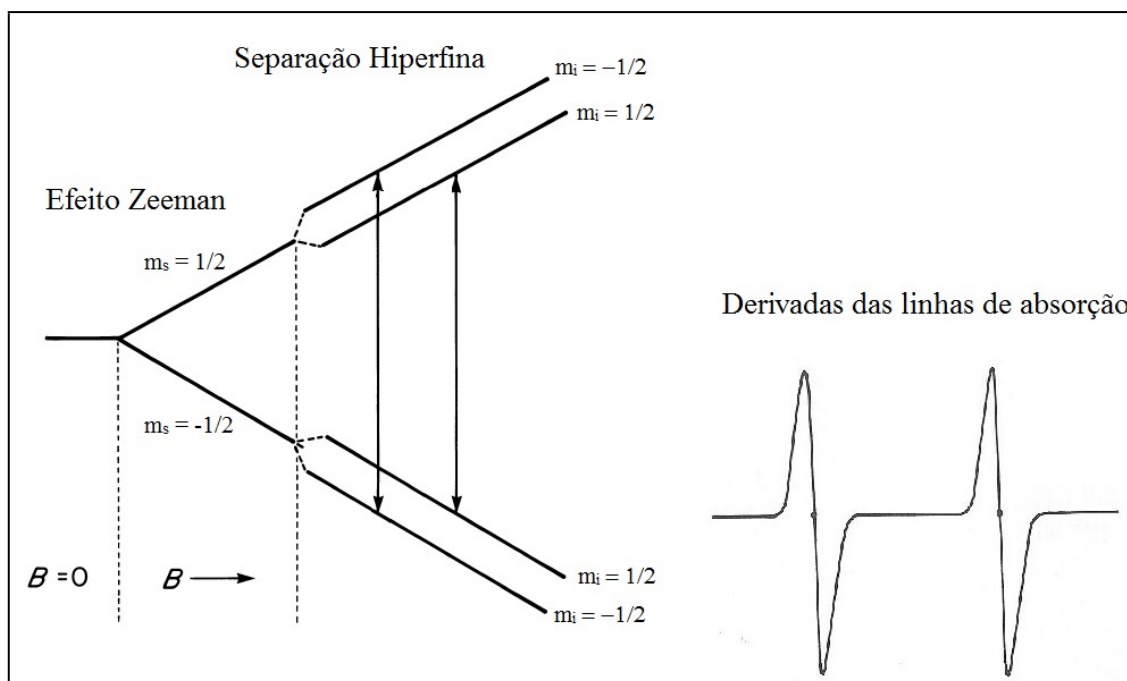
Fonte: GERSON; HUBER, 2003.

### 2.3.2 Interação Hiperfina.

Assim como o elétron, o próton e o nêutron também têm spin  $1/2$ . Dessa forma, os núcleos atômicos podem possuir momento angular intrínseco resultante diferente de zero. Isto, por sua vez, conduz a um momento de dipolo magnético nuclear  $\vec{\mu}_I$ . A magnetização nuclear intrínseca é capaz de interagir com o momento de dipolo magnético do elétron, isto é, para núcleos de spin não nulo, haverá uma interação entre o campo produzido pelo momento magnético nuclear,  $\vec{B}_N$ , e o momento magnético eletrônico. Esta interação é chamada de interação hiperfina.

Para um núcleo de spin resultante  $I$ , o momento angular de spin pode assumir  $(2I + 1)$  valores. Desta forma, haverá  $(2I + 1)$  valores possíveis para o campo interno  $\vec{B}_N$ . O exemplo mais simples no qual se verifica a separação hiperfina nos níveis de energia é o átomo de hidrogênio. Como o próton nuclear apresenta spin  $1/2$ ,  $m_I$  pode assumir os valores  $\pm 1/2$ . Logo, ao aplicarmos um campo externo  $\vec{B}$ , os estados de spin do elétron serão levantados pelo efeito Zeeman. Adicionalmente, cada um destes estados é desdobrado em mais dois devido ao campo nuclear. Levando em consideração que as regras de seleção estabelecem que as transições permitidas são aquelas para as quais  $\Delta m_I = 0$ , observam-se duas linhas de transição, uma do estado  $m_I = 1/2$  para  $m_I = 1/2$  e a outra de  $m_I = -1/2$  para  $m_I = -1/2$ . Na figura a seguir vemos representadas a separação dos estados de spin do elétron devido ao efeito Zeeman, a separação hiperfina e as respectivas derivadas das linhas de absorção.

**Figura 2.8** – Representação esquemática da separação dos estados de energia devido ao efeito Zeeman e à interação hiperfina (à esquerda); derivadas da linha de absorção do átomo do hidrogênio (à direita).



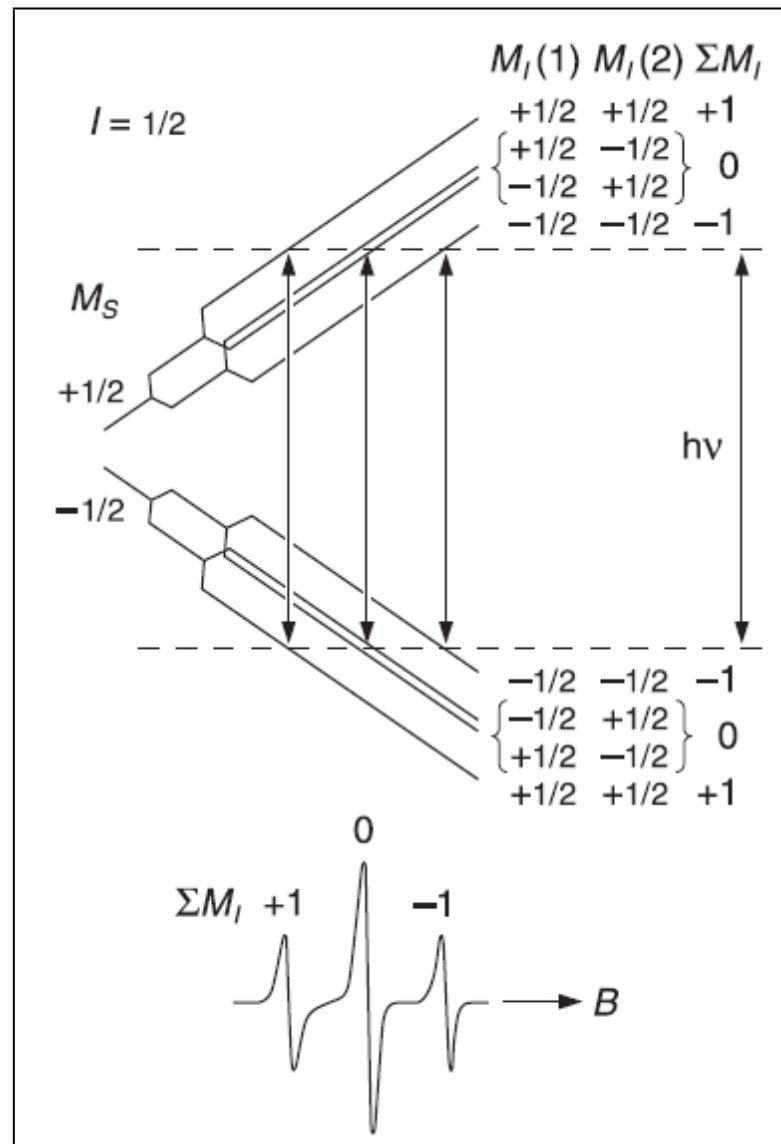
Fonte: adaptado de WEIL; BOLTON, 2007.

Levando em consideração o efeito Zeeman e a interação hiperfina, o hamiltoniano do sistema é dado por:

$$H_s = g\beta S \cdot B + AI \cdot S, \quad (2.7)$$

em que  $A$  é o tensor de acoplamento hiperfino (POOLE; FARACK, 1967). Em geral, os elétrons desemparelhados de radicais livres interagem com vários núcleos magnéticos, de forma que o espectro de RPE destes radicais costuma apresentar diversas linhas. A Figura 2.9 ilustra o espectro de RPE de um radical contendo dois núcleos de hidrogênio próximos ao elétron desemparelhado. Na figura é possível visualizar o desdobramento Zeeman e os desdobramentos hiperfinos em virtude da interação do elétron com cada núcleo. Nota-se que o espectro de RPE deste radical apresenta três linhas, com a linha central duas vezes mais intensa que as linhas laterais.

**Figura 2.9** – Efeito Zeeman e interações hiperfinas de um elétron desemparelhado com dois núcleos de hidrogênio (acima) e espectro de RPE previsto (abaixo).



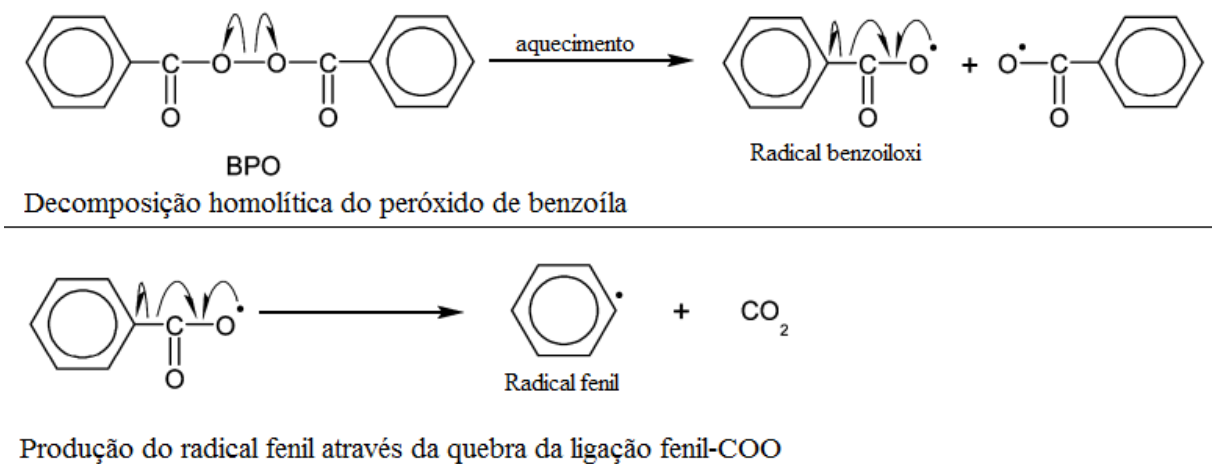
Fonte: WEIL; BOLTON, 2007.

### 3 RESINAS E CIMENTOS COMPÓSITOS BASEDOS EM POLÍMEROS DIMETACRILATOS UTILIZADOS EM ODONTOLOGIA

#### 3.1 FORMULAÇÃO DE UM COMPÓSITO DENTAL

Após o desenvolvimento dos polímeros sintéticos, a adaptação destes materiais pela odontologia restauradora foi amplamente difundida. Assim, na década de 1950 surge o primeiro material polimérico de coloração semelhante à do dente natural, possibilitando sua aplicação em dentes anteriores. Este material era composto pelo poli(metacrilato de metila) (PMMA) em pó misturado com o monômero MMA (monômero metacrilato de metila) (KWON *et al.* 2012; ANUSAVICE, 2013; SIDERIDOU *et al.* 2006). Quando o monômero líquido se une ao PMMA, o resultado é uma pasta viscosa. A reação de polimerização deste material era ativada através do aquecimento de um peróxido orgânico (KWON *et al.* 2012). O peróxido de benzoíla (BPO), por exemplo, é um iniciador de polimerização ainda muito utilizado atualmente. Quando aquecido a temperaturas acima de 65°C, ele sofre termólise (Figura 3.1) e se decompõe para formar radicais capazes de iniciar a reação de polimerização (VAN NOORT, 2010; SIDERIDOU *et al.* 2006; KWON *et al.* 2012). Contudo, devido à necessidade do aquecimento, estes materiais não eram adequados para procedimentos intraorais.

**Figura 3.10** – Termólise do peróxido de benzoíla para formar os radical benzoiloxi e fenil.



Fonte: Adaptado de Kwon *et al.* 2012.

Alguns anos mais tarde R. Bowen traz a primeira formulação de um compósito odontológico constituído por monômeros dimetacrilatos. Estes compósitos continham partículas de cerâmicas que, após a polimerização, contribuíam com o fortalecimento da rede e com a estabilidade física e química do material (BOWEN, 1963). Além disso, o compósito de Bowen também possuía módulo de elasticidade mais parecido com o do dente natural, fazendo seu uso ainda mais adequado que o composto PMMA/MMA (SIDERIDOU *et al.* 2006).

Os polímeros dentais baseados em monômeros metacrilatos ativados pelo aquecimento térmico evoluíram para materiais ativados à temperatura ambiente (autoativados). O peróxido de benzoíla, por exemplo, através da interação com uma amina terciária, sofre uma reação redox a temperatura ambiente e produz radicais capazes de iniciar a polimerização. Como o sistema ativador BPO/amina é muito sensível, duas pastas de armazenamento são necessárias, uma contendo o peróxido de benzoíla e outra contendo a amina (KWON *et al.* 2012).

Compostos autoativados evoluíram para compostos ativados por luz ultravioleta. Contudo, devido às preocupações quanto aos efeitos da luz ultravioleta na retina e tecidos bucais saudáveis, estes materiais sofreram novas modificações em seu sistema ativador. Assim, em 1971 surge a primeira composição fotoativada por luz visível, contendo como sistema iniciador a canforoquinona, uma alfa-dicetona fotossensível que absorve energia entre 400-500 nm, e pela amina terciária alifática DMAEMA (IKEMURA *et al.* 2008; CRAMER; STANSBURY; BOWMAN, 2011). As composições ativadas por luz visível são chamadas de fotoativadas. Atualmente ambas as ativações (autoativação e fotoativação) são utilizadas. A produção dos radicais livres que serão estudados neste trabalho é realizada pelos dois tipos de ativação, com sistemas ativadores compostos por BPO/aminas na autoativação e CQ/aminas na fotoativação.

A utilização de um material pela odontologia restauradora considera suas propriedades químicas, físicas e de manipulação. Idealmente, espera-se que o material apresente as seguintes características (ANUSAVICE, 2013):

- a) Propriedades físicas, como módulo de elasticidade, expansão e contração volumétrica em virtude da mudança de temperatura, resistência às forças e tensões (principalmente aquelas desenvolvidas durante a mordida) mais próximas o possível do material que compõe o dente.



- b) Ser quimicamente inerte no meio oral, a fim de se evitar reações indesejadas com o tecido bucal sadio, como alergias e dermatites de contato. Além de atóxico, o material não deve apresentar gosto ou odor; não deve ser solúvel em saliva, água ou qualquer líquido ingerível.
- c) Ser esteticamente compatível, isto é, ter aparência e coloração parecida com a do dente natural. Por este motivo, depois de polimerizado, o material não deve ser capaz de absorver qualquer tipo de pigmento presente no meio oral.
- d) Apresentar características de manipulação adequadas, como uso prático, se amoldar facilmente na cavidade bucal, rápida polimerização após o molde, ser de fácil polimento e exigir condições de armazenamento acessíveis.

Ainda que tenham evoluído significativamente, os compósitos resinosos não apresentam todos os requisitos necessários para que se possa assegurar a permanência da restauração, de maneira que é justificado o esforço das pesquisas nesta área. Os materiais comerciais apresentam características distintas e uma longevidade considerável é obtida através da escolha adequada do material e seu uso apropriado (FERRACANE, 2011).

A formulação de um compósito dental pode ser dividida em três partes (TRUFFIER-BOUTRY *et al.* 2003):

- a) Matriz orgânica, composta por:
  - monômeros, que depois de polimerizados formarão a matriz polimérica reticulada,
  - sistema ativador-iniciador, o qual é responsável por iniciar a reação de polimerização (no caso dos compósitos fotoativáveis, o sistema iniciador mais comum é composto pela canforoquinona/aminas e no caso dos compósitos autoativáveis o sistema mais comum é aquele composto pelo BPO/aminas),
  - inibidores e pigmentos (os inibidores aumentam o período de armazenamento do compósito, bem como o tempo de trabalho do clínico no caso dos compósitos autoativáveis e os pigmentos são incluídos para conferir ao material coloração mais próxima à cor do dente).
- b) Fase inorgânica, composta por partículas de preenchimento, as quais conferem ao material propriedades físicas e químicas específicas, como

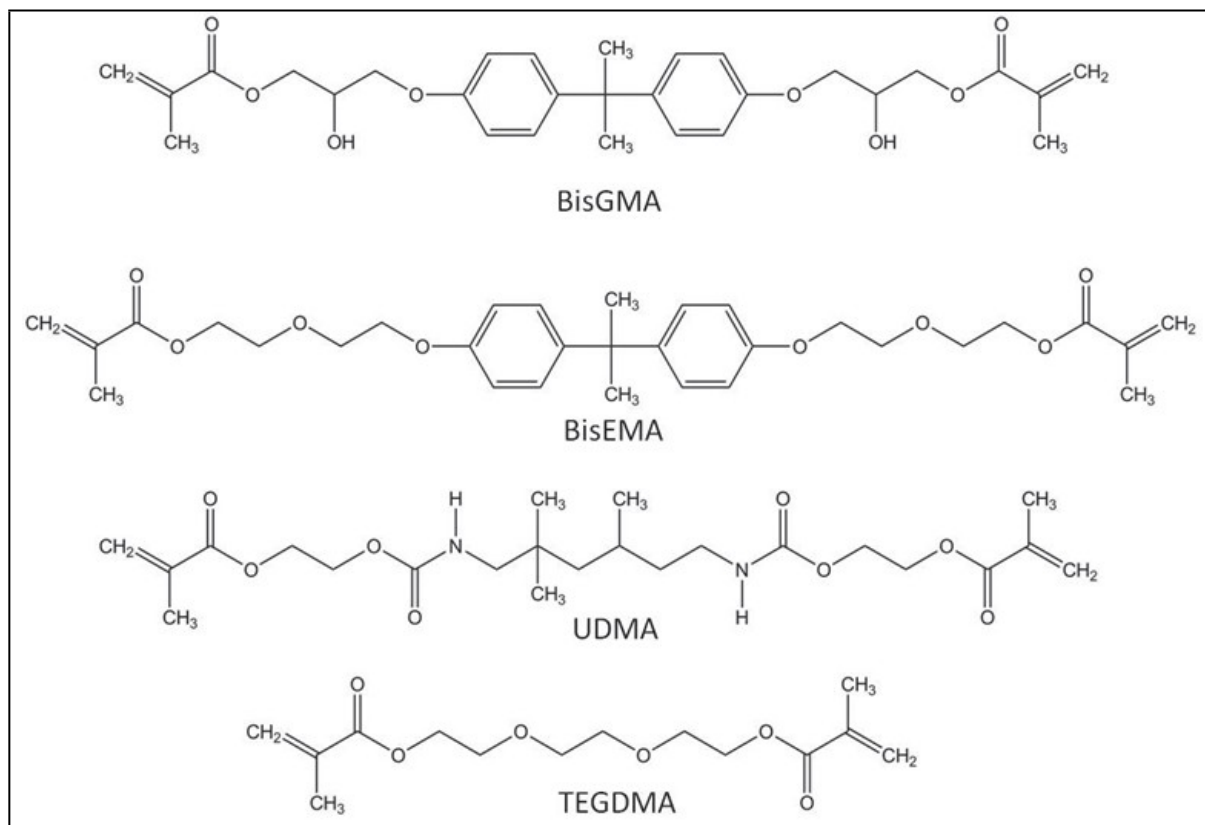
rigidez e estabilidade. Estas partículas podem ser, por exemplo, cargas de vidro, sílica, óxidos metálicos, entre outros (KLAPDOHR; MOSZNER, 2005).

- c) Agentes de união silânicos, responsáveis por unir a matriz orgânica à fase inorgânica.

A polimerização das resinas e cimentos compósitos que serão tratadas neste trabalho se dá por adição, isto é, uma união gradativa (um a um) de monômeros à molécula do polímero em crescimento. A matriz orgânica geralmente é formada por dois ou mais tipos de monômeros a fim de se obter propriedades físico-químicas desejáveis. Neste caso, o termo polímero pode aparecer como copolímero, para identificar que o polímero final é composto por mais que um tipo de monômero (ANUSAVICE, 2013).

Os principais monômeros dimetacrilatos utilizados atualmente são Bis-GMA (dimetacrilato de glicidila bisfenol-A), TEGDMA (dimetacrilato de trietileno glicol), Bis-EMA (dimetacrilato de polietileno glicol bisfenol-A) e UDMA (dimetacrilato de uretano) (Figura 3.2). Estes monômeros, quando polimerizados, formam estruturas rígidas. O monômero Bis-GMA, dimetacrilato mais utilizado nos compósitos, é altamente viscoso e, por esse motivo, costuma ser empregado conjuntamente a um monômero mais fluido, como o TEGDMA, para reduzir a viscosidade. Os monômeros mais fluidos algumas vezes são referidos como “diluentes” (GUIMARÃES, 2013). Quando os monômeros se convertem em polímeros, devido à maior aproximação entre as moléculas, ocorre um fenômeno chamado de contração de polimerização (ou contração de cura). Cada monômero, dependendo de sua estrutura e peso molecular, apresentará uma contração de polimerização específica. O monômero TEGDMA, por exemplo, apresenta uma contração de polimerização maior que a do Bis-GMA e, por esse motivo, sua incorporação é limitada (CRAMER *et al.* 2011; SIDERIDOU *et al.* 2001). O monômero UDMA também apresenta alta viscosidade sendo, pelo mesmo motivo que o Bis-GMA, copolimerizado com um monômero mais fluido, como o TEGDMA ou o EDMA (dimetacrilato de etileno glicol).

**Figura 3.11** – Estrutura molecular de alguns dos principais monômeros utilizados em compósitos dentais.



Fonte: GAJEWSKI *et al.* 2012.

A contração de polimerização dos compósitos poliméricos gera tensões no volume do material polimerizado. Estas tensões podem causar fissuras na superfície da restauração ou ocasionar o surgimento de interfaces dente-resina não completamente preenchidas, as quais podem acumular bactérias ou fluidos orais (BRAGA; BALLESTER; FERRACANE, 2005; SANTOS *et al.* 2002). Além de comprometer a estabilidade da restauração, as infiltrações marginais podem ocasionar em desconforto ou dor para o paciente.

O preenchimento inorgânico, além de aumentar a dureza, resistência à tração e às forças desenvolvidas durante a mordida, são fisicamente mais estáveis que a matriz polimérica, contribuindo na redução da contração de polimerização, bem como na contração e expansão térmica. Entre os materiais utilizados para compor o preenchimento inorgânico incluem-se o silicato de alumínio, vidros de estrôncio, zircônio, zinco e bário. Na realidade, atualmente existe uma variedade de elementos utilizados como preenchimentos inorgânicos (KLAPDOHR; MOSZNER, 2005), os quais

costumam ser incorporados aos compósitos em quantidades variáveis. Todavia, mesmo com a incorporação do preenchimento inorgânico, as resinas compostas, em longo prazo, ainda demonstram uma tendência inferior no suporte de tensões quando comparadas ao desempenho clínico das amálgamas (BERNARDO *et al.* 2007). Além disso, o coeficiente de expansão térmica ainda pode variar muito, podendo fornecer valores até 8 vezes maior que o da dentina e 4,4 vezes maior que o do esmalte dentário (ANUSAVICE, 2013). Os compósitos algumas vezes aparecem classificados de acordo com o tamanho de suas partículas de preenchimento, conforme a Tabela 3.1.

**Tabela 3.1** – Classificação dos compósitos segundo o tamanho das partículas de preenchimento.

Classificação	Tamanho
Macroparticulados	10 a 100 $\mu\text{m}$
Partículas pequenas	0,1 a 10 $\mu\text{m}$
Partículas médias	1 a 10 $\mu\text{m}$
Miniparticulados	0,1 a 1 $\mu\text{m}$
Microparticulados	0,01 a 0,1 $\mu\text{m}$
Nanoparticulados	0,0005 a 0,1 $\mu\text{m}$

Fonte: ANUSAVICE, 2013.

A inclusão do preenchimento inorgânico, ainda que melhore certas propriedades, é limitada, uma vez que provoca um aumento da viscosidade. A fase monomérica se apresenta na forma de um líquido viscoso. A inclusão do preenchimento inorgânico torna essa solução em uma pasta viscosa. Um aumento excessivo da viscosidade pode, dentre outros fatores, dificultar o manuseio pelo clínico e diminuir o grau de conversão de monômeros em polímeros, uma vez que limita a mobilidade dos monômeros e das moléculas de polímeros em crescimento dentro do material. Assim, um excesso de preenchimento inorgânico, ao invés de melhorar as propriedades dos compósitos, poderia reduzi-las. O acoplamento da matriz polimérica com as partículas de carga se dá por meio de agentes de união silânicos (ANUSAVICE, 2013), os quais têm a propriedade de se ligar a matriz e ao preenchimento simultaneamente.

Nem todos os monômeros iniciais irão reagir com os radicais livres para formar as cadeias do polímero. Quando finalizado o processo de polimerização, muitos monômeros não reagidos ficarão aprisionados na rede. O grau de conversão, uma das ferramentas utilizadas para caracterizar polímeros, fornece valores aproximados, em termos percentuais, da conversão dos monômeros em polímeros.

Entre os fatores que influenciam no grau de conversão, destaca-se a viscosidade. Além da viscosidade inicial do meio, que depende principalmente do preenchimento inorgânico, há também o aumento da viscosidade do material em função do crescimento da cadeia polimérica, o que faz diminuir a mobilidade dos radicais e macroradicaís em crescimento. O aumento da viscosidade durante a polimerização está relacionado com a composição da matriz. Como exemplo, toma-se o Bis-EMA, que é estruturalmente muito parecido com o Bis-GMA e com peso molecular semelhante. Considerando primeiramente o Bis-GMA, o rápido aumento da viscosidade durante a polimerização deve-se, além de seu alto peso molecular, ao fato de possuir dois grupos -OH em sua estrutura (Figura 3.2) capazes de formarem ligações com os monômeros adjacentes (PEUTZFELDT, 1997). Ao comparar com o Bis-EMA, percebe-se que a ausência dos grupos -OH diminui as interações moleculares secundárias, desacelerando, dessa forma, o aumento da viscosidade. Uma vez que o Bis-EMA apresenta grau de conversão maior que o Bis-GMA (OGLIARI *et al.* 2008), torna-se bastante evidente o papel da composição monomérica no grau de conversão (GAJEWSKI *et al.* 2012). Além disso, a concentração inicial do sistema iniciador, visto que está diretamente relacionada com a quantidade de radicais livres que serão gerados na amostra, também irá influenciar o grau de conversão (RUEGGEBERG *et al.* 1997).

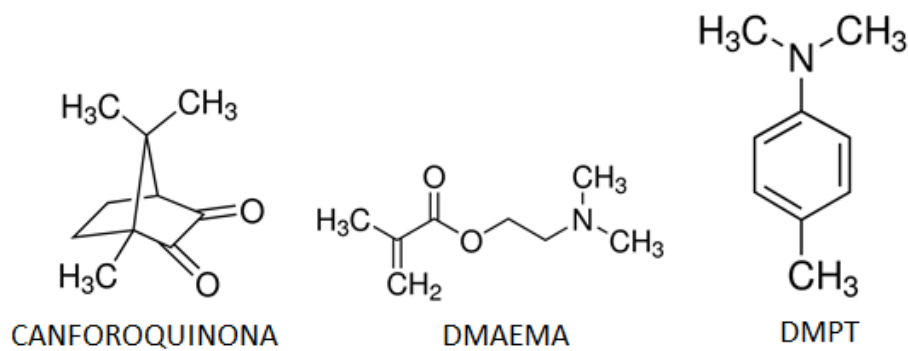
Durante o aumento da viscosidade no processo de polimerização, destacam-se dois pontos: ponto gel e ponto vítreo. O ponto gel é atingido quando o material se apresenta na forma de um gel elástico. Inicialmente dois tipos de difusão estão presentes no compósito: difusão translacional e difusão segmental. A difusão translacional nada mais é que a aproximação entre dois macroradicaís em crescimento. Já a difusão segmental refere-se à orientação dos centros ativos destes macroradicaís. Quando o ponto gel é atingido, as cadeias poliméricas maiores perdem muito de sua mobilidade, levando a uma diminuição na taxa de terminação bimolecular entre elas. Neste ponto, espera-se o predomínio da difusão segmental, embora as cadeias menores ainda possam participar da difusão translacional. Conforme a viscosidade continua aumentando, a

mobilidade molecular diminui, até mesmo para moléculas pequenas. O sistema então atinge uma segunda fase, chamada de “vitrificação” (LEPRINCE *et al.* 2012; TRUFFIER-BOUTRY *et al.* 2003).

Nas resinas fotoativadas, quando a canforoquinona absorve luz com comprimento de onda específico, se excitada para o estado do triplete, interage com a amina terciária ativadora para formar os radicais livres que darão início ao processo de polimerização (CRAMER; STANSBURY; BOWMAN, 2011; KWON *et al.* 2012; JAKUBIAK *et al.* 2003). A canforoquinona tem seu pico de absorção na região do azul, entre 400 nm e 500 nm e uma pequena quantidade, cerca de 0,1 a 1% em peso (TAIRA *et al.* 1988), já é o suficiente para dar início ao processo de polimerização. A inserção de uma maior quantidade de canforoquinona no compósito, se por um lado implica em quantidades maiores de radicais livres gerados, por outro lado pode implicar em características estéticas indesejáveis, uma vez que esta se apresenta em uma coloração amarela intensa. Quanto às aminas terciárias ativadoras existe uma variedade disponível (KWON *et al.* 2012) e, apenas como exemplo, dentre as mais comuns, pode-se citar a alifática DMAEMA (2-(Dimethylamino)ethyl methacrylate) e a aromática DMPT (*N,N*-dimetil-*p*-toluidina), cujas estruturas moleculares são apresentadas na Figura 3.3. Contudo, sua incorporação ao material também é limitada, uma vez que elas podem ocasionar alterações tardias na cor (ALVIM, 2005; KWON *et al.* 2012).

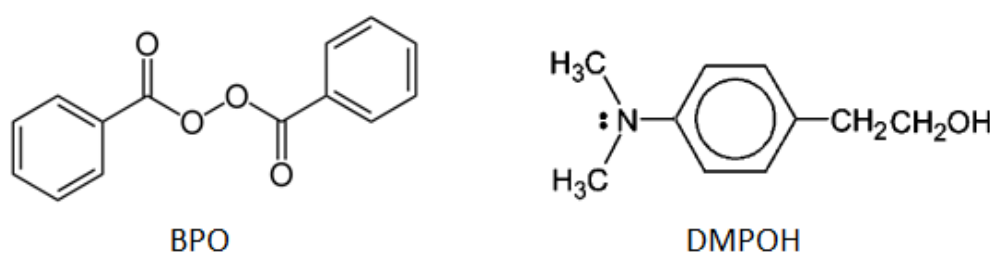
Já no caso da autoativação, o BPO costuma ser empregado com uma amina terciária aromática, como a DMPOH (4-(*N,N*-dimethylamine)phenetyl alcohol) (Figura 3.4). Como mencionado, a degradação do BPO na presença da amina é realizada à temperatura ambiente ou oral. Os compósitos autoativados são armazenados em seringas de corpo duplo, uma delas chamada de pasta “catalisadora”, a qual contém o BPO (que na realidade não é um catalisador, pois participa da reação) e a outra chamada de pasta base, a qual contém a amina.

**Figura 3.12** – Estrutura molecular de um sistema de fotoativação: canforoquinona e aminas terciárias DMAEMA e DMPT.



Fonte: a própria autora.

**Figura 3.13** – Estrutura molecular de um sistema de autoativação: peróxido de benzoíla e a amina aromática DMPOH.



Fonte: a própria autora.

Aos compósitos dentais de autoativação são adicionados inibidores de polimerização, os quais têm a função de reagir com radicais ativos que possam, por algum motivo, estarem presentes no compósito armazenado e, dessa forma, formarem estruturas estáveis ou radicais menos reativos (KWON *et al.* 2012). Dessa forma, os inibidores previnem a polimerização espontânea, além de aumentar o tempo de trabalho do profissional durante o processo clínico, uma vez que a reação de polimerização iniciada pelo BPO/aminas se inicia tão logo as duas pastas entrem em contato. Outro forte inibidor da reação de polimerização é o oxigênio. Espera-se que o oxigênio seja capaz de reagir com os radicais presentes no compósito e assim formar radicais peróxidos (ANDRZEJEWSKA *et al.* 1998; SCHULZE; VOGEL, 1998; JAKUBIAK *et al.* 2003).

A camada de inibição é um problema relativo à reação do oxigênio com os radicais durante a polimerização. Esta camada pode ser formada na superfície de

restauração em contato com o ar (RUEGGERBERG *et al.* 1990; BIJELIC-DONOVA *et al.* 2015). A inibição do oxigênio é um fator relevante quando camadas muito finas de compósitos são polimerizadas, pois a superfície inibida possui propriedades físicas inferiores e propriedades químicas indesejáveis, como a maior facilidade de lixiviação de espécies não reagidas. Outro ponto a se destacar quanto à inibição do oxigênio é quando camadas sucessivas de resina são polimerizadas, pois a superfície inibida pode afetar as propriedades de adesão entre uma camada e outra (BIJELIC-DONOVA *et al.* 2015).

Quando a matriz se vitrifica, todos os componentes não reagidos ficam retidos no material sólido podendo, contudo, serem lixiviados da matriz com a passar do tempo (LEMPEL *et al.* 2016; GAJESKI, 2012). Muitos dos elementos que compõem o material compósito apresentam certa toxicidade quando em contato com o tecido sadio. A liberação de monômeros não convertidos, por exemplo, pode causar danos na polpa do dente, irritação na mucosa, dermatite de contato, reações alérgicas (VAN LANDUYT *et al.* 2011), além de possíveis distúrbios na diferenciação de células tronco dentais (GEURTSEN. *et al.* 2011) e colonização de bactérias na superfície do dente (BRAMBILLA *et al.*, 2009). Além disso, não apenas os monômeros não reagidos, mas também as moléculas do sistema iniciador, principalmente as aminas, despertam justificada preocupação quanto à lixiviação, pois juntamente com os monômeros, exibem citotoxicidade e genotoxicidade quando em contato com o tecido sadio ao redor (BRAMBILLA *et al.* 2009).

## **3.2 ETAPAS DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO**

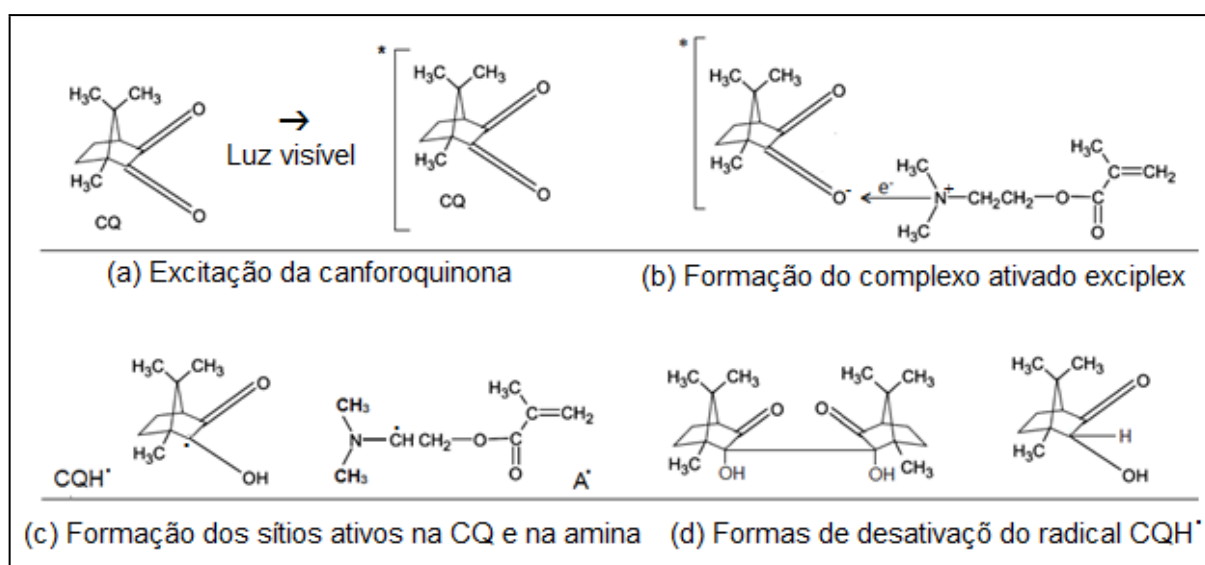
### **3.2.1 Iniciação**

O processo de polimerização costuma ser dividido em três partes: iniciação, propagação e terminação. A primeira se dá através da ativação do sistema iniciador. No caso dos compósitos fotopolimerizáveis, isso acontece incidindo-se luz sobre o compósito, a fim de se excitar a canforoquinona para que esta reaja com a amina. A canforoquinona, ao absorver luz azul visível, pode ser excitada para quatro estados, sendo dois deles o estado de triplete, como mostra a Figura 3.5 (a). Neste estado, ao colidir aleatoriamente com as moléculas da amina terciária, há grande probabilidade de ocorrer a transferência de um elétron do nitrogênio da amina para o oxigênio da



canforoquinona, conforme mostra a Figura 3.5 (b). Quando isso ocorre, é formado um complexo ativado de vida curta, chamado exciplex (TRUFFIER-BOUTRY *et al.* 2003; KWON *et al.* 2012). Rearranjos ocorrem neste complexo, de forma que no final do processo há uma transferência de hidrogênio entre ambas as moléculas, como pode ser visualizado na Figura 3.5 (c). Com isso é formado um radical na canforoquinona e outro na amina. Devido à transferência de energia de excitação da molécula de canforoquinona para a amina, espera-se que esta seja mais eficiente no processo de polimerização (KWON *et al.* 2012) e que, possivelmente, o radical formado na canforoquinona se desative por dimerização ou através da abstração de um hidrogênio do sistema (TRUFFIER-BOUTRY *et al.* 2003; WATTS, 2005), como mostra a Figura 3.5 (d).

**Figura 3.14** – Formação de dois tipos de radicais a partir da canforoquinona e da amina terciária alifática DMAEMA.

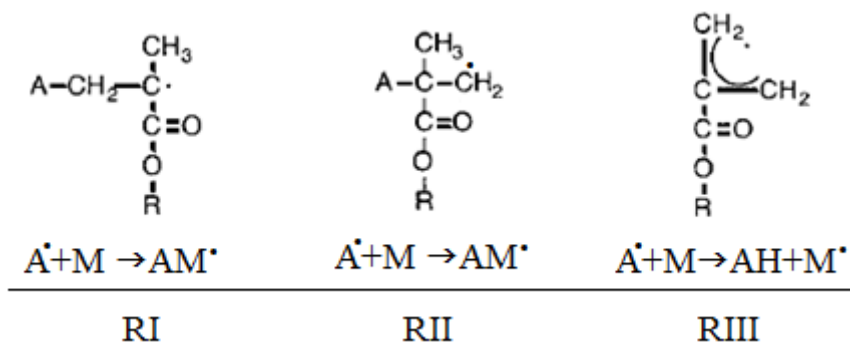


Fonte: adaptado de KWON *et al.* 2012.

Em seguida, o radical amino  $A^{\bullet}$  interage com o monômero para formar os radicais livres que iniciarão o processo de polimerização. De acordo com Truffier-Boutry *et al.* (2003) três tipos de radicais podem ser formados através da interação do radical amino com os monômeros. Os dois primeiros se dão através da ligação direta do radical amino com o monômero em questão. Já o terceiro provém da abstração de um hidrogênio do monômero pelo radical amino. Estes três tipos de radicais são mostrados na Figura 3.6, na qual A designa a parte proveniente do radical amino e R indica a parte diferencial de cada monômero. Comparando a Figura 3.2 e a Figura 3.6, observa-se que o

radical quebra a dupla ligação do grupo metacrilato, de forma que muitas pesquisas utilizam as duplas ligações remanescentes para calcular o grau de conversão de monômeros em polímeros (COLLARES *et al.* 2013; DURNER *et al.* 2012; NORONHA *et al.* 2010; MORAES *et al.* 2007; SOARES *et al.* 2004).

**Figura 3.15** – Radicais formados a partir do sistema fotoativador canforoquinona e aminas em interação com os monômeros dimetacrilatos.

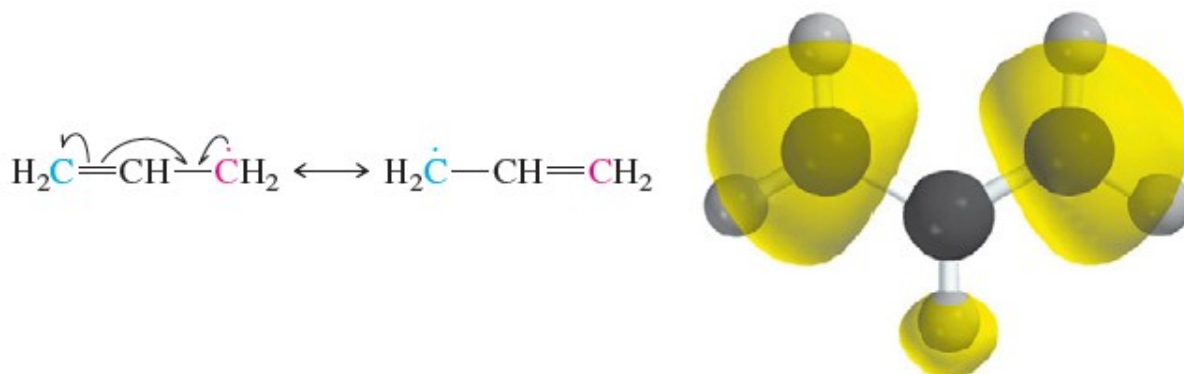


Fonte: adaptado de TRUFFIER-BOUTRY *et al.* 2003.

O radical *RI* costuma ser referido na literatura como radical propagante e o radical *RIII* como radical alílico (TRUFFIER-BOUTRY *et al.* 2003, LEPRINCE *et al.* 2010, LAMBLIN *et al.* 2010). Segundo Truffier-Boutry *et al.* (2003) é esperado que o radical alílico seja menos reativo que o radical propagante, pois o primeiro é estabilizado pela deslocação do elétron nas duas formas de ressonância mostradas na Figura 3.7. A estrutura de ressonância do radical indica que o elétron desemparelhado tem igual probabilidade de ser encontrado nos carbonos alílicos adjacentes (C1 e C3) e com pouca probabilidade de ser encontrado no carbono C2 (CAREY, 2011). A Figura 3.6 também mostra que a densidade de spin (em amarelo) é pequena sobre o carbono C2 e maior sobre os carbonos alílicos C1 e C3, sendo compartilhada igualmente entre os dois últimos. Além disso, LEPRINCE *et al.* (2009) sugerem que a energia de ativação deste radical possa ser diminuída uma vez que ele deriva da abstração de um hidrogênio do monômero pelo radical amina e não através da ligação direta do radical amina com o monômero, como no caso do radical propagante.

Quanto ao radical *RII*, por ser muito instável, espera-se que sua quantidade no sistema seja muito pequena ou que ele seja produzido e rapidamente desativado durante a polimerização (TRUFFIER-BOUTRY *et al.* 2003), de forma que não se observa sinal de RPE de radicais *RII* aprisionados após a polimerização.

**Figura 3.16** – Formas de ressonância do radical alílico e densidade de spin (em amarelo) do elétron desemparelhado.



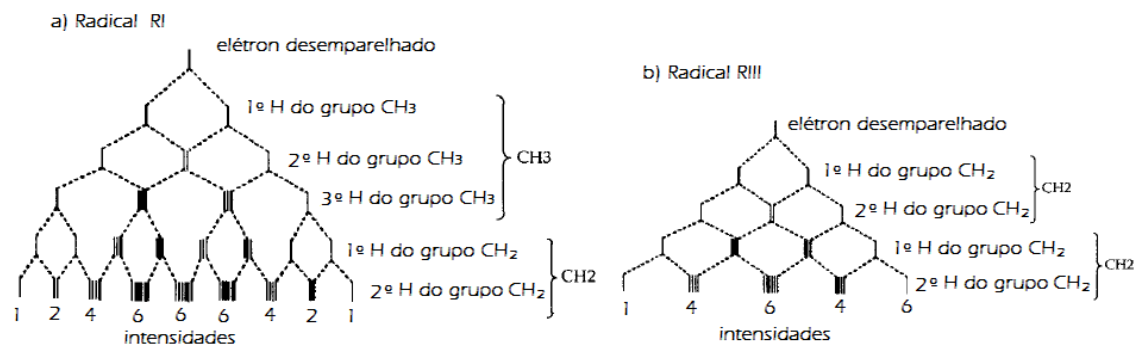
Fonte: CAREY, 2011.

Segundo Truffier-Boutry *et al.* (2003), o espectro de RPE dos compósitos dimetacrilatos fotopolimerizáveis seria uma sobreposição dos espectros dos radicais *RI* e *RIII*. Este já teve sua validade comprovada através da técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica em multifrequências, tanto para a resina quanto para o cimento resinoso (FONTES *et al.* 2014; VICENTIN *et al.* 2016).

Ao aplicar o campo magnético, os níveis de energia do elétron são levantados em virtude do efeito Zeeman e das interações hiperfinas (descritas na seção 2.3.2) devido aos núcleos próximos. Para o radical *RI*, próximo ao elétron desemparelhado, tem-se um grupo  $\text{CH}_3$  e um grupo  $\text{CH}_2$ . Contudo, o carbono possui spin nuclear nulo, de forma que as interações hiperfinas mais fortes devem-se aos núcleos dos átomos de hidrogênio dos grupos citados. Dessa maneira, no trabalho de Truffier-Boutry, foi realizada a simulação do espectro do radical *RI* considerando três interações hiperfinas equivalentes com os hidrogênios do grupo  $\text{CH}_3$ , as quais são indicadas pelos três primeiros desdobramentos hiperfinos do radical *RI* na Figura 3.8 (a Figura 3.8 mostra, para cada radical, apenas metade do diagrama esquematizado na Figura 2.8 da seção 2.3.2) e duas interações hiperfinas não equivalentes com os hidrogênios do grupo  $\text{CH}_2$ , que são indicados pelos dois últimos desdobramentos do radical *RI*. Estas interações fornecem um sinal de RPE de nove linhas. Para o radical *RIII*, tem-se dois grupos  $\text{CH}_2$  próximo ao elétron desemparelhado. Dessa forma, para realizar a simulação do espectro de *RIII* foram consideradas quatro interações hiperfinas equivalentes com os hidrogênios dos dois

grupos  $\text{CH}_2$  próximo ao elétron desemparelhado, as quais são indicadas pelos desdobramentos de *RIII* na Figura 3.8. Estas interações fornecem um sinal de cinco linhas, como indica a figura.

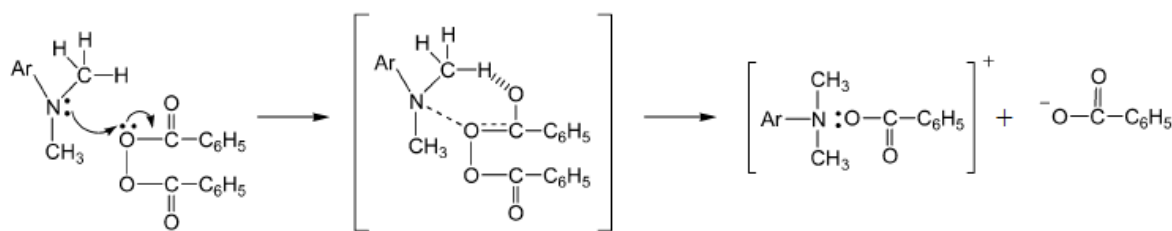
**Figura 3.17** – Interações hiperfinas dos elétrons desemparelhados com os prótons dos núcleos de hidrogênio próximos e as intensidades previstas para cada linha.



Fonte: adaptado de TRUFFIER-BOUTRY *et al.* 2003.

No caso dos compósitos de autoativação, a iniciação ocorre através da mistura da pasta base com a pasta catalisadora, por meio da qual o BPO reage com a amina terciária. Essa reação forma inicialmente um complexo intermediário, como mostra a Figura 3.9 (a), na qual Ar designa a parte diferencial da amina. Rearranjos ocorrem neste complexo, levando a formação de íons benzoilato e aminio (b). O ânion benzoilato, através remoção de um próton do cátion aminio, pode formar o radical primário PRII (c). Ademais, através da transferência de um átomo de hidrogênio do carbono para o oxigênio, pode ser formado o ácido benzoico e o radical livre primário PRI (d).

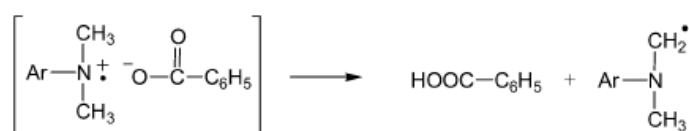
**Figura 3.18** – Formação dos radicais livres primários PRI (radical amino) e PRII (radical benzoiloxi) a partir da interação do BPO com a amina.



(a) Complexo formado pela interação da amina com o BPO (b) Íons aminio e benzoilato



(c) Produção do radical livre primário PRII (radical benzoiloxi)

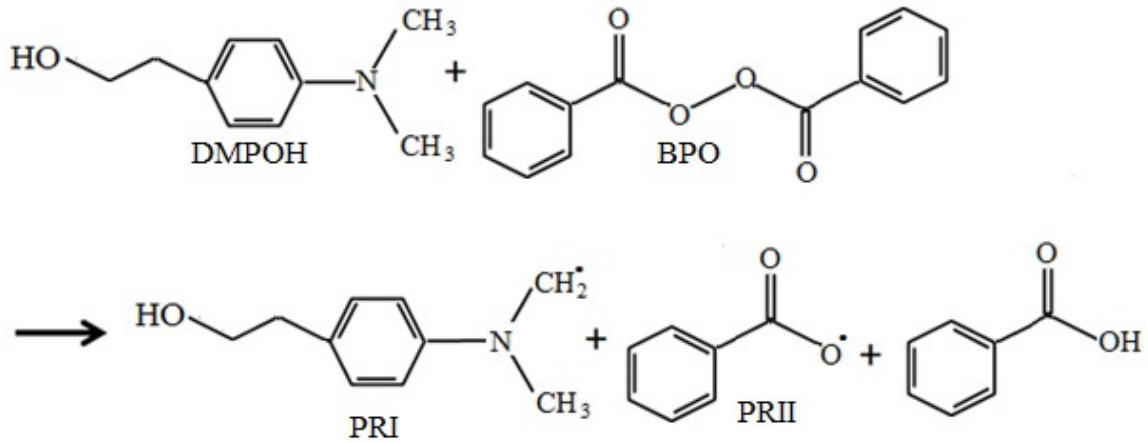


(d) Produção do radical livre primário PRI (radical amino)

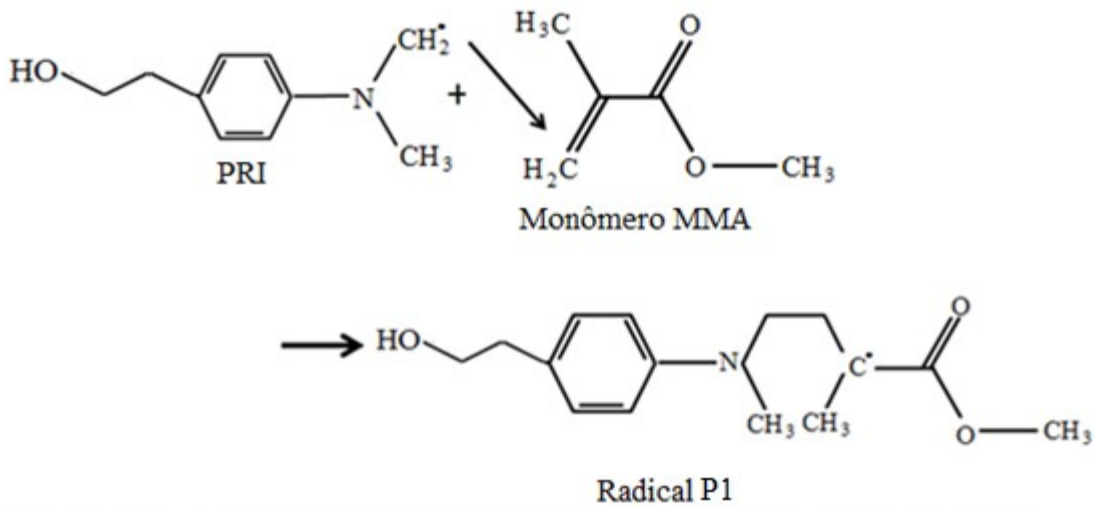
Fonte: Sideridou *et al.* 2006

Os radicais PRI e PRII são radicais transitórios e não fornecem sinal de RPE no material polimerizado. Contudo, eles reagem com os monômeros para formar os radicais livres propagantes P1 e P2 e o radical alílico *RIII* (VICENTIN *et al.* 2016). A Figura 3.10 mostra a reação de PRI e PRII (formados pela interação do BPO com a amina DMPOH) com o monômero metacrilato de metila, produzindo P1, P2 e *RIII*. A estrutura dos radicais propagantes P1 e P2 ( $CH_3 - C^g - CH_2$ ) fornece o mesmo sinal de RPE de *RI* da fotoativação, de modo que no restante deste trabalho os radicais propagantes serão denominados apenas por *RI* (salvo quando se fizer necessária a menção explícita de cada radical). Dessa forma, o sinal de RPE do polímero autoativado é igual ao do polímero fotoativado (VICENTIN *et al.* 2016).

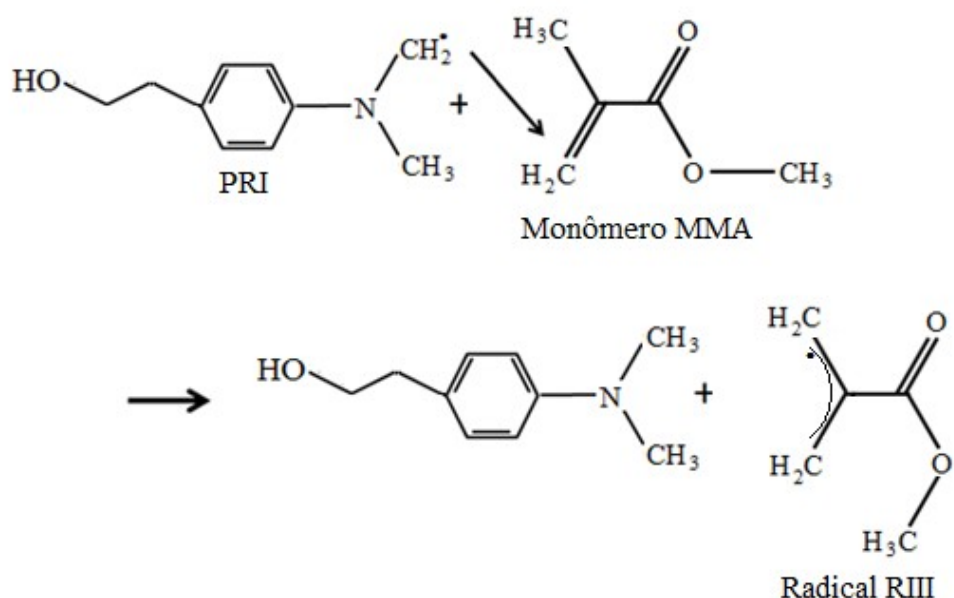
**Figura 3.19** – Formação dos radicais P1, P2 e RIII a partir da interação do peróxido de benzoíla com o monômero metacrilato de metila.



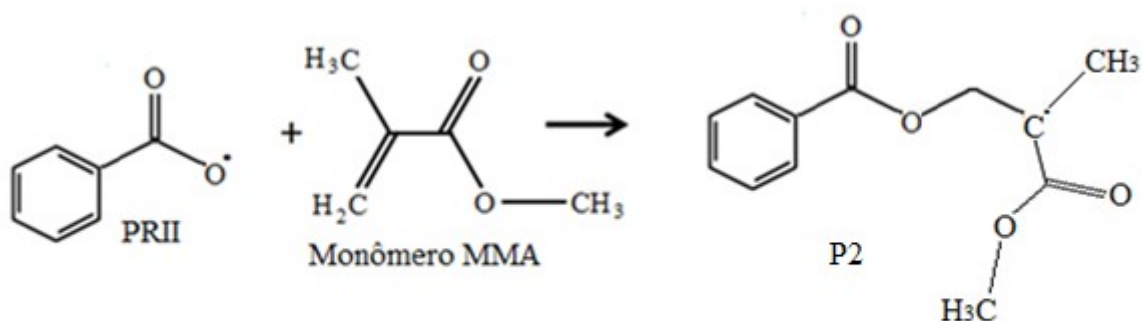
(a) Produção de PRI e PRII a partir da amina DMPOH e do BPO



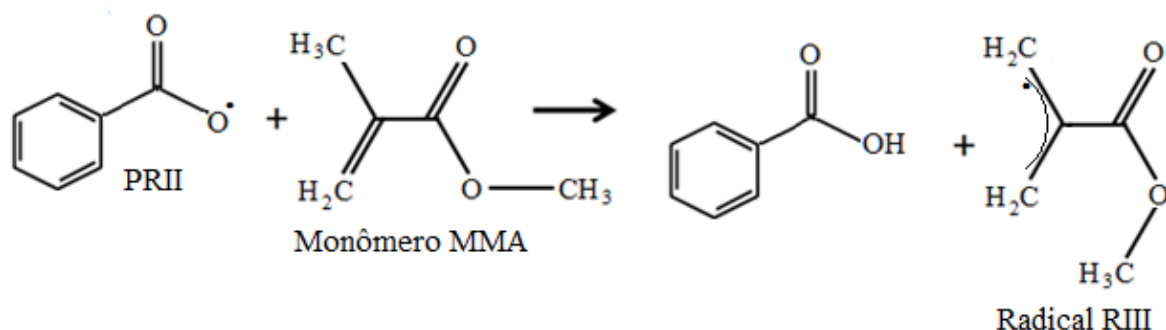
(b) Formação do radical P1 a partir da interação de PRI com o monômero MMA



(c) Formação do radical RIII a partir da interação de PRI com o monômero MMA



(d) Formação do radical P2 a partir da interação de PRII com o monômero MMA



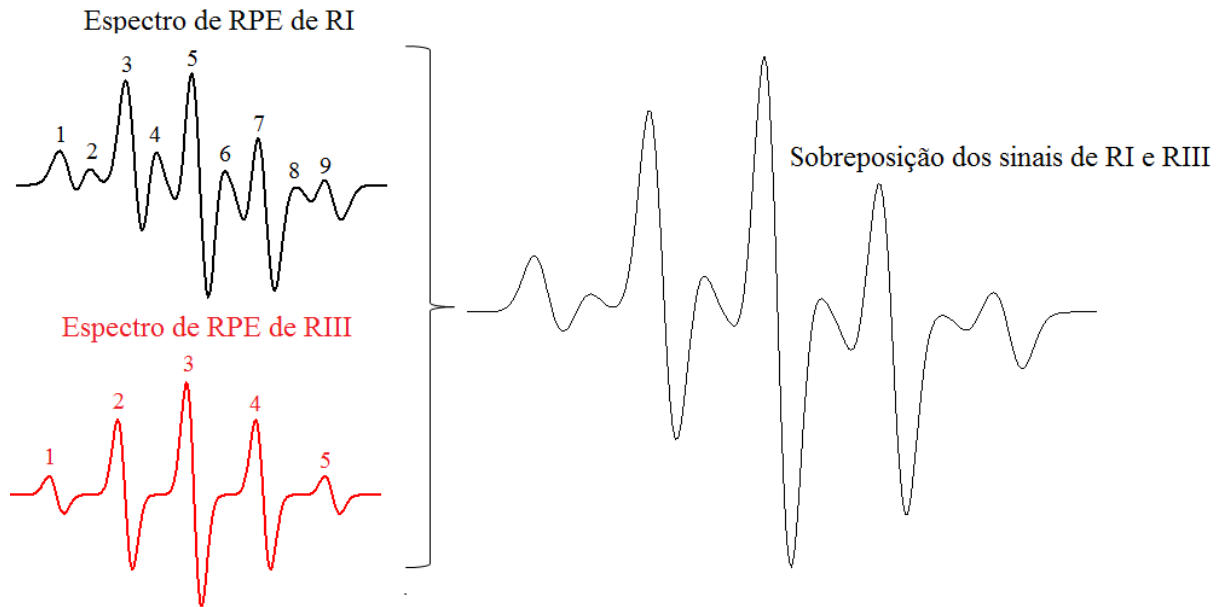
(e) Formação do radical RIII a partir da interação de PRII com o monômero MMA

Fonte: adaptado de VICENTIN *et al.* 2016.

O espectro de RPE desses compósitos, como mencionado, é uma sobreposição do espectro de RI e RIII, o qual possui nove linhas de ressonância. As cinco linhas do radical

*RIII* se sobrepõe às nove linhas do radical *RI*, conforme mostra a Figura 3.11, a qual ilustra um espectro típico de um compósito dental.

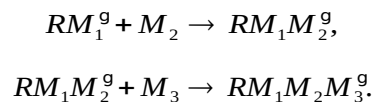
**Figura 3.20** – Espectro de RPE dos radicais *RI* e *RIII* e sobreposição dos sinais de *RI* e *RIII* fornecendo o espectro típico de um polímero dimetacrilato odontológico.



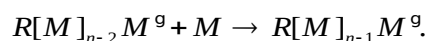
Fonte: a própria autora.

### 3.2.2 Propagação e Terminação

A polimerização dos compósitos baseados em dimetacrilatos é realizada por adição. Isso significa que um radical irá interagir com um monômero, transferindo seu sítio ativo para o mesmo. Em seguida, o monômero ativado irá interagir com outro monômero e esse processo se repetirá inúmeras vezes:



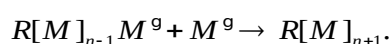
Esta reação ocorrerá até que o *n*-ésimo monômero seja adicionado à cadeia:





Durante a etapa da iniciação nem todos os radicais livres irão de fato contribuir para a polimerização. A eficiência de polimerização, que pode ser definida como quantidade de radicais livres gerados e que, efetivamente, iniciam a polimerização (WEN; MCCORMICK, 2000), pode variar significativamente, uma vez que muitos radicais formados podem interagir com outros átomos ou moléculas, formando produtos estáveis ou radicais pouco reativos (JAKUBIAK *et al.* 2003). Contudo, a desativação primária de radicais não será discutida neste momento, mas apenas as principais formas de terminação de macroradicaís.

A terminação de uma macroradical em crescimento, em geral, ocorre quando os centros ativos de dois macroradicaís se combinam (terminação por combinação):



Contudo, o crescimento também pode ser interrompido quando ocorre a transferência de átomos de hidrogênio entre os sítios ativos de duas cadeias, levando a saturação da extremidade de uma das cadeias. Este tipo de terminação é chamado de desproporcionamento (BAMFORD; EASTMOND; WHITTLE, 1988; HENSLEY *et al.*, 1995). Quando ocorre o desproporcionamento, as duas cadeias se desativam. Contudo, uma cadeia desativada, em qualquer local de sua extensão, pode ter um próton abstraído por um sítio ativo de uma cadeia em crescimento. A cadeia em crescimento então se desativa e a cadeia desativada passa a ser uma cadeia ativa. Este tipo de terminação é chamado de transferência entre cadeias. Uma vez que na transferência entre cadeias, a cadeia que perde o próton pode perdê-lo em qualquer ponto de sua extensão, este tipo de reação favorece a formação de ramificações (SANTOS JUNIOR, 2007). A transferência entre cadeias também pode ocorrer entre o centro ativo de uma cadeia em crescimento e um monômero, desativando a cadeia em crescimento e gerando um novo centro de polimerização. Conforme mencionado, à medida que a polimerização vai aumentando, a viscosidade do sistema aumenta. Quando o sistema atinge o ponto gel, a difusão translacional dos macroradicaís torna-se bastante dificultada e no ponto vítreo todos os componentes não reagidos ficam aprisionados na rede polimérica.

## 4 MATERIAIS UTILIZADOS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

### 4.1 RESINA E CIMENTO COMPÓSITOS UTILIZADOS

Neste trabalho foram estudadas a resina fotopolimerizável Filtek Z350 da 3M na cor A2B e o cimento resinoso dual Allcem da FGM na cor A2. Estes materiais comerciais foram escolhidos por serem largamente utilizados em suas respectivas aplicações. Além disso, a utilização de materiais com composições diferentes permite avaliar os resultados obtidos através das técnicas empregadas neste trabalho (FT-IR,  $\mu$ -CT e RPE) a partir da influência da composição. Somado a isso, por possuir ativação dupla (fotoativação e autoativação), o cimento permite inferir as propriedades dos materiais quando apenas mecanismos de ativação distintos estão envolvidos.

A resina Z350 (Figura 4.1) tem um sua composição:

- a. Base monomérica composta pelos monômeros Bis-GMA, UDMA, TEGDMA e Bis-EMA.
- b. Preenchimento inorgânico constituído de partículas de sílica com tamanho de 20 nm não-aglomeradas; partículas de zircônia com tamanho de 4-11 nm não-aglomeradas e aglomeradas; clusters de partículas agregadas de zircônica/sílica (combinação de partículas de sílica com 20 nm e zircônia com 4-11 nm). Os aglomerados de partículas possuem tamanho médio de 0,6-10  $\mu$ m e as partículas representam 78,5% em peso do material.
- c. Sistema fotoativador.

A resina se apresenta como uma pasta viscosa, comercializada em seringa de corpo único. A ativação do material ocorre via incidência luminosa, na faixa de excitação da canforoquinona (Capítulo 3).

**Figura 4.21** – Resina Filtek Z350 da 3M utilizada para a preparação das amostras.



Fonte: a própria autora.

Já o cimento resinoso dual Allcem da FGM (Figura 4.2) apresenta em sua composição:

- a. Base monomérica composta pelos monômeros Bis-GMA, Bis-EMA e TEGDMA.
- b. Preenchimento inorgânico constituído por micropartículas de vidro de bário-alumino silicato e nanopartículas de dióxido de silício, totalizando aproximadamente 68% em peso.
- c. Sistema fotoativador e sistema autoativador.

**Figura 4.22** – Cimento resinoso dual Allcem da FGM utilizado para a preparação das amostras.



Fonte: a própria autora.

O cimento é comercializado em seringas de corpo duplo, uma vez que a reação do peróxido de benzoíla com as aminas que o compõem se dá tanto em temperatura ambiente quanto oral, sem necessidade de fonte externa excitadora. Assim, uma das pastas de armazenamento contém o BPO e a outra contém as aminas. Além da autoativação, que passa a ocorrer tão logo as duas pastas são misturadas, o cimento também pode ser fotoativado, devido à presença de moléculas de canforoquinona. Do

ponto de vista clínico, isto fornece mais rapidez ao manuseio, considerando que a polimerização ativada pela luz se dá em alguns segundos, enquanto que a autoativação se estende por vários minutos.

Para excitar as moléculas do sistema fotoativador (presentes tanto na resina quanto no cimento), foi utilizado um Fotopolimerizador LED Emitter A (Schuster, Santa Maria, RS, Brasil) com potência de  $492 \text{ mW/cm}^2$  e comprimento de onda na faixa de 420 a 480 nm, desenvolvido para a prática clínica. Em todos os experimentos realizados, a resina foi exposta por 40 segundos à fonte irradiante, tempo suficiente para que a polimerização seja realizada, segundo o fabricante.

Já o cimento foi utilizado de duas formas: cimento irradiado e cimento não irradiado. A seringa de corpo duplo pode ser acoplada a um bico misturador, de forma que o a pasta base e a pasta catalisadora (uma contendo a canforoquinona e as aminas e a outra contendo o BPO, como relatado na seção 3.2.1) são misturadas no interior do acessório. Contudo, para garantir maior homogeneidade, após atravessar o acessório, o material também foi misturado com o auxílio de uma espátula. A diferença entre o cimento irradiado e o cimento não irradiado é que o primeiro foi exposto à fonte irradiante logo após a mistura, também com 40 segundos de exposição.

Embora o cimento seja de ativação dupla, o tempo de indução, ativação e propagação promovido pela autoativação é sabidamente maior que o da fotoativação (VICENTIN *et al.* 2017) de maneira que ao se irradiar o cimento, pode-se considerar que a polimerização foi promovida majoritariamente pelo sistema canforoquinona/aminas. Além disso, a fonte irradiante não emite radiação na faixa de excitação do BPO. Estas diferenças estão ilustradas na Tabela 4.1. Dessa forma, em todos os experimentos, a resina e o cimento irradiado foram utilizados para comparar a influência da composição nos resultados e o cimento irradiado e o cimento não irradiado foram utilizados para comparar a influência do método de ativação.

**Tabela 4.1** – Mecanismos de ativação da resina e do cimento.

<b>Material</b>	<b>Tempo de exposição (s)</b>	<b>Sistema ativador</b>
<b>Resina</b>	40	Canforoquinona/aminas (somente)
<b>Cimento irradiado</b>	40	Canforoquinona/aminas (majoritariamente)
<b>Cimento não irradiado</b>	-----	BPO/aminas

Fonte: a própria autora.

## 4.2 MÉTODOS

### 4.2.1 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho por Transformada de Fourier

As medidas de FT-IR foram realizadas no Laboratório de Química Prebiótica do Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, utilizando um Equipamento Perkin-ELmer Frontier FT-IR com Reflectância Total Atenuada (ATR). A técnica de FT-IR é não destrutiva e o dispositivo de ATR é tal que não exige nenhuma preparação da amostra. A resolução espectral utilizada em todas as medidas foi de  $4\text{ cm}^{-1}$  e a varredura foi de 4000 a  $400\text{ cm}^{-1}$ , com 16 varreduras (*scans*) para cada amostra e 16 *scans* para o background. O computador então fornece os resultados, após a Transformada de Fourier, da média dos 16 *scans*, a fim de se diminuir a relação sinal/ruído.

Para a realização do experimento, foi utilizada uma amostra da resina, uma amostra do cimento irradiado e uma amostra do cimento não irradiado. Como o equipamento de infravermelho varre todos os comprimentos de ondas simultaneamente na faixa descrita no parágrafo acima, as medidas são bastante rápidas quando comparadas com o tempo de indução/ativação do cimento autoativado.

Antes da realização de cada medida, foi retirado o espectro de fundo (*background*) e em seguida depositado uma fina camada do compósito (aproximadamente 1mm) sobre o cristal de seleneto de zinco do dispositivo de ATR, segundo a metodologia:

- a) resina: imediatamente após a deposição sobre o cristal, foi obtido o espectro de infravermelho da resina não polimerizada. Logo em seguida, sem retirar a resina do cristal, ela foi irradiada e então se obteve novamente o espectro;

- b) cimento irradiado (fotoativação): imediatamente após a mistura da pasta base com a pasta catalisadora, foi realizada a deposição sobre o cristal e obtido o espectro de infravermelho do cimento não polimerizado. Logo em seguida, sem retirar o cimento do cristal, ele foi irradiado e então se obteve novamente o espectro;
- c) cimento não irradiado (autoativação): imediatamente após a mistura da pasta base com a pasta catalisadora, foi realizada a deposição sobre o cristal e então foram retirados espectros consecutivos, espaçados por intervalos de 1 minuto, até se atingir o tempo de vinte minutos.

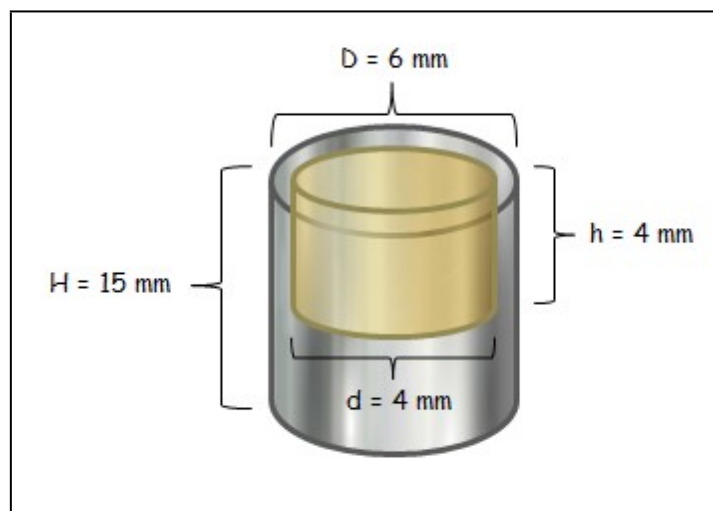
#### 4.2.2 Microtomografia Computadorizada

As medidas de Microtomografia Computadorizada foram realizadas no Laboratório de raios X da Universidade Estadual de Londrina, utilizando um equipamento Skyscan, modelo 1172, da empresa Bruker. O equipamento possui um filtro de alumínio para descartar raios X de baixa potência. A tensão aplicada no tubo de raios X depende das características da amostra. Em geral, a tensão deve ser tal que a transmitância fique em torno de 50%. Nesses experimentos a tensão determinada foi de 90 kV e a resolução das medidas foi de 4  $\mu\text{m}$ , isto é, só foi possível observar poros acima de 4  $\mu\text{m}$ . Foram retiradas cerca de mil projeções para cada amostra. Para cada projeção foram realizadas três medidas (“frames”) e o microtomógrafo fez uma média das três aquisições com a finalidade de se diminuir o ruído. No microtomógrafo, enquanto a amostra é rotacionada por um ângulo de 180°, a câmera CCD realiza a detecção após o feixe passar pelo cintilador. O tempo de medida depende da resolução escolhida, do tamanho, formato e densidade da amostra. Nestes experimentos o tempo de medida para cada amostra foi de aproximadamente 40 minutos.

Assim como nas medidas de FT-IR, foram obtidas medidas de uma amostra da resina, uma amostra do cimento irradiado e uma amostra do cimento não irradiado. Os materiais foram colocados em porta-amostras de teflon com formato cilíndrico (Figura 4.3). O porta-amostra utilizado possuía altura externa de 15 mm e diâmetro externo de 6 mm. No topo do porta-amostra foi feito um orifício, também em formato cilíndrico, para comportar o material. Este orifício possuía altura e diâmetro de aproximadamente 4

mm, tamanho mínimo necessário para se conseguir a resolução de poros mencionada no parágrafo anterior.

**Figura 4.23** – Porta-amostra de teflon utilizado para realizar as medidas de  $\mu$ -CT.



Fonte: a própria autora.

Para realização da medida da resina, o material foi depositado no porta-amostra, o qual foi inserido na cavidade do equipamento e realizada a medida antes da polimerização. Após a medida do material não polimerizado, foi depositado uma filme de PVC sobre o topo do porta-amostra para evitar o deslocamento do material durante a polimerização e então prosseguiu-se com a irradiação. Finalizado o processo de polimerização, foi retirada uma nova medida do material polimerizado.

Com relação ao cimento, como foi mencionado, uma vez que a pasta base é misturada com a pasta catalisadora, a polimerização se inicia logo em seguida. Assim, mesmo considerando as especificações experimentais mais rápidas que o equipamento permitiu, o tempo de medida (de aproximadamente 40 minutos) foi, de qualquer forma, muito maior que o tempo de polimerização. Desta forma não foi possível obter medida dos cimentos antes da polimerização. Os procedimentos seguidos para o cimento foram os seguintes:

- a) cimento irradiado: após a inserção do material no porta-amostra, o mesmo foi irradiado sob um filme de PVC e inserido logo em seguida na cavidade do equipamento;

- b) cimento não irradiado: após a inserção do material no porta-amostra, o mesmo foi encoberto com um filme de PVC e esperaram-se então 20 minutos antes da realização da medida.

#### 4.2.3 Espectroscopia por Ressonância Paramagnética Eletrônica

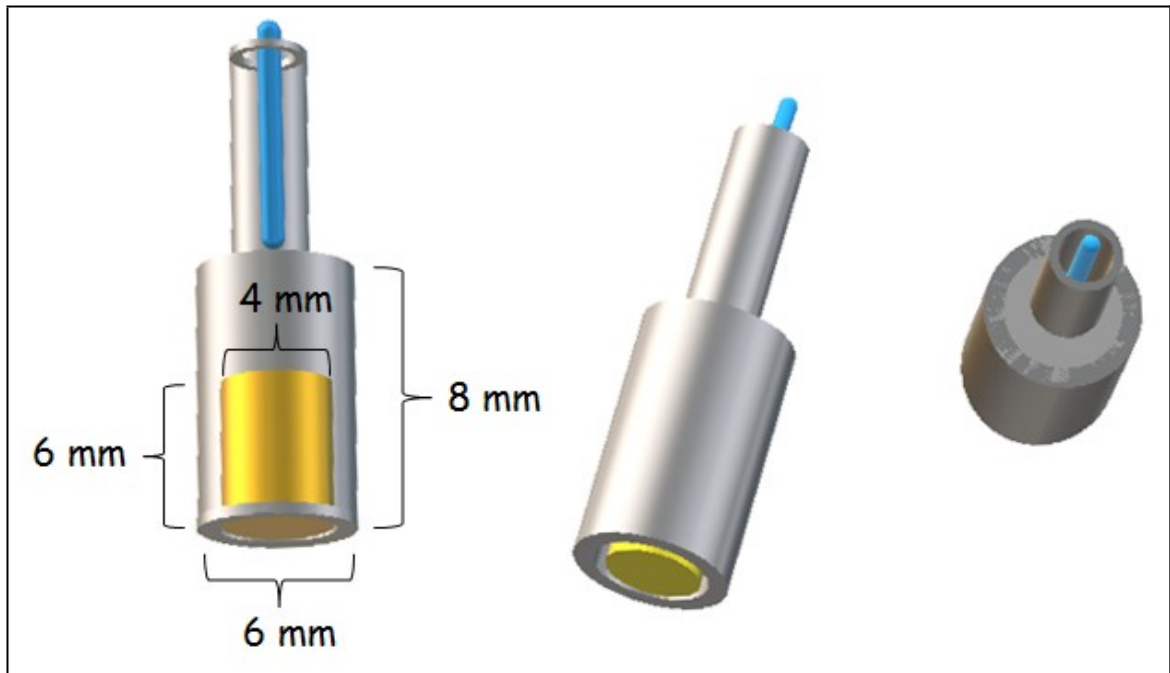
Os experimentos de RPE foram realizados em um espectrômetro JEOL (JES-PE-3X), operando em banda-X e temperatura ambiente no Laboratório de Fluorescência e Ressonância Paramagnética Eletrônica (LAFLURPE) da Universidade Estadual de Londrina (UEL), Londrina/PR. Em todas as medidas foi utilizada frequência de modulação de 100 KHz, tempo de resposta 0,1 segundos, amplitude de modulação de 0,32 mT e tempo de medida igual a 2 minutos.

Para a realização dos experimentos de RPE foram utilizadas duas amostras da resina, uma amostra do cimento fotoativado e uma amostra do cimento autoativado. As duas amostras da resina foram consideradas para verificar a influência de fatores extrínsecos à composição nos tempos de meia vida dos radicais; a resina e o cimento fotoativado foram utilizados para verificar a influência da composição; o cimento fotoativado e o cimento autoativado foram utilizados para verificar a influência do método de ativação.

Para a realização das medidas de espectroscopia por Ressonância Paramagnética Eletrônica as amostras foram introduzidas na cavidade do espectrômetro utilizando um porta-amostras de teflon composto por dois cilindros. O cilindro superior, contendo a amostra, possuía raio externo de aproximadamente 6 mm, raio interno de 4 mm, altura externa de 8 mm e altura interna de 6 mm, dimensões mínimas para obter uma relação sinal/ruído para a qual fosse possível realizar as análises experimentais. O cilindro inferior possuía diâmetro de aproximadamente 3mm. Com o auxílio de uma pequena broca foi realizada uma abertura em seu interior para introdução do marcador de campo magnético de óxido de magnésio dopado com manganês,  $MgO:Mn^{2+}$  (Figura 4.4). A parte inferior do cilindro foi encaixada em um tubo de quartzo para posterior introdução do porta-amostra na cavidade de espectrômetro. Antes da introdução do porta-amostra na cavidade, seu interior foi esterilizado e completamente preenchido com o material resinoso.



**Figura 4.24** – Porta-amostra utilizados para realização das medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica.



Fonte: a própria autora.

Logo após a polimerização, o porta-amostra foi introduzido na cavidade, o equipamento foi ajustado e iniciou-se o processo de medidas. O tempo transcorrido entre o ajuste do equipamento e final da primeira medida para a amostra um da resina foi de três minutos, para a amostra dois foi de cinco minutos, para o cimento fotoativado foi de cinco minutos e para o cimento autoativado foi de nove minutos após a mistura das duas pastas.

Como a intensidade do sinal de RPE diminui rapidamente logo após a polimerização, a metodologia empregada no dia da polimerização foi a seguinte: na primeira hora após a polimerização foram retiradas medidas com intervalos de dois minutos. Em seguida, este intervalo foi aumentado para dez minutos (segunda hora após a polimerização) e, após passadas duas horas do instante da polimerização, estes intervalos foram espaçados de 30 minutos. Uma vez que a diminuição do sinal é mais intensa nos três primeiros dias (dia da polimerização, um dia após a polimerização e dois dias após a polimerização, chamados aqui de dia um, dia dois e dia três) as medidas foram sequenciais no período mencionado, isto é, foram retirados espectros a cada trinta minutos no restante do dia um e nos dias dois e três, por oito horas seguidas. A

partir do dia três, ainda foram retiradas medidas de RPE dos compósitos por vários dias (não necessariamente consecutivos), a fim de se obter a curva de decaimento.

## 5 ESTUDO DAS CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAIS DOS COMPÓSITOS: MEDIDAS DO GRAU DE CONVERSÃO, POROSIDADE E ENCOLHIMENTO DE POLIMERIZAÇÃO DA RESINA FOTPOLIMERIZÁVEL Z350 E DO CIMENTO RESINOSO DUAL ALLCEM

### 5.1 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

A espectroscopia vibracional no infravermelho é uma técnica muito utilizada em polímeros dentais para quantificar o grau de conversão dos compósitos, em outras palavras, ela fornece a quantidade de monômeros iniciais que se convertem em polímeros (COLLARES *et al.* 2013; DURNER *et al.* 2012; MORAES *et al.* 2007). Esse valor é dado em termos porcentuais, isto é, o número total de monômeros residuais não reagidos em relação à quantidade inicial.

O grau de conversão dos monômeros em polímeros é calculado utilizando-se o número final de duplas ligações alifáticas dos grupos metacrilatos em comparação com o número inicial. Essa comparação é feita através do uso de um padrão interno do material, isto é, um pico ou banda que se mantenha constante. Nos trabalhos que estudam o grau de conversão dos monômeros, a banda constante utilizada como padrão majoritariamente é a aromática, que se localiza aproximadamente em  $1608\text{ cm}^{-1}$  (DURNER *et al.* 2012; NORONHA *et al.* 2010; SOARES *et al.* 2004). Uma vez que a dupla ligação do grupo metacrilato localiza-se em aproximadamente  $1638\text{ cm}^{-1}$ , o grau de conversão é calculado utilizando-se a expressão (MORAES *et al.* 2007; SOARES *et al.* 2004):

$$GC = 100 \left( 1 - \frac{R_{pol}}{R} \right), \quad (5.1)$$

em que  $R_{pol}$  é altura da banda em  $1638\text{ cm}^{-1}$  dividida pela altura da banda em  $1608\text{ cm}^{-1}$  do compósito polimerizado e  $R$  é a altura da banda em  $1638\text{ cm}^{-1}$  dividida pela altura da banda em  $1608\text{ cm}^{-1}$  do compósito não polimerizado.

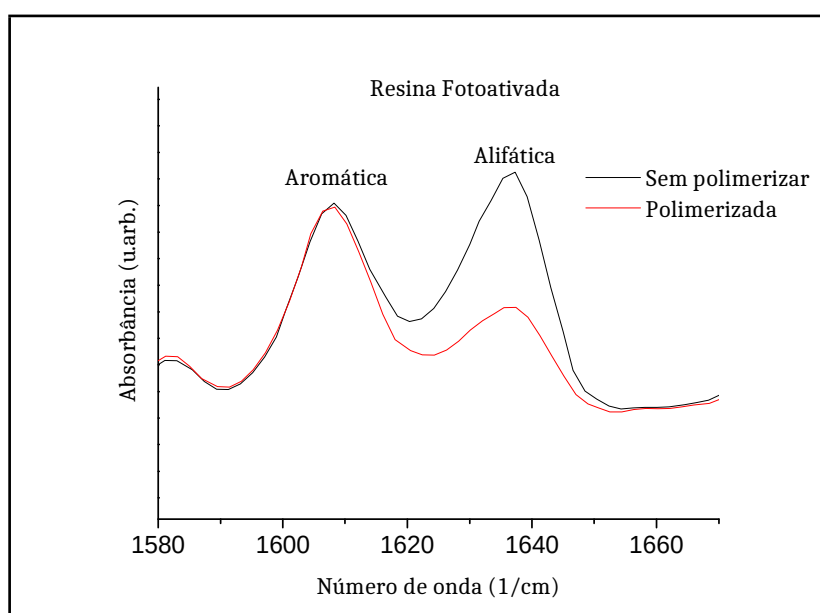
O grau de conversão, como discutido no Capítulo 3, é influenciado por diversos fatores, como composição dos monômeros, quantidade e tipo de partículas de carga, tempo de polimerização, potência luminosa, quantidade de fotoiniciadores, etc. Por estes

motivos, o grau de conversão dos compósitos pode variar muito, em geral de 35-77% (SCHMALZ, 2009).

Os gráficos das Figuras 5.1 e 5.2 apresentam a parte de interesse dos espectros de FT-IR da resina e do cimento dual depois de fotopolimerizados por 40 segundos. Os dois espectros são muito semelhantes, contudo, o grau de conversão obtido para a resina foi de 54% e para o cimento fotopolimerizado foi de 40%.

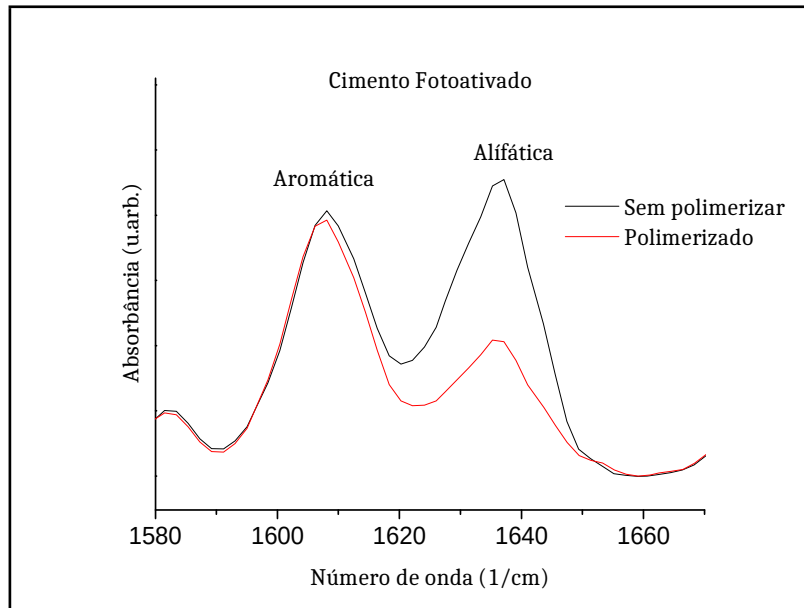
Com relação ao cimento autoativado, para não saturar o gráfico, a Figura 5.3 mostra apenas cinco espectros: do cimento imediatamente após a mistura da pasta base e da pasta catalisadora ( $t = 0$ ), do cimento 5, 10, 15 e 20 minutos após a mistura. A Figura 5.4 mostra a variação do grau de conversão dos monômeros em polímeros em função do tempo. Quando são misturadas as duas pastas, a polimerização inicia-se logo em seguida, embora mais lenta a princípio, devido aos inibidores de polimerização. Segundo o fabricante, o tempo de trabalho do clínico está em torno de quatro a sete minutos até que o polímero vitrifique-se. Contudo, este tempo pode variar sob certas condições, como a temperatura ambiente no momento da mistura. A Tabela 5.1 mostra que quatro minutos após a mistura, o grau de conversão é de 39% e após sete minutos ele vale 45%. Em vinte minutos tem-se um grau de conversão de aproximadamente 56%. A Tabela 5.2 apresenta os graus de conversão finais obtidos para cada material.

**Figura 5.25** – Espectro de infravermelho da resina antes e após a polimerização promovida pela fotoativação.



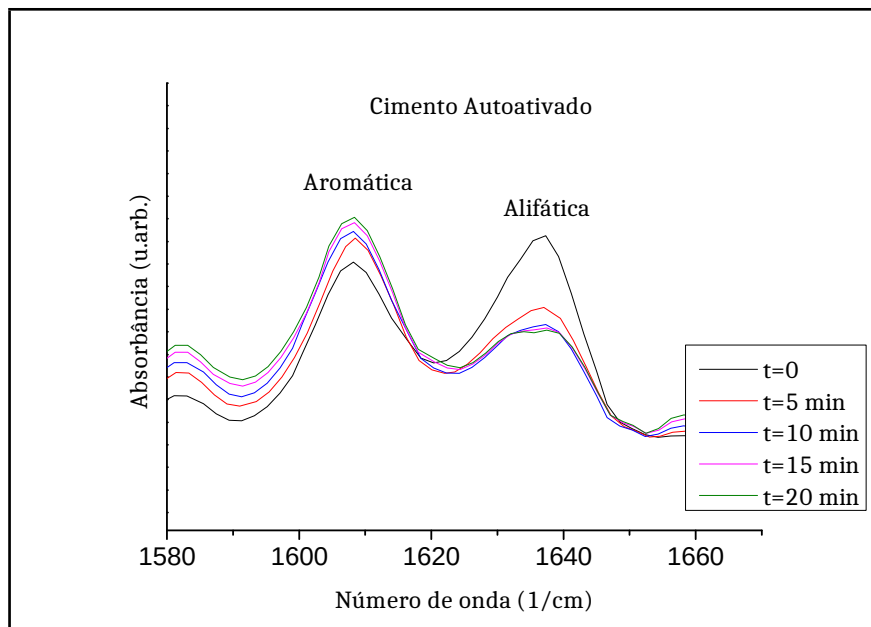
Fonte: a própria autora.

**Figura 5.26** – Espectro de infravermelho do cimento antes e após a polimerização promovida pela fotoativação.



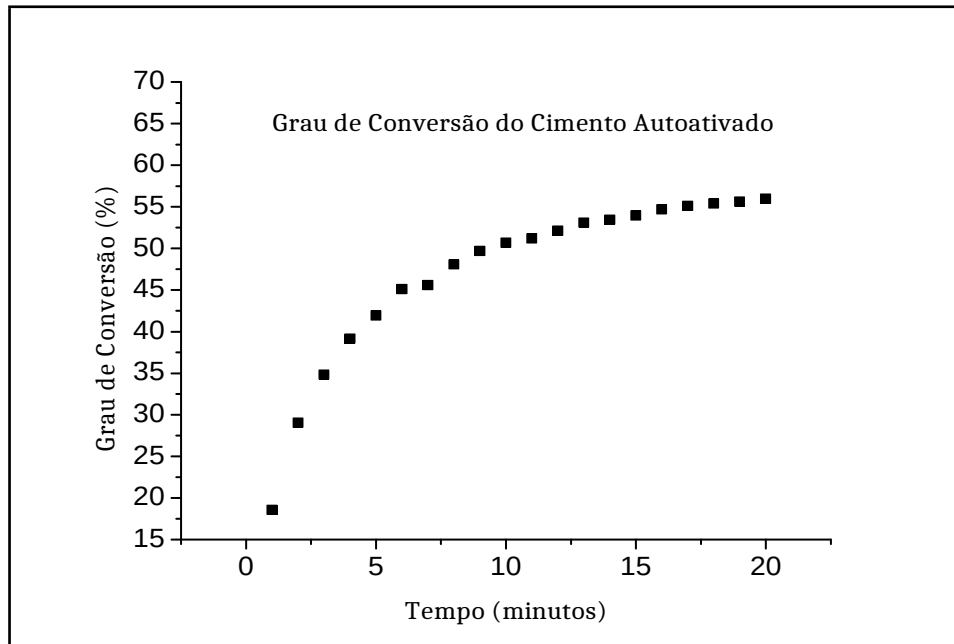
Fonte: a própria autora.

**Figura 5.27** – Espectro de infravermelho, em diferentes tempos, do cimento com polimerização promovida pela autoativação.



Fonte: a própria autora.

**Figura 5.28** – Variação do grau de conversão do cimento com polimerização promovida pela autoativação em função tempo.



Fonte: a própria autora.

**Tabela 5.1** – Grau de conversão do cimento autoativado para diferentes tempos.

<i>Tempo (min)</i>	<i>GC (%)</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>GC(%)</i>
1	18,5	11	51,1
2	29,0	12	52,1
3	34,8	13	53,1
4	39,1	14	53,4
5	41,9	15	53,9
6	45,1	16	54,6
7	45,5	17	55,1
8	48,0	18	55,3
9	49,6	19	55,6
10	50,6	20	56,0

Fonte: a própria autora.

**Tabela 5.2** – Valores comparativos dos graus de conversão da resina fotoativada, do cimento fotoativado e cimento autoativado 20 minutos após a mistura das duas pastas.

	<i>Resina Fotoativada</i>	<i>Cimento Fotoativado</i>	<i>Cimento Autoativado</i>
<b>G</b>	54%	40%	56%

<b>C</b>			
----------	--	--	--

Fonte: a própria autora.

Uma vez que a resina e o cimento fotoativado apresentaram valores diferentes para o grau de conversão e considerando que ambos tiveram sua polimerização promovida pela fotoativação, os resultados da técnica de FT-IR demonstram o alcance da composição sobre a conversão de monômeros em polímeros.

Estudos demonstram, através de FT-IR, as diferenças nos graus de conversão de homopolímeros induzidos pela mesma concentração inicial do sistema fotoiniciador (GAJEWSKI *et al.* 2012) quando se consideram diferentes tipos de monômeros, isto é, fixando a concentração inicial do sistema fotoiniciador, cada tipo de monômero apresenta graus de conversão variados. Também foram demonstradas as diferenças nos graus de conversão de copolímeros formados pela mesma concentração inicial de monômeros e sistema iniciador, porém submetidos a concentrações distintas de preenchimento inorgânico (FRANDESCANTONIO *et al.* 2013), elucidando a influência da composição no grau de conversão. Ainda há de se levar em conta um terceiro fator próprio da composição: a opacidade do cimento é maior que a opacidade da resina, o que pode diminuir a transmissão de luz pelo material, excitando uma quantidade menor de canforoquinona (RUYTER; OYSAED, 1982; THOMÉ *et al.* 2007).

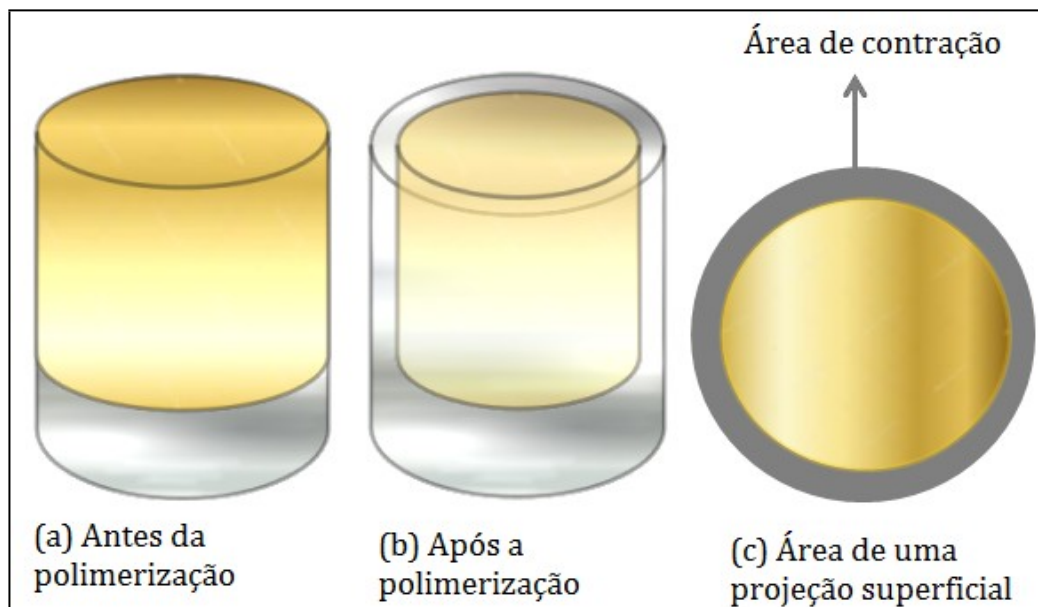
Observa-se que o cimento autoativado apresentou grau de conversão significativamente maior que o cimento fotoativado. Neste ponto, há de se destacar duas diferenças importantes entre ambos. Em primeiro lugar, embora a composição monomérica do cimento seja a mesma, os sistemas iniciadores são distintos. Yoshida e Greener (1994), estudando a eficiência de polimerização de copolímeros formados pelos monômeros TEGDMA/UDMA iniciados pelo sistema canforoquinona/amina (DMAEMA), encontraram uma relação não linear entre as concentrações de amina e canforoquinona que fornecem maior grau de conversão. Já Sideridou *et al.* (2006) investigaram a eficiência de polimerização de homopolímeros dimetacrilatos iniciados pelo sistema BPO/aminas e verificam que algumas aminas são mais eficientes frente a monômeros específicos. Dessa forma, estas pesquisas indicam a possibilidade de diferenças na eficiência de polimerização do copolímero quando estes são submetidos à distintos métodos de iniciação (KWON *et al.* 2012). Em segundo lugar, somado a característica de que o tempo de indução, ativação e propagação da reação de polimerização promovida pela autoativação ser maior, tem-se o fato do cimento ser bastante fluido, de forma que

as cadeias poliméricas no cimento têm a difusão facilitada. Assim, a polimerização mais lenta do cimento autoativado (fase pré-gel ampliada) e um meio mais fluido propiciam um ambiente em que os macrorradicais em crescimento possuem mais tempo e facilidade para difundirem-se e recombinarem-se antes que o polímero acabe vitrificado (BRAGA; FERRACANE, 2004).

## 5.2 MICROTOMOGRAFIA COMPUTADORIZADA

Foram realizadas medidas de Microtomografia Computadorizada ( $\mu$ -CT) com a finalidade de averiguar a contração de polimerização e o grau de porosidade dos materiais. A contração de polimerização considerada pelo microtomógrafo é dada em termos da área vazia de cada projeção superficial da amostra, conforme ilustra a Figura 5.5.

**Figura 5.29** – Ilustração da polimerização do material no porta-amostra e área de contração de uma projeção superficial da amostra



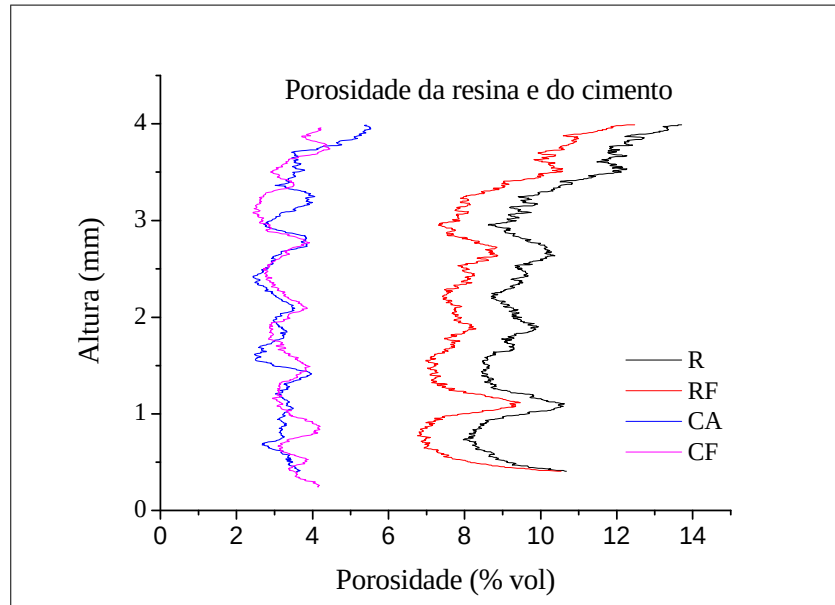
Fonte: a própria autora.

Os gráficos das Figuras 5.6 mostram os resultados das medidas para a porosidade (expressas em porcentagem do volume do material) da resina antes da polimerização (R) e da resina após a polimerização induzida pela fotoativação (RF). Como relatado no Capítulo 4, não foi possível realizar medidas de microtomografia do cimento antes da



polimerização, de maneira que a Figura 5.6 mostra o resultado obtido para o cimento polimerizado, em que CF indica o cimento com polimerização induzida pela fotoativação e CA indica o cimento com polimerização induzida pela autoativação.

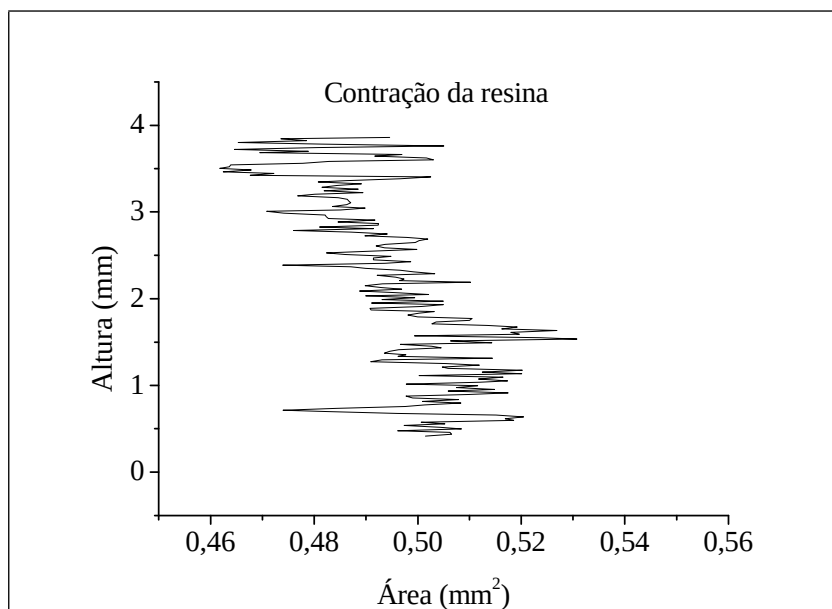
**Figura 5.30** – Perfil de porosidade da resina antes da polimerização (R), da resina fotoativada (RF), do cimento fotoativado (CF) e do cimento autoativado (CA).



Fonte: a própria autora.

Já o gráfico da Figura 5.7 fornece o resultado da contração de polimerização da resina (expressas em  $\text{mm}^2$ ) para cada projeção horizontal do material cilíndrico. Para o cimento (fotoativado e autoativado) o microtomógrafo não indicou contração de polimerização, isto é, para a precisão experimental que o microtomógrafo fornece não se observa contração de polimerização.

**Figura 5.31** – Contração de polimerização da resina fotoativada em função da altura.



Fonte: a própria autora.

Em geral, a porosidade é uma característica inerente aos compósitos (FERNLUND *et al.* 2016), sendo normalmente atribuída à viscosidade, diferença entre os tamanhos das partículas de preenchimento inorgânico (VAN DIJKEN; RUYTER; HOLLAND, 1986) e ao manuseio, que pode resultar em bolhas de ar no material (BALTHAZARD *et al.* 2014). Da Figura 5.6 pode se observar que não há variação significativa do perfil de porosidade da resina em virtude da polimerização, mas há uma diminuição na quantidade de poros devido à polimerização do material, possivelmente em decorrência da aproximação proveniente das ligações cruzadas da rede (CASTRO *et al.* 2013).

A Figura 5.6 mostra que contração de polimerização da resina é maior na parte inferior da amostra. Com relação a isso, sabe-se que a eficácia de uma restauração no interior de uma cavidade está sujeita a dois fatores concorrentes: contração de polimerização e união ao remanescente dental. A relação entre contração de polimerização e formato da cavidade tem sido estudada por alguns autores (FEILZER; DE GEE; DAVIDSON, 1987; MIGUEL; DE LA MACORRA, 2001). Através da confecção de cavidades cilíndricas (todas com mesmo diâmetro) perfuradas em dentes molares humanos, Santos *et al.* (2007) demonstram que a contração foi mais significativa nas cavidades mais profundas, apresentando maior contração nas regiões inferiores. Isto sugere que a superfície livre superior tenha permitido melhor reequilíbrio das tensões geradas durante a polimerização e, conseqüentemente, maior adesão à superfície lateral. Além disso, alguns autores relatam a disposição do material em se polimerizar na

direção da luz, uma vez que a excitação das moléculas de canforoquinona é maior quanto mais próximas estiverem da fonte excitadora. Como estas moléculas excitadas atuam como centros de polimerização, haveria uma disposição da cadeia polimérica crescer a partir da fonte (VERSLUIS; TANTBIROJN; DOUGLAS, 1998; ASMUSSEN; PEUTZFELDT, 1999).

Adicionalmente, vale ressaltar que o porta-amostra utilizado nas medidas de microtomografia possuía profundidade de 4 mm e que as características da polimerização dependem da espessura da amostra. De uma maneira geral, na utilização de resinas compostas, tem sido aconselhado o uso de técnicas incrementais, com incrementos de espessura máxima em torno de 2 mm, de maneira que se tenha uma reação de fotopolimerização eficiente por toda extensão do material. Assim, tem sido observado que espessuras maiores podem acarretar em propriedades indesejadas (FLÁVIO *et al.* 2011; ROSATTO *et al.* 2015).

A contração de polimerização para o cimento, por sua vez, não foi detectada para ambas as amostras do cimento (fotoativado e autoativado). Em um trabalho anterior (BUREY *et al.* 2017) também não foi observada a contração de dois cimentos resinosos autoativados (RelyX U200 – 3M ESPE e Allcem Core – FGM). Contudo, os autores observaram a contração dos cimentos submetidos à irradiação. Todavia, o equipamento usado na fotoativação dos materiais naquela pesquisa possuía intensidade de radiação superior ao utilizado neste trabalho, o que pode ter ocasionado a diferença nos resultados.

Com relação às diferenças de contração entre a resina e o cimento fotoativado, novamente deve ser lembrado que o cimento é mais fluido que a resina, o que pode ter possibilitado maior distribuição do estresse residual gerado pela contração de polimerização (BRAGA; FERRACANE, 2004).

Como o cimento fotoativado e o cimento autoativado apresentaram o mesmo perfil de porosidade, nota-se que a porosidade é uma característica típica da composição. Essa observação foi constatada também na pesquisa de Burey *et al.* (2017). Além do mais, as semelhanças nos perfis de porosidade da resina antes e após a polimerização mostram que a polimerização não influencia significativamente neste aspecto.

Assim, os resultados deste capítulo quanto à técnica de FT-IR demonstram, portanto, a influência da composição e também do sistema ativador no grau de

conversão, uma vez que a resina e o cimento fotoativado apresentaram graus de conversão distintos e o cimento fotoativado e cimento autoativado também forneceram valores diferentes. Contudo, quanto aos resultados da técnica de  $\mu$ -CT, percebe-se que a composição do material tem contundente influência nas características de porosidade, considerando às diferenças nos perfis de porosidade da resina e do cimento (fotoativado e autoativado) e as proximidades entre os perfis do cimento em seus dois modos de ativação. A influência da composição e do mecanismo de ativação no comportamento dos radicais livres no polímero vitrificado será analisada no próximo capítulo.

## **6 ESTUDO DO TEMPO DE MEIA VIDA DOS RADICAIS LIVRES DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS RESINOSOS USADOS EM ODONTOLOGIA**

### 6.1 HAMILTONIANA DE SPIN DOS RADICAIS *RI* E *RIII*.

Como foi demonstrado no Capítulo 3 (Figura 3.6), próximo ao elétron desemparelhado no radical *RI* tem-se três núcleos de hidrogênios proveniente do grupo  $\text{CH}_3$  e dois núcleo de hidrogênios proveniente do grupo  $\text{CH}_2$ . Considerando três interações hiperfinas equivalentes com os três prótons dos hidrogênios do grupo  $\text{CH}_3$  e duas interações não equivalentes com os prótons dos hidrogênios do grupo  $\text{CH}_2$ , a Hamiltoniana de spin para o radical *RI* pode ser dada por:

$$H(RI) = g\beta HS + [AIS + BIS + CIS] \quad (6.1)$$

em que  $g\beta HS$  é o termo que leva em conta o efeito Zeeman e  $A$  é o tensor de acoplamento hiperfino corresponde às três interações do elétron com o spin nuclear dos hidrogênios de  $\text{CH}_3$  e  $B$  e  $C$  são os tensores de acoplamento hiperfino devido às interações não equivalentes do elétron com o spin nuclear dos hidrogênios de  $\text{CH}_2$  (Figura 3.8).

Para o radical *RIII*, como próximo ao elétron desemparelhado tem-se dois grupos  $\text{CH}_2$ , quatro interações hiperfinas são consideradas. A Hamiltoniana de *RIII* pode ser representada por:

$$H(RIII) = g\beta HS + [AIS + BIS], \quad (6.2)$$

em que  $A$  é o tensor de acoplamento hiperfino devido às interações com os dois hidrogênios de um dos grupos  $\text{CH}_2$  e  $B$  é o tensor de acoplamento hiperfino devido às interações com os outros dois hidrogênios do outro grupo  $\text{CH}_2$ . Como estas quatro interações são consideradas equivalentes,  $A$  e  $B$  são iguais. Este modelo foi proposto por Truffier-Boutry *et al.* (2003) e adotado nos trabalhos de Fontes *et al.* (2014) e Vicentin *et al.* (2016).

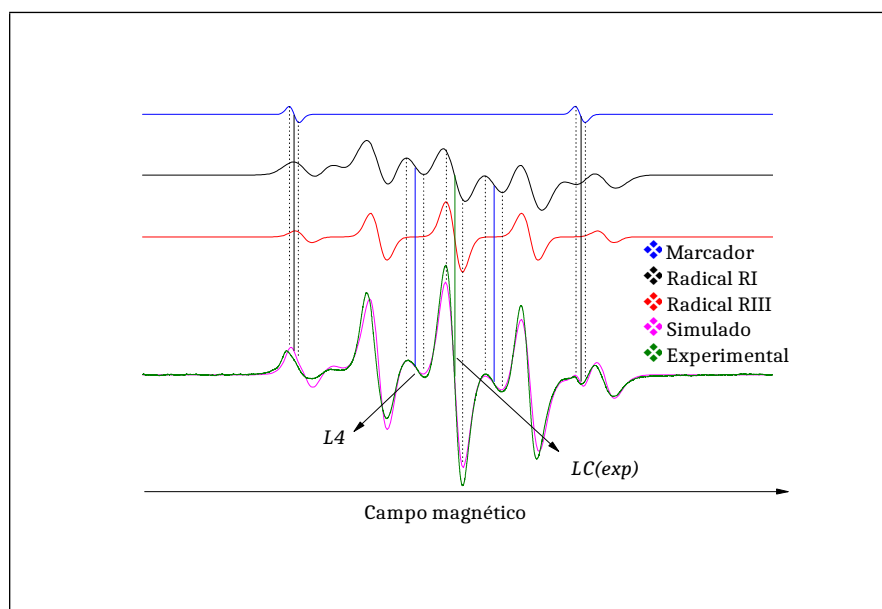
O espectro de RPE dos polímeros dimetacrilatos considerados é dado pela sobreposição dos espectros de *RI* e *RIII*. Para realização do trabalho foi necessário simular os espectros em diferentes dias. Para isso foram escolhidos espectros representativos dos dias um, dois, três, seis e nove (um espectro escolhido para cada dia). Para cada espectro escolhido, as linhas dos radicais *RI* e *RIII* foram simuladas separadamente e sobrepostas. A partir deste procedimento verifica-se a

correspondência do resultado obtido através das simulações com o espectro experimental.

## 6.2 MÉTODO PROPOSTO PARA ESTIMAR O DECAIMENTO DOS RADICAIS *RI* E *RIII*

Como todas as medidas foram efetuadas utilizando-se o marcador de campo magnético  $MgO:Mn^{2+}$ , o espectro não é exatamente idêntico ao da Figura 3.11, pois a terceira e quarta linha do marcador de campo se sobrepõem ao espectro do composto. Dessa forma, a fim de simular as linhas, também foi necessário incluir a simulação do marcador de campo, como mostra a Figura 6.1. A inclusão do  $MgO:Mn^{2+}$  é necessária, tendo em vista a necessidade de se quantificar a diminuição na intensidade do sinal.

**Figura 6.32** – Simulação dos espectros de  $MgO:Mn^{2+}$ , radical *RIII* e radical *RI*, fornecendo as linhas de RPE obtidas, as quais são provenientes da sobreposição das linhas do composto e do marcador de campo.



Fonte: a própria autora.

A Figura 6.1 mostra a soma da simulação do padrão, do radical *RIII* e do radical *RI*. Nota-se que as linhas do padrão se sobrepõem à primeira e oitava linha do espectro. Nota-se ainda que a quarta e a sexta linha do espectro é proveniente apenas do radical propagante *RI* (indicado na figura pelas linhas verticais em azul). Essa última característica foi verificada em todas as simulações realizadas. Assim, uma maneira de

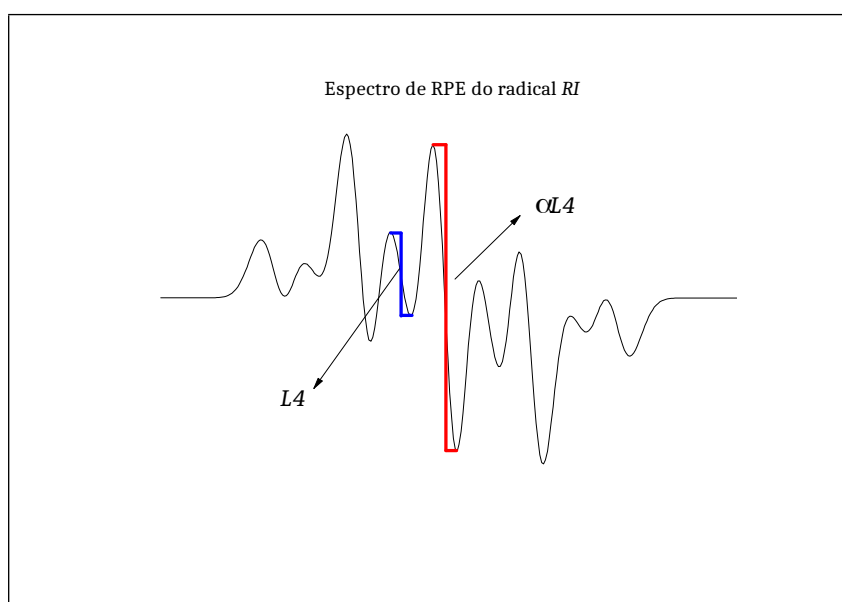
quantificar o decaimento do radical propagante é através da diminuição na intensidade pico a pico do sinal da quarta (ou sexta) linha do espectro. A diminuição na intensidade pico a pico da quarta linha,  $L4$ , foi utilizada para estimar a diminuição do radical  $RI$ .

Em trabalhos anteriores (LEPRINCE *et al.* 2009; LEPRINCE *et al.* 2010) foi considerado que a quarta linha do espectro é proveniente do radical propagante  $RI$  e a linha central é proveniente apenas do radical alílico  $RIII$ . Contudo, através das simulações é possível visualizar que a linha central do espectro é, na realidade, a soma da linha central do radical  $RI$  e da linha central do radical  $RIII$  (linha vertical central em preto na Figura 6.1).

Denomine-se a intensidade pico a pico da quarta linha do espectro de  $L4$  (que nada mais é que quarta linha do espectro do radical  $RI$ ), a intensidade pico a pico da linha central de  $LC$ , a intensidade pico a pico da linha central de  $RI$  de  $LC(RI)$  e a intensidade pico a pico da linha central de  $RIII$  de  $LC(RIII)$ . Através das simulações do radical  $RI$  pode-se encontrar quantas vezes  $LC(RI)$  é mais intensa que  $L4$ , isto é,  $LC(RI) = \alpha L4$  (Figura 6.2). Ora, se a intensidade da linha central do espectro,  $LC$ , é a soma das linhas centrais de  $RI$  e  $RIII$ , então  $LC = \alpha L4 + LC(RIII)$ . Assim:

$$LC(RIII) = LC - \alpha L4. \quad (6.3)$$

**Figura 6.33** – Espectro de RPE típico do radical  $RI$  e relação entre a quarta linha e a linha central do espectro.



Fonte: a própria autora.

Tendo a simulação do espectro do radical *RI*, é possível determinar o valor de  $\alpha$ . Logo, expressão 6.3 fornece um método de quantificar a diminuição na intensidade do sinal da linha central do radical *RIII* e, através dessa informação, inferir sobre o tempo de decaimento do mesmo. Assim, a diminuição da intensidade pico a pico da quarta linha e a equação 6.3 foi o método utilizado neste trabalho para se construir os gráficos de decaimento dos radicais *RI* e *RIII*, respectivamente, para os compósitos dentais apresentados na seção 4.1.

Em geral, utiliza-se a área integrada da curva de absorção para se calcular a concentração de espécies paramagnéticas no material. A utilização da intensidade pico a pico das linhas da primeira derivada da curva de absorção para estimar a quantidade relativa de radicais pode ser considerada como uma boa aproximação uma vez que as linhas de RPE são estreitas e sem deformação significativa do sinal no período considerado (LAPICIK *et al.* 1998; CHESNUT, 1997; FONTES, 2009).

Neste ponto, considerando que o método utilizado para construir a curva de decaimento dos radicais *RI* e *RIII* já foi apresentado, é necessário fazer uma observação a cerca dos materiais escolhidos. Outros materiais resinosos também foram selecionados para a realização deste trabalho. Contudo, os materiais escolhidos apresentaram um sinal de radical mais intenso. Uma vez que para determinar a curva de decaimento é necessário acompanhar o sinal de RPE por um determinado período e levando em conta que depois de certo tempo a relação sinal/ruído prejudica as análises da quarta linha do espectro, que é uma linha pouco intensa, os materiais que apresentaram um sinal de RPE tal que fosse possível construir curvas de decaimento confiáveis foram aqueles apresentados na seção 4.1.

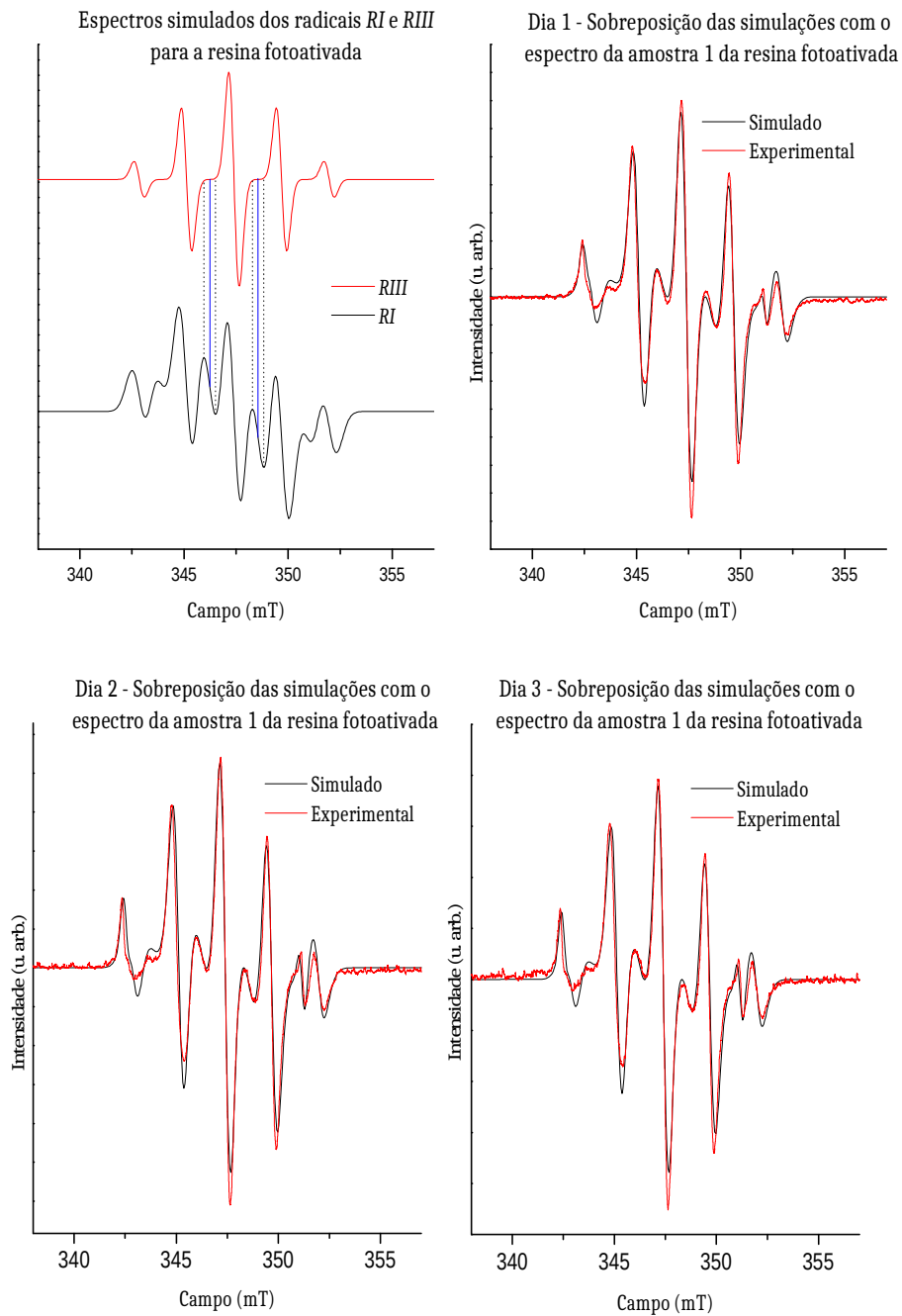
## **6.2 SIMULAÇÕES DOS ESPECTROS E DECAIMENTO DOS RADICAIS NA RESINA FOTOATIVADA**

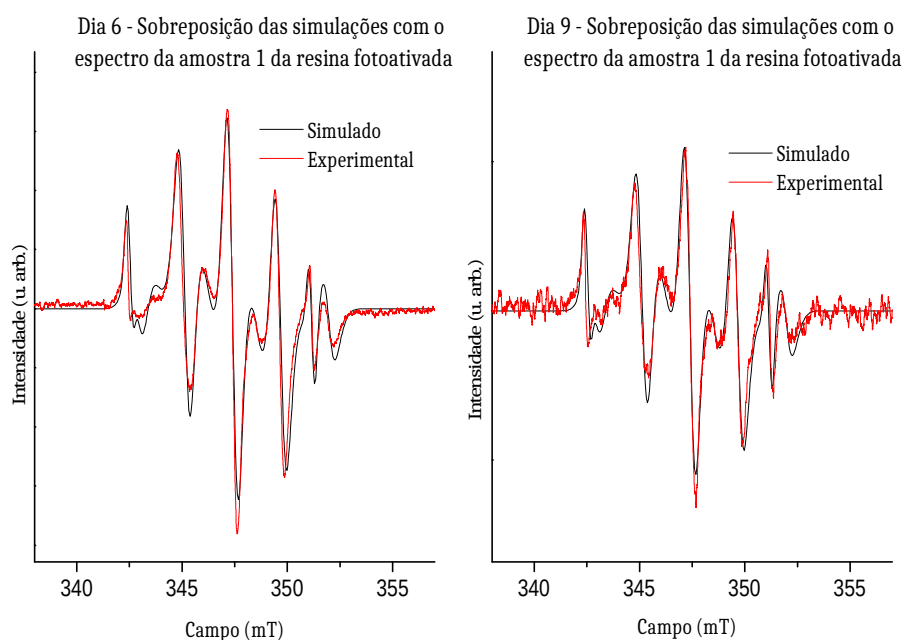
Como relatado no Capítulo 4, para verificar a influência de fatores extrínsecos à composição, foram consideradas duas amostras iguais da resina. Uma vez feita esta verificação, foi utilizada uma amostra do cimento fotoativado para verificar a influência da composição e uma amostra do cimento autoativado para verificar a influência do mecanismo de ativação. A Figura 6.3 mostra as simulações realizadas para a amostra 1 da resina para os espectros escolhidos referentes aos dias um, dois, três, seis e nove. A



Figura 6.3 também mostra a correspondência das simulações com os espectros experimentais obtidos utilizando-se a amostra 1 da resina fotoativada.

**Figura 6.34** – Espectros simulados dos radicais *RIII* e *RI* e sobreposição das simulações de *RI*, *RIII* e do marcador de campo com o espectro da amostra 1 da resina fotoativada.

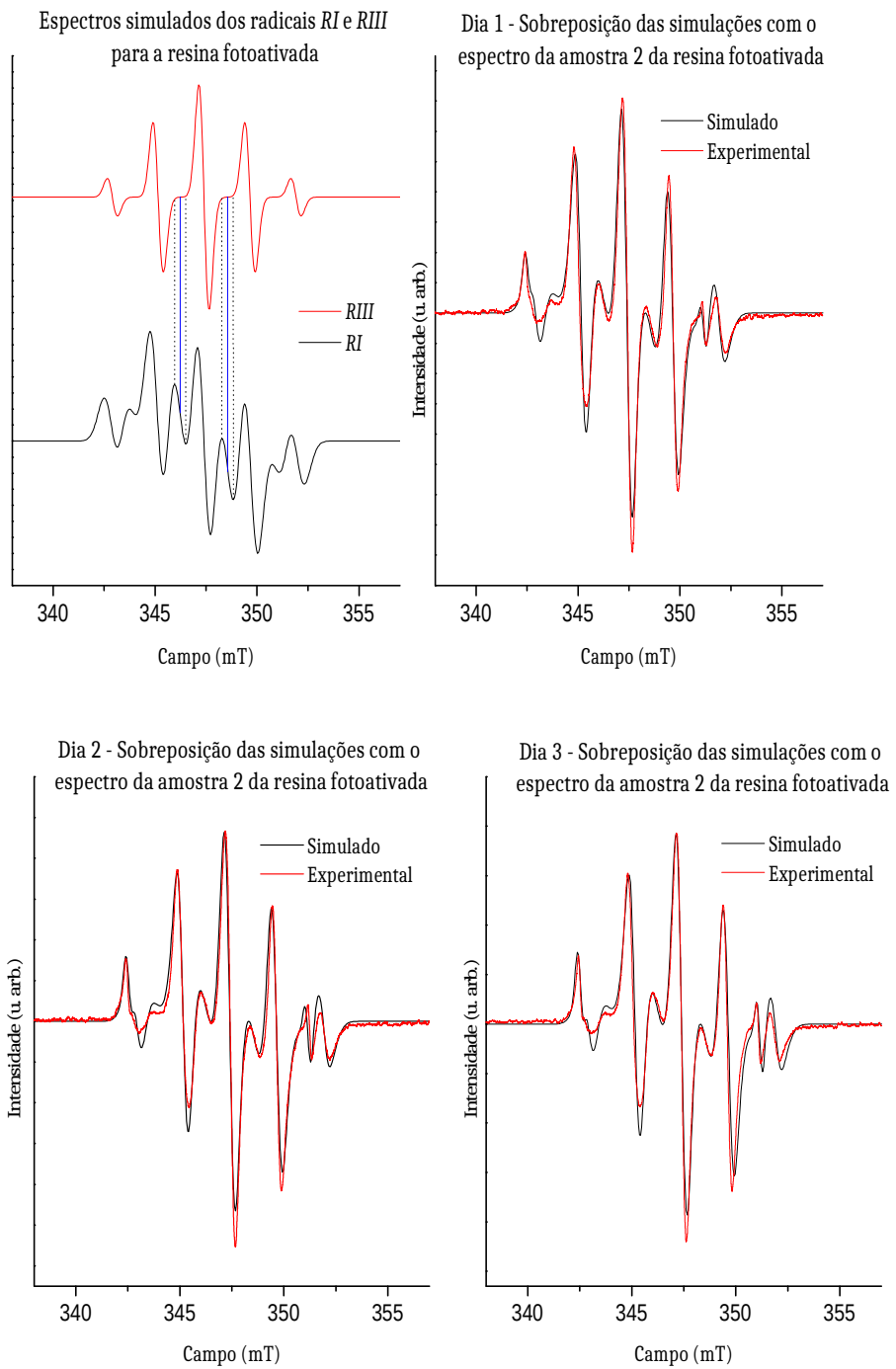


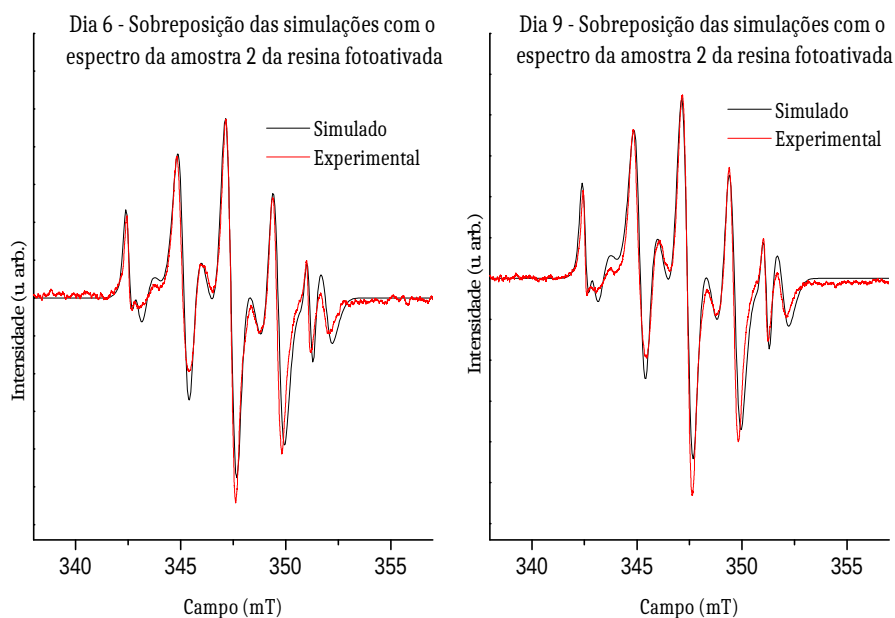


Fonte: a própria autora.

A Figura 6.4 mostra as simulações realizadas para a amostra 2 da resina para os espectros escolhidos referentes aos dias um, dois, três, seis e nove. A Figura 6.4 também mostra a correspondência das simulações com os espectros experimentais obtidos utilizando-se a amostra 2 da resina fotoativada.

**Figura 6.35** – Espectros simulados dos radicais *RIII* e *RI* e sobreposição das simulações de *RI*, *RIII* e do marcador de campo com o espectro da amostra 2 da resina fotoativada.

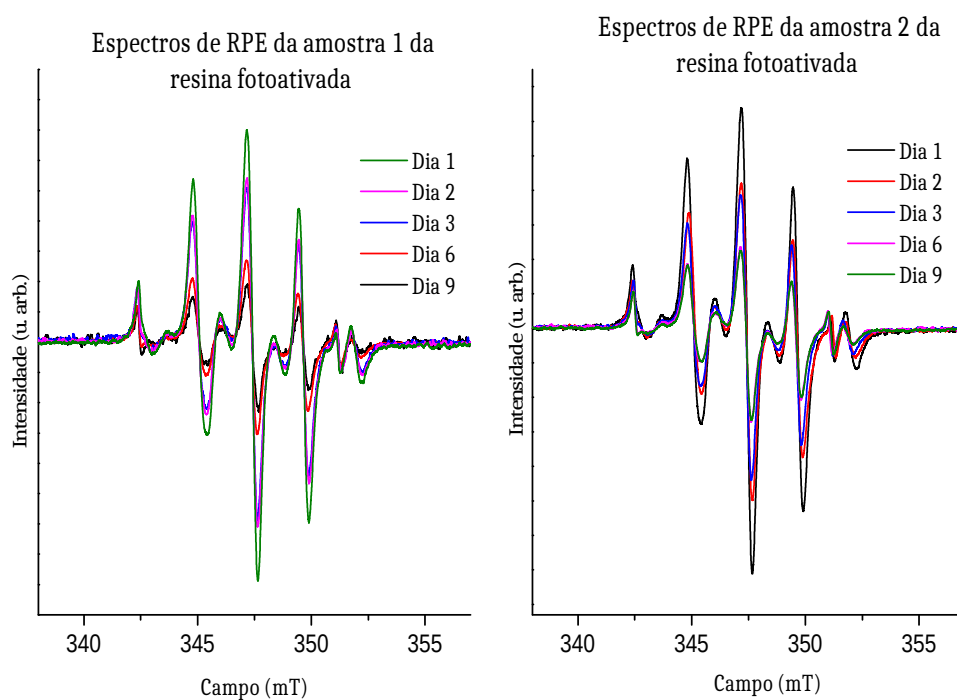




Fonte: a própria autora.

Para realizar as simulações, foi utilizado o software WINEPR SimFonia, versão 1.25, da BRUKER. Os parâmetros hiperfinos empregados nas simulações acima, bem como todos os outros parâmetros utilizados para as simulações da resina e do cimento são apresentados no Apêndice A. Tanto para a resina quanto para o cimento, utilizou-se  $g = 2,0051$ . Através da Figura 6.5 percebe-se a diminuição na intensidade do sinal de RPE das amostras 1 e 2 da resina fotoativada. A intensidade do sinal mostrado está padronizada pelo marcador de campo. Como pode se ver na figura, a diminuição da intensidade do sinal é bastante pronunciada nas primeiras 24 horas.

**Figura 6.36** – Diminuição na intensidade do sinal de RPE da resina fotoativada em diferentes dias.

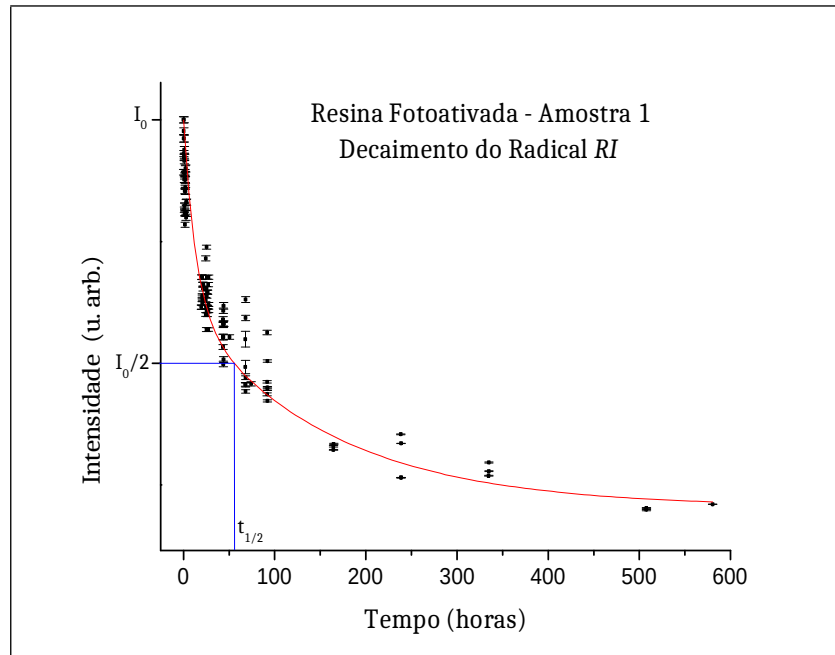


Fonte: a própria autora.

Considerando os procedimentos descritos na seção 6.1.2, o gráfico da Figura 6.6, que fornece o decaimento dos radicais propagantes na amostra 1 da resina, foi então construído utilizando-se a diminuição na intensidade da quarta linha do espectro da amostra 1. A partir da simulação do radical  $RI$  para a resina, determinou-se  $\alpha = 3,1$  (Figura 6.2). O gráfico da Figura 6.7, o qual fornece o decaimento dos radicais alílicos, foi construído considerando-se a Equação 6.3. Assim, tendo em vista o valor de  $\alpha$ , a expressão utilizada para estimar o decaimento dos radicais alílicos na amostra 1 da resina ficou dada por:

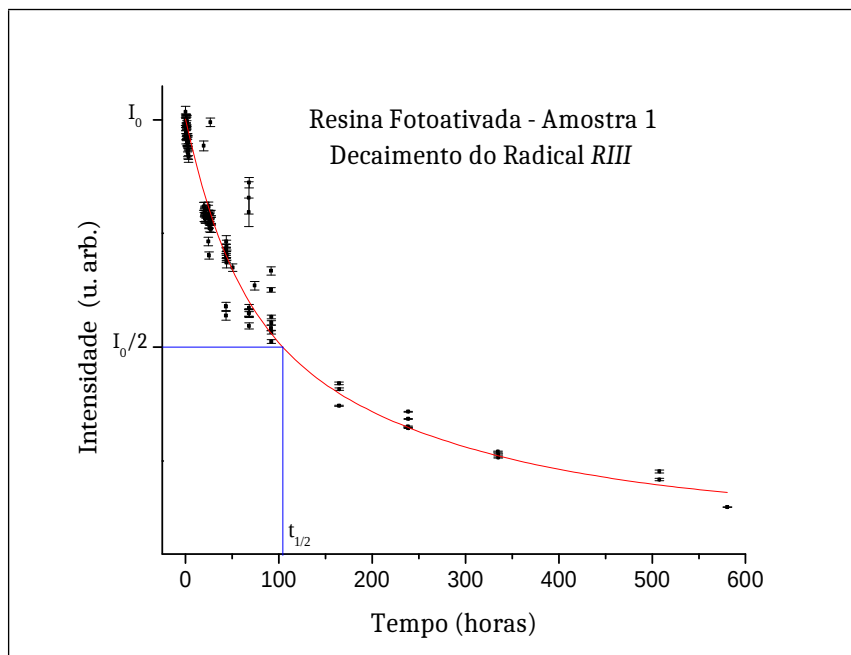
$$LC(RIII) = LC - 3,1L4 \quad (6.4)$$

**Figura 6.37** – Gráfico de decaimento do radical *RI* (propagante) para a amostra 1 da resina fotoativada.



Fonte: a própria autora.

**Figura 6.38** – Gráfico de decaimento do radical *RIII* (alílico) para a amostra 1 da resina fotoativada.



Fonte: a própria autora.

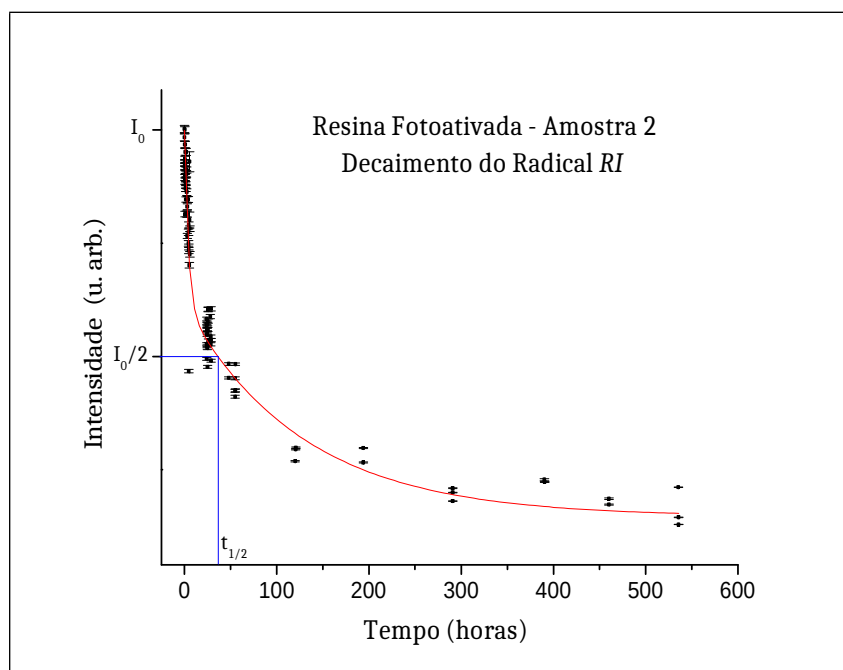
Os ajustes dos gráficos foram feitos pelo o software Origin 8.5 e o erro foi estimado com base na adequação da função do ajuste aos pontos, fornecido pelo próprio software. Os tempos de meia vida assim obtidos foram:

- radical *RI*:  $55,8 \pm 4,4$  horas, que corresponde a aproximadamente 2,3 dias;
- radical *RIII*:  $104,0 \pm 3,1$  horas, que corresponde a aproximadamente 4,3 dias.

A razão encontrada entre os tempos de meia vida de *RIII* e *RI* foi de  $t_{1/2}(RIII) / t_{1/2}(RI)$ ;  $1,9 \pm 0,2$ .

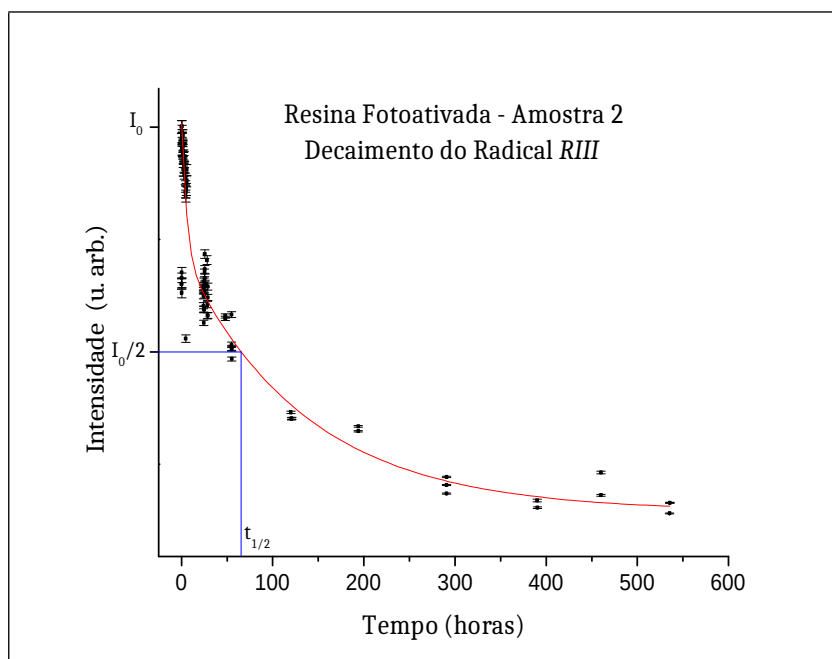
O decaimento dos radicais propagantes na amostra 2 da resina foi obtido pela diminuição na intensidade do sinal da quarta linha do espectro da amostra 2 (Figura 6.8). Como a simulação de *RI* se manteve constante para as duas amostras da resina, o valor de  $\alpha$  é o mesmo para ambas. Dessa forma, o decaimento dos radicais alílicos foi estimado utilizando-se a Equação 6.4 (Figura 6.9).

**Figura 6.39** – Gráfico de decaimento do radical *RI* (propagante) para a amostra 2 da resina fotoativada.



Fonte: a própria autora.

**Figura 6.40** – Gráfico de decaimento do radical *RIII* (alílico) para a amostra 2 da resina fotoativada.



Fonte: a própria autora.

Os ajustes dos gráficos forneceram os seguintes tempos de meia vida após a polimerização:

- a) radical *RI*:  $36,0 \pm 1,8$  horas, que corresponde a 1,5 dias;
- b) radical *RIII*:  $65,5 \pm 3,3$  horas, que corresponde a aproximadamente 2,7 dias.

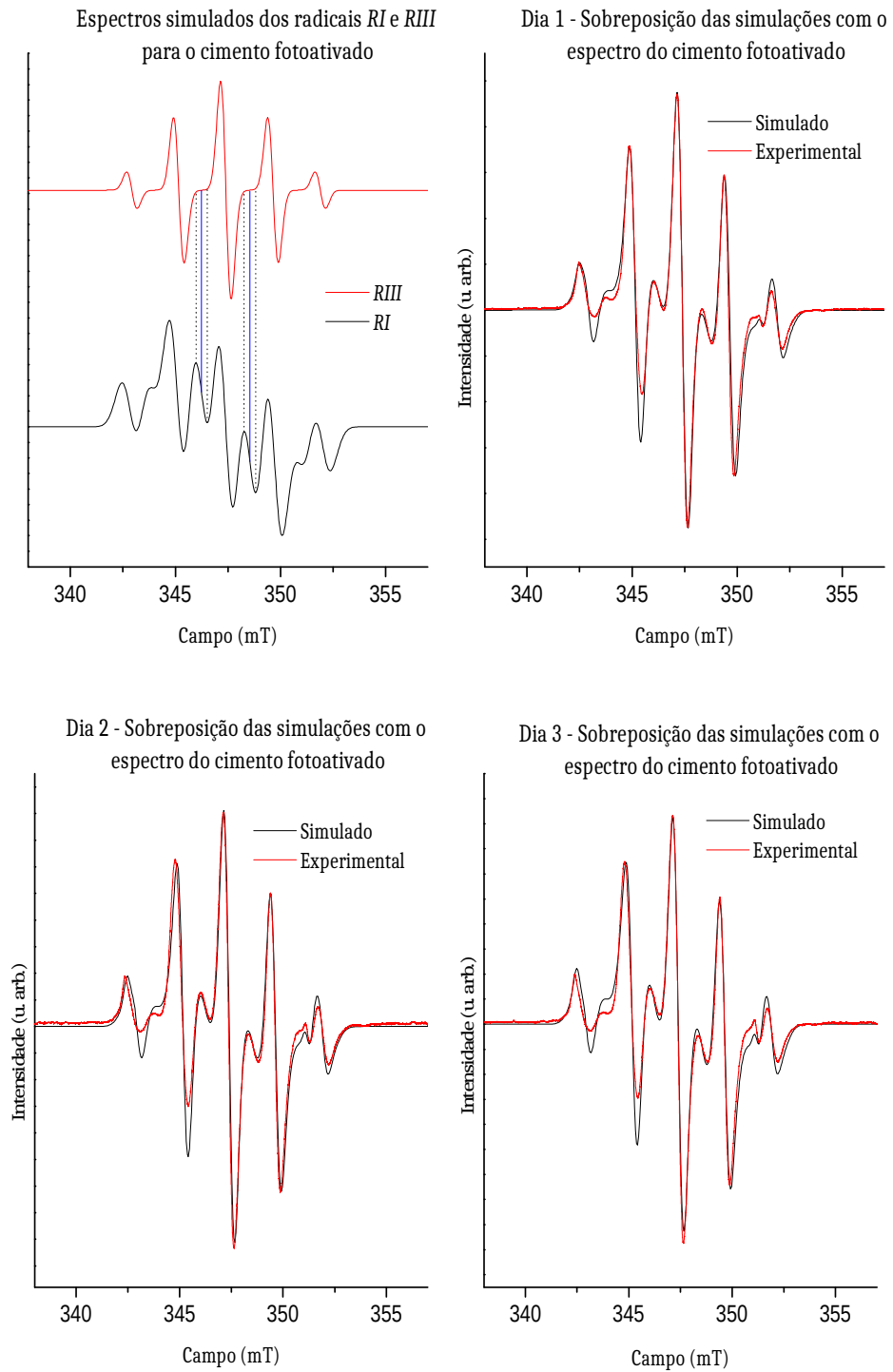
A razão encontrada entre os tempos de meia vida de *RIII* e *RI* foi de  $t_{1/2}(RIII) / t_{1/2}(RI)$ ;  $1,8 \pm 0,2$ .

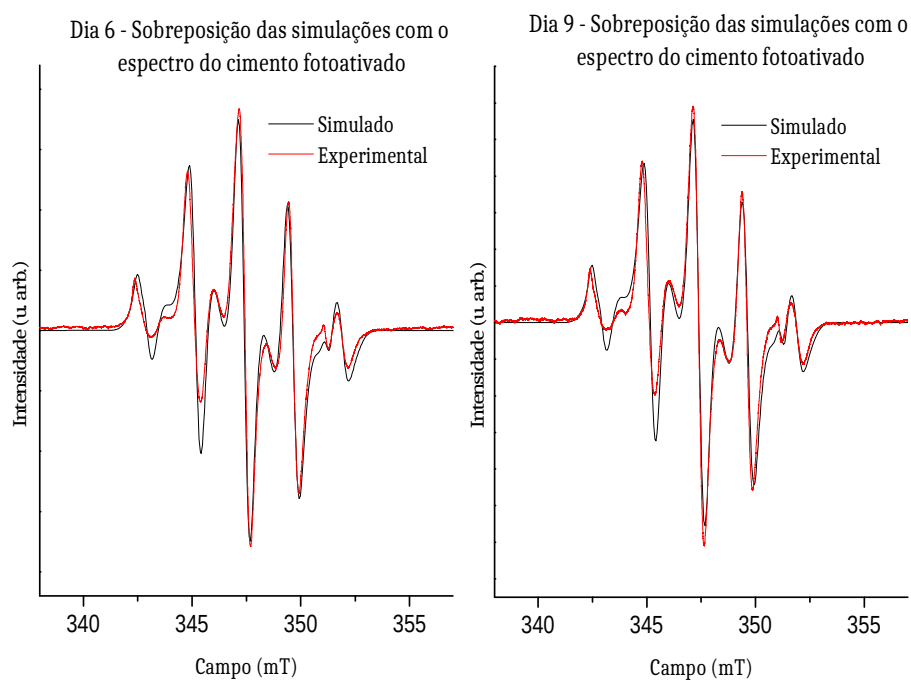
### 6.3 SIMULAÇÕES DOS ESPECTROS E DECAIMENTO DOS RADICAIS NO CIMENTO FOTOATIVADO.

A Figura 6.10 mostra as simulações realizadas para o cimento fotoativado para os espectros escolhidos referentes aos dias um, dois, três, seis e nove. A Figura 6.10 também mostra a correspondência das simulações com os espectros experimentais obtidos utilizando-se o cimento fotoativado.



**Figura 6.41** – Espectros simulados dos radicais *RIII* e *RI* e sobreposição das simulações de *RI*, *RIII* e do marcador de campo com o espectro do cimento fotoativado.

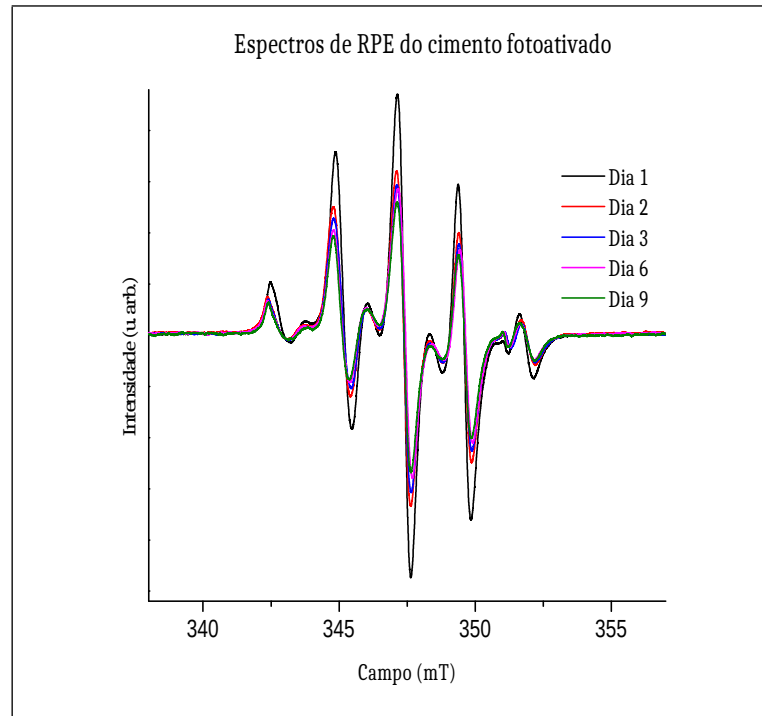




Fonte: a própria autora.

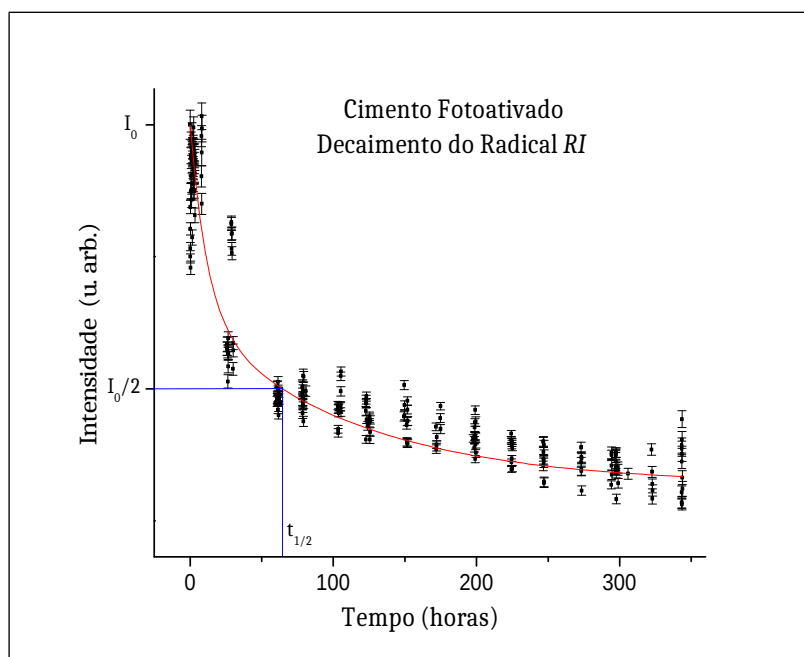
Através Figura 6.11 nota-se a diminuição na intensidade do sinal do espectro do cimento fotoativado nos dias um, dois, três, seis e nove. Assim como para a resina, percebe-se que a diminuição é mais acentuada nas primeiras 24 horas. A simulação do radical *RI* para o cimento fotoativado forneceu  $\alpha = 2,7$ . O decaimento dos radicais propagantes *RI* foi estimado através da diminuição da quarta linha dos espectros obtidos e o decaimento dos radicais alílicos *RIII* foi estimado utilizando-se a Equação 6.3. Os gráficos de decaimento obtidos estão apresentados nas Figuras 6.12 e 6.13.

**Figura 6.42** – Diminuição na intensidade do sinal de RPE do cimento fotoativado em diferentes dias.



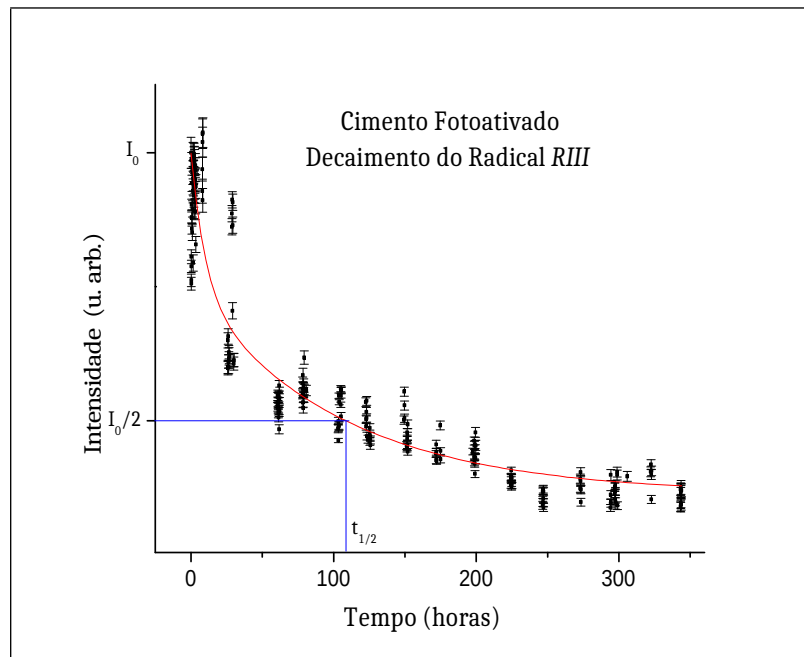
Fonte: a própria autora.

**Figura 6.43** – Gráfico de decaimento do radical *RI* (propagante) para o cimento fotoativado.



Fonte: a própria autora.

**Figura 6.44** – Gráfico de decaimento do radical *RIII* (alílico) para o cimento fotoativado.



Fonte: a própria autora.

Os ajustes dos gráficos forneceram os seguintes tempos de meia vida após a polimerização:

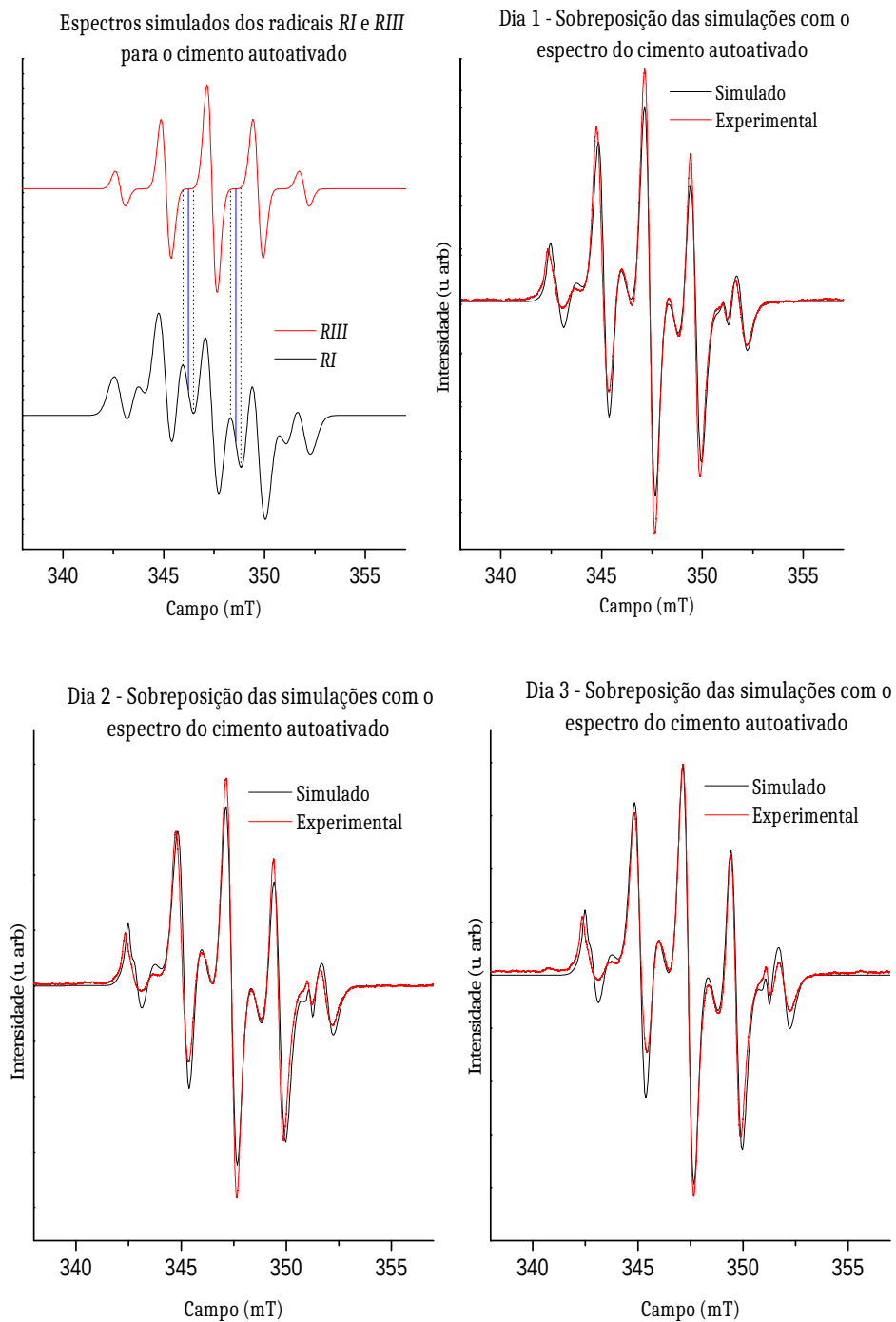
- radical *RI*:  $64,5 \pm 9,7$  horas, que corresponde a aproximadamente 2,7 dias;
- radical *RIII* :  $108,7 \pm 16,3$  horas, que corresponde a aproximadamente 4,5 dias.

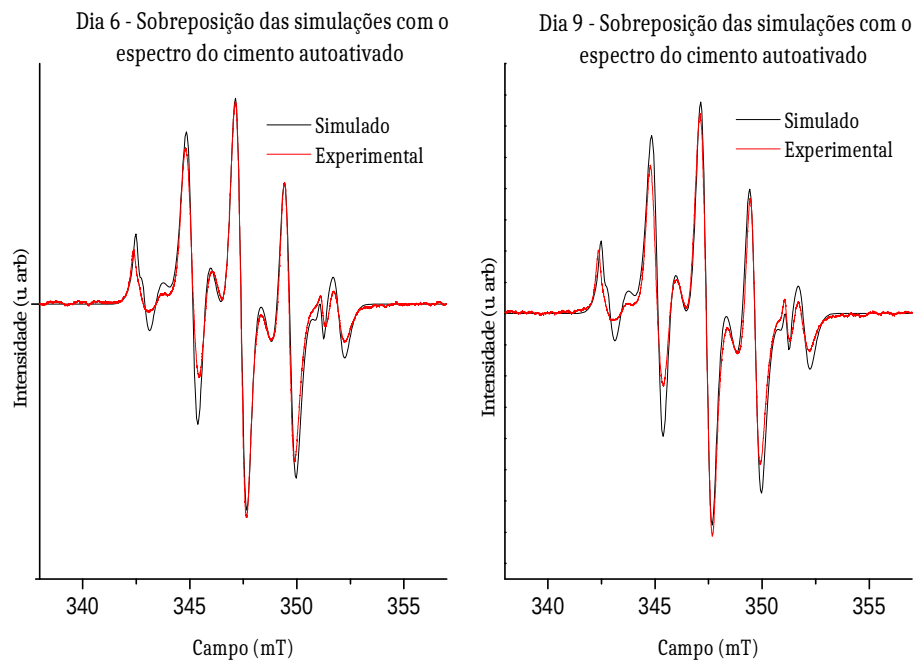
A razão encontrada entre os tempos de meia vida de *RIII* e *RI* foi de  $t_{1/2}(RIII) / t_{1/2}(RI)$ ;  $1,7 \pm 0,6$ .

#### 6.4 SIMULAÇÕES DOS ESPECTROS E DECAIMENTO DOS RADICAIS NO CIMENTO AUTOATIVADO.

A Figura 6.14 fornece o resultado das simulações do cimento autoativado para os espectros escolhidos dos dias um, dois, três, seis, e nove.

**Figura 6.45** – Espectros simulados dos radicais *RIII* e *RI* e sobreposição das simulações de *RI*, *RIII* e do marcador de campo com o espectro do cimento autoativado.

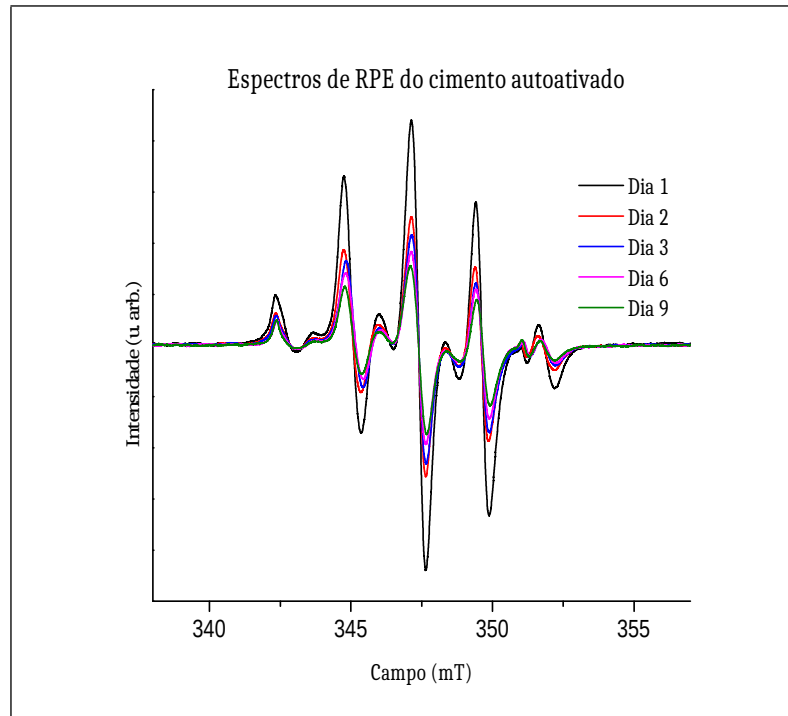




Fonte: a própria autora.

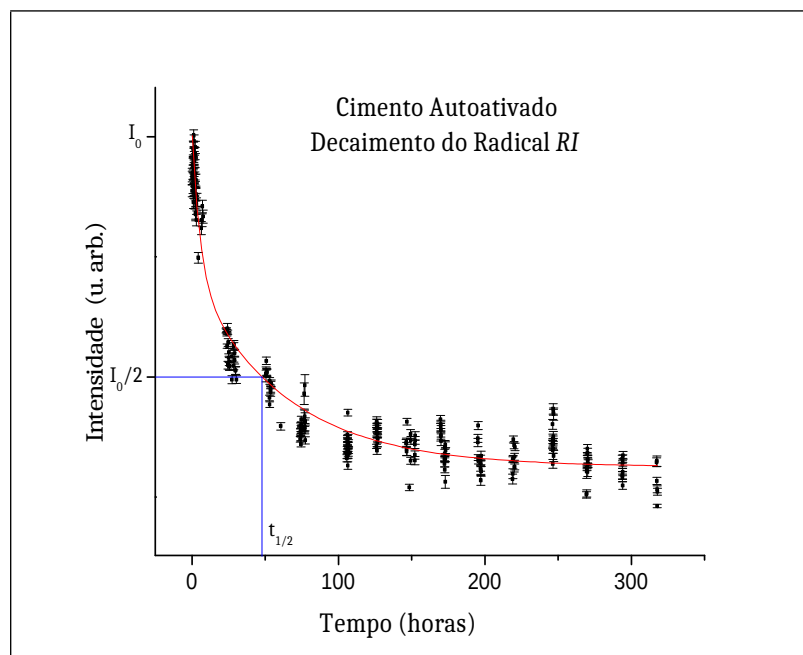
Através da Figura 6.15 nota-se a diminuição na intensidade do sinal de RPE do cimento fotoativado nos nove primeiros dias seguidos da polimerização. As Figuras 6.16 e 6.17 apresentam os gráficos de decaimento obtidos a partir da metodologia proposta.

**Figura 6.46** – Diminuição na intensidade do sinal de RPE do cimento autoativado em diferentes dias.



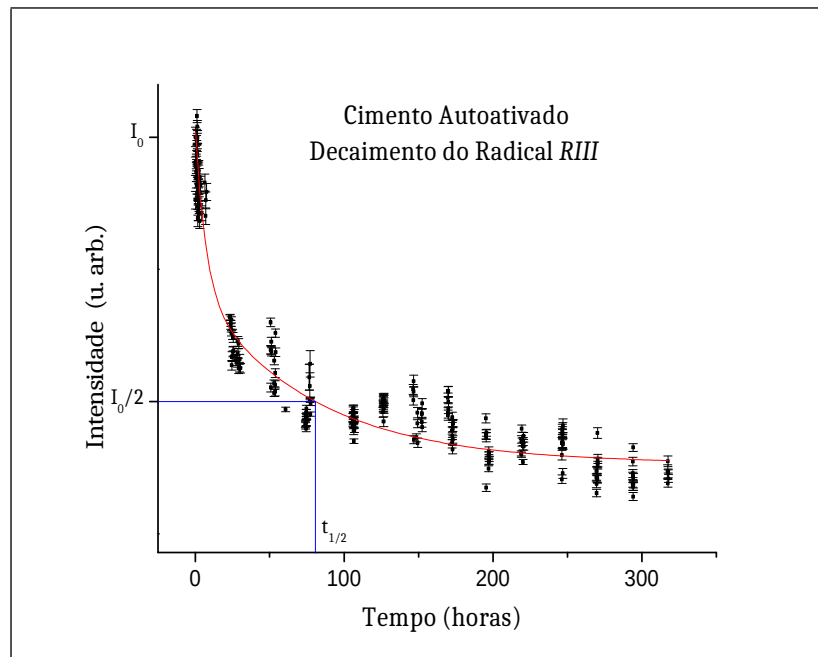
Fonte: a própria autora.

**Figura 6.47** – Gráfico de decaimento do radical  $RI$  (propagante) para o cimento autoativado.



Fonte: a própria autora.

**Figura 6.48** – Gráfico de decaimento do radical *RIII* (alílico) para o cimento autoativado.



Fonte: a própria autora.

Os ajustes dos gráficos forneceram os seguintes tempos de meia vida após a polimerização:

- radical *RI*:  $47,8 \pm 4,8$  horas, que corresponde a aproximadamente 2,0 dias;
- radical *RIII*:  $80,9 \pm 8,1$  horas, que corresponde a aproximadamente 3,4 dias.

A razão encontrada entre os tempos de meia vida de *RIII* e *RI* foi de  $t_{1/2}(RIII) / t_{1/2}(RI)$ ;  $1,7 \pm 0,3$ .

## 6.5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS ATRAVÉS DA TÉCNICA DE RPE

Os processos pelos quais ocorre a desativação de *RI* ou *RIII* ainda não estão completamente esclarecidos. Sabe-se que devido à contração de polimerização, em virtude da maior proximidade, os radicais podem interagir mais facilmente. Contudo, segundo Truffier-Boutry *et al.* (2006), a contração de polimerização é um fenômeno pertinente nas primeiras 24 horas após a polimerização do compósito. Também deve ser levada em conta a possibilidade de moléculas menores, como o oxigênio, estarem se difundindo pelo compósito e interagindo com os radicais (LI *et al.* 1992). Embora a difusão do oxigênio seja um forte argumento para o decréscimo do sinal dos radicais



livres, a reação exata ainda é desconhecida. Uma possível reação seria aquela na qual radicais peróxidos estejam sendo formados:  $R^g + O_2 \rightarrow ROO^g$  (ANDRZEJEWSKA *et al.* 1998; SCHULZE; VOGEL, 1998; GAUTHIER *et al.* 2005, JAKUBIAK *et al.* 2003). Contudo, possivelmente devido à sua alta instabilidade (KLOOSTERBOER *et al.* 1986) estes radicais, até o momento, ainda não foram detectados.

Percebe-se que os tempos de meia vida dos radicais propagante e alílico são diferentes para cada compósito. Na realidade, até mesmo para as duas amostras da resina foram encontrados tempos de meia vida diferentes para o mesmo radical. Quanto a isso, pode-se inferir que o tempo de meia vida dos radicais seja dependente, além da composição, de fatores extrínsecos à polimerização, como quantidade de compósito a ser polimerizada, formato da amostra, temperatura ambiente no momento da irradiação e ângulo de incidência da fonte irradiante sobre a amostra. Se assim o for, é possível esperar que os tempos de meia vida de *RI* e *RIII* não se mantenham constantes mesmo para as duas amostras da resina. Contudo, a relação  $t_{1/2}(RIII)/t_{1/2}(RI)$  manteve-se constante, dentro de uma margem de erro aceitável, tanto para a resina quanto para o cimento.

A quantidade  $t_{1/2}(RIII)/t_{1/2}(RI)$  diz o quanto um radical é mais reativo que outro no ambiente molecular pós-polimerizado, ou seja, tem maior (ou menor) capacidade de reagir com outros átomos ou moléculas. Os resultados obtidos a partir do método proposto para construir as curvas de decaimento de *RI* e *RIII* indicam que a reatividade relativa dos radicais propagantes e alílicos no material polimerizado é:

- a) independente das condições extrínsecas à polimerização, uma vez que forneceu valores semelhantes para as duas amostras da resina;
- b) independente da composição, pois forneceu valores semelhantes para a resina e cimento fotoativado;
- c) independente do mecanismo de ativação, pois forneceu valores semelhantes para o cimento fotoativado e cimento autoativado.

Embora os tempos de meia vida não tenham se mantido constantes, em todos os casos observa-se que o tempo de meia vida do radical alílico manteve-se maior que o tempo de meia vida do radical propagante. Segundo Truffier-Boutry *et al.* (2003) e Levêque *et al.* (2012), os radicais alílicos seriam menos eficazes que os radicais propagantes para a polimerização de monômeros dimetacrilatos devido à estabilização

alílica (Figura 3.7). Além disso, estudando resinas odontológicas envelhecidas, Ottaviane *et al.* (1992) notaram que o sinal de RPE do material envelhecido se distancia do sinal de RPE do material nos primeiros dias após a polimerização. Esta diferença no sinal de RPE pode ser explicada pelo fato do sinal ser proveniente de dois tipos de radicais com tempos de meia vida distintos.

Considerando a o mecanismo da fotoativação, embora a canforoquinona sozinha possa iniciar a polimerização pela reação  $CQ + M \rightarrow CQH^{\bullet} + M^{\bullet}$ , tem sido demonstrado que esta reação não é eficiente (FUJIMORI *et al.*, 1992). Além disso, como relatado no Capítulo 3, tendo em vista os radicais transitórios  $CQH^{\bullet}$  e  $A^{\bullet}$  da fotoativação, espera-se que o radical amino seja mais reativo que o radical  $CQH^{\bullet}$  devido à transferência de energia da canforoquinona para amina na reação esquematizada na Figura 3.5 (KWON *et al.* 2012). Considerando as reações demonstradas na Figura 3.6, Leprince *et al.* (2009) sugerem que o radical alílico apresente menor reatividade que o radical propagante no composto fotoativado, uma vez que ele é proveniente de uma reação de transferência. De maneira análoga, no mecanismo promovido pela autoativação, os radicais propagantes (P1 e P2) surgem da ligação direta dos radicais transitórios  $BPO^{\bullet}$  e  $A^{\bullet}$  com o monômero, enquanto o radical alílico  $R_{III}$  é oriundo da abstração de um hidrogênio do monômero pelos radicais transitórios, isto é, o radical alílico na autoativação também é proveniente de uma reação de transferência. Tendo em vista estas considerações, a maior estabilidade relativa do radical alílico frente o radical propagante é justificável, independentemente do modo de ativação do compósito.

## 6.6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS PELAS TÉCNICAS DE RPE, FT-IR E M-CT

A tabela 6.4 fornece um quadro comparativo dos resultados encontrados pelas diferentes técnicas utilizadas, em que resina A1 refere-se à amostra 1 da resina, resina A2 refere-se à amostra 2, cimento FA refere-se ao cimento fotoativado e cimento AA refere-se ao cimento autoativado.

**Tabela 6.4** – Resultados obtidos pelas diferentes técnicas.

	$t_{1/2}(RIII) / t_{1/2}(RI)$	GC(%)	Encolhimento
<b>Resina (A1)</b>	1,9±0,2	54	Sim
<b>Resina (A2)</b>	1,8±0,2		
<b>Cimento FA</b>	1,7±0,6	40	Não
<b>Cimento AA</b>	1,7±0,3	56	Não

Fonte: a própria autora.

Espera-se que uma produção satisfatória de radicais livres durante a ativação do material acarrete em melhores características de polimerização, como o grau de conversão. A resina e o cimento fotoativado, ainda que ativados pelo mesmo mecanismo, apresentaram graus de conversão significativamente distintos, embora as razões entre os tempos de meia vida dos radicais no material polimerizado sejam as mesmas. Assim, há de se levar em conta a quantidade de radicais produzidos em ambos os materiais, característica relacionada com o desempenho do sistema iniciador.

A eficiência do sistema iniciador pode variar significativamente. Seu valor costuma ser definido como a fração de radicais produzidos na decomposição do iniciador e que efetivamente participam da reação (KURDIKAR; PEPPAS, 1994). Este valor pode se estender entre uma larga faixa que varia de 0,3 a 0,8, uma vez que muitos radicais produzidos não participam da reação, se recombinando para formar radicais relativamente estáveis ou interagem com cadeias poliméricas ainda muito pequenas, não contribuindo para formação de uma rede polimérica adequada (WEN; MCCORMICK, 2000). Assim, espera-se que quanto mais satisfatória for a produção de radicais pelo sistema iniciador, mais radicais estarão disponíveis para dar prosseguimento à polimerização.

Considerando a resina e o cimento fotoativado, levando-se em conta que ambos os materiais foram sujeito a mesma intensidade de irradiação, diferenças na concentração inicial do sistema iniciador poderiam levar à diferenças no grau de conversão final do material. Jakubiak *et al.* (2003) estudando a polimerização do monômero TEGDMA iniciada pela canforoquinona e vários tipos de aminas, encontrou diferentes taxas de polimerização. Yoshida e Greener (1993) também encontram graus de conversão máximos diferentes para copolímeros formados pelos monômeros TEGDMA e UDMA quando estes foram submetidos aos sistemas iniciadores canforoquinona/amina DMPT e canforoquinona/amina DMAEMA. Embora a

canforoquinona esteja presente nos dois compósitos, estes trabalhos demonstram a dependência da polimerização da molécula ativadora (canforoquinona) com as aminas e monômeros. Assim, tanto na resina quanto no cimento fotoativado, embora a canforoquinona excitada reaja com a amina terciária transferindo-lhe energia para que produzam radicais propagante e alílico com reatividades relativas pós-polimerização iguais (razão entre os tempos de meia vida iguais) a quantidade inicial de radicais produzidos pode ser a razão para as diferenças obtidas entre os graus de conversão.

O grau de conversão maior e a viscosidade elevada são fatores que certamente influenciam na contração de polimerização da resina. Embora a resina e o cimento fotoativado se polimerizem rapidamente devido à exposição luminosa, a resina se apresenta como uma pasta de viscosidade muito mais acentuada que o cimento, dificultando a dissipação das tensões geradas durante a polimerização.

Considerando o cimento fotoativado e o cimento autoativado, verifica-se que o segundo apresentou maior grau de conversão. Dessa forma, deve ser ressaltado que a polimerização está sendo ativada por sistemas iniciadores distintos nas duas amostras, o que influencia no desempenho da produção de radicais. Além disso, estudando a polimerização iniciada pelo BPO e diferentes aminas e monômeros, Sideridou *et al.* (2006) encontram taxas de polimerizações distintas, evidenciando a dependência da taxa de polimerização com o tipo de amina e monômero (a mesma dependência verificada por Yoshida e Greener (1993) ao estudar a polimerização iniciada pela fotoativação). Taxas de polimerização mais acentuadas estão relacionadas a maior quantidade de radicais aprisionados na rede (ANSETH; ANDERSON; BOWMAN, 1996), o que limita o grau de conversão. Retomando a discussão da seção 5.1, a polimerização iniciada pela interação do peróxido de benzoíla com a amina se estende por um tempo maior que aquele da fotoativação, aumentando o período da fase pré-gel do compósito. O prolongamento da fase pré-gel, além de possibilitar um tempo maior para que os macroradicaís em crescimento recombinem-se (o que explicaria o valor maior do grau de conversão do cimento autoativado em comparação com o cimento fotoativado), também possibilita a dissipação das tensões provocadas durante a polimerização, de forma que, mesmo com grau de conversão similar ao da resina, não se verifica contração de polimerização neste caso.

## **7 CONCLUSÃO**

Neste trabalho foram observadas as diferenças provenientes da composição e método de ativação sob três aspectos dos polímeros compósitos: grau de conversão; encolhimento de polimerização e perfil de porosidade; decaimento de radicais livres pós-polimerização.

Quanto ao primeiro aspecto foi verificado que o grau de conversão de monômeros em polímeros é afetado pela composição do material e pelo método de ativação, uma vez que forneceu resultados diferentes para a resina e cimento fotoativado e resultados diferentes para o cimento fotoativado e o cimento autoativado. Assim, no primeiro caso (resina e cimento fotoativado) tem-se o mesmo mecanismo principal atuando na produção de radicais livres, mas composições diferentes, de modo que nota-se a influência da composição no grau de conversão. Já no segundo caso (cimento fotoativado e cimento autoativado) foi obtido um maior grau de conversão para o cimento autoativado. Neste ponto, embora a composição seja mesma, não somente o mecanismo de geração de radicais livres é diferente, mas destaca-se também o fato das etapas de propagação/indução/terminação serem mais prolongadas na autoativação, aumentando o tempo de difusão dos macroradicais em crescimento antes da vitrificação do sistema.

Com relação à contração de polimerização, foi observado que na resina pós-polimerizada ela é maior no fundo da amostra, região onde o compósito recebe menor irradiância. Uma possível explicação para isso é que a superfície superior livre permita melhor reequilíbrio das tensões geradas durante a polimerização. Contudo, o entendimento elementar deste fenômeno ainda carece de aprofundamento, sendo esta uma limitação da pesquisa. Para a intensidade de irradiação utilizada neste trabalho, a contração de polimerização só foi observada para a resina, possivelmente devido o seu elevado grau de conversão e viscosidade.

Os perfis de porosidade de ambos os cimentos (fotoativado e autoativado) foram muito similares, indicando que o método de ativação não influencia significativamente neste aspecto sendo, portanto, uma característica da composição. Esta afirmativa é corroborada pelas proximidades entres os perfis de porosidade da resina antes e após a polimerização.

Através do método proposto para estimar o decaimento dos radicais propagante e alílico, foi possível verificar que fatores intrínsecos e extrínsecos à composição apresentam influência nos tempos de meia vida. Contudo, os resultados obtidos a partir

da análise da razão de  $t_{1/2}(RIII)/t_{1/2}(RI)$  demonstram que reatividade relativa dos radicais não depende de condições extrínsecas à polimerização, composição ou modo de ativação, uma vez que esta razão se manteve constante em todos os materiais. O método proposto nesta pesquisa para construir a curva de decaimento de radicais se mostra mais adequado do que aquele que tem sido sugerido na literatura, uma vez que separa as contribuições de cada radical no sinal do compósito e confirma a estabilidade do radical alílico frente o radical propagante.

### **Perspectivas Futuras**

Com a finalidade de proceder na investigação do comportamento individual dos radicais, um estudo das características de difusão do radical propagante *RI* e do radical alílico *RIII* está em andamento. Através de cálculos computacionais de geometria molecular através de DFT (*Density Functional Theory*) estima-se verificar a mobilidade das duas espécies de radicais em um líquido de menor viscosidade (compósito não ativado), maior viscosidade (processo de polimerização em andamento) e, finalmente, extrapolar a viscosidade do líquido para simular o polímero vítreo. Os resultados deste trabalho possibilitarão entender melhor as diferenças obtidas entre os tempos de meia vida para as duas espécies de radicais.

### **Trabalhos provenientes desta pesquisa**

**Estudo do tempo de meia vida pós-polimerização de radicais livres em compósitos odontológicos submetidos a diferentes métodos de ativação.** Autores: Bruna Cristina Amorim, Bruno Luiz Santana Vicentin, Eduardo Di Mauro (a submeter).

**Influência da composição e do método de ativação no grau de conversão e porosidade de compósitos resinosos odontológicos.** Autores: Bruna Cristina Amorim, Bruno Luiz Santana Vicentin, Eduardo Inocente Jussiani, Eduardo Di Mauro (em fase de elaboração).

### **REFERÊNCIAS**

ACHILIAS, D. S.; SIDERIDOU, I. Study of the effect of two BPO/amine initiation systems on the free-radical polymerization of MMA used in dental resins and bone cements.

**Journal of Macromolecular Science - Pure and Applied Chemistry**, v. 39, n. 12, p. 1435–1450, 2002.

ALENCAR, M. A. V. **Carbopatitas sintéticas dopadas com diferentes metais para dosimetria por RPE**. 2001. 112 f. Tese (Doutorado em Engenharia Nuclear) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001.

ALGER, R. S. **Electron Paramagnetic Resonance: Techniques and Applications**. 1 ed. New York: John Wiley & Sons, 1968, 449 p.

ALVIM, H. H. **Análise dos fotoiniciadores presentes em resinas compostas em função da cor**. 2005. 114 f. Dissertação (Mestrado em Odontologia) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara, 2005.

ANDRZEJEWSKA E.; LINDÉN L. Å.; RABEK J. F. The role of oxygen in camphorquinone-initiated photopolymerization. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 199, n. 1, p. 441-449, 1998.

ANSETH, K. S.; ANDERSON, K. J.; BOWMAN, C. N. Radical concentrations, environments, and reactivities during crosslinking polymerizations. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 197, n. 3, p. 833–848, 1996.

ANUSAVICE, K. J. **Phillips, materiais dentários**. 12. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2013, 1565 p.

ASMUSSEN, E.; PEUTZFELDT, A. Influence of selected components on crosslink density in polymer structures. **European Journal of Oral Sciences**, v. 109, n. 4, p. 282-85, 2001.

BAKOPOULOU, A.; PAPADOPOULOS, T.; GAREFIS, P. Molecular toxicology of substances released from resin-based dental restorative materials. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 10, n. 9, p. 3861–3899, 2009.

BALTHAZARD, R. *et al.* High-resolution tomography study of the porosity of three restorative resin composites. **Clinical Oral Investigations**, v. 18, n. 6, p. 1613–1618, 2014.

BAMFORD, C. H.; EASTMOND, G. C.; WHITTLE, D. Network Formation III-Influence of Organometallic Initiator on Network Structure, **Polymer**, v. 10, p. 771-783, 1969.

BERNARDO, M. *et al.* Survival and reasons for failure of amalgam versus composite posterior restorations placed in a randomized clinical trial. **Journal of the American Dental Association**, v. 138, n. 6, p. 775–783, 2007.

BIJELIC-DONOVA, J. *et al.* Oxygen inhibition layer of composite resins: effects of layer thickness and surface layer treatment on the interlayer bond strength. **European Journal of Oral Sciences**, v. 123, n. 1, p. 53–60, 2015.

BORGES *et al.* Effect of irradiation times on the polymerization depth of contemporary fissure sealants with different opacities. **Pediatric Dentistry**, v. 25(2), p. 135-142, 2011.

BOWEN, R.L. Properties of a silica-reinforced polymer for dental restorations. *The Journal of the American Dental Association*, v. 66, n. 1, p. 57-64, 1963.

BOWEN, R. L. Composite and sealant resins - past, present, and Future. *The American Academy of Pedodontics*, v. 4, n. 1, p. 10-15, 1982.

BRAGA, R. R.; FERRACANE, J. L. Alternatives in polymerization contraction stress management. *Journal of Applied Oral Science*, v. 12, n. 3, p. 1-11, 2004.

BRAGA, R. R.; BALLESTER, R. Y.; FERRACANE, J. L. Factors involved in the development of polymerization shrinkage stress in resin-composites: A systematic review. *Dental Materials*, v. 21, n. 10, p. 962-970, 2005.

BRAMBILLA, E. *et al.* The influence of light-curing time on the bacterial colonization of resin composite surfaces. *Dental Materials*, v. 29, n. 9, p. 1067-1072, 2009.

BRANDT, S.; DAHMEN, H. D. **The Picture Book of Quantum Mechanics**. 4. ed. New York: Springer, 2001. 475 p.

BUREY, A. *et al.* Polymerization shrinkage and porosity profile of dual cure dental resin cements with different adhesion to dentin mechanisms. *Microscopy Research and Technique*, v. 81, n. 1, p. 88-96, 2018.

CANEVAROLO, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. 1. ed. São Paulo: Artliber, 2004. 448 p.

CAREY, F. A. **Química Orgânica**. 7 ed. Porto Alegre: AMGH, 2011. 727 p.

CASTRO, F. L. A. *et al.* Temperature and curing time affect composite sorption and solubility. *Journal of applied oral science: revista FOB*, v. 21, n. 2, p. 157-62, 2013.

CHESNUT, D. B. On the use of the aw2 method for integrated line intensities from first derivative presentations. *Journal of Magnetic Resonance*, v. 25, n. 2, p. 373-374, 1977.

COLLARES, F. M. *et al.* Discrepancies in degree of conversion measurements by FTIR. *Brazilian Oral Research*, v. 28, n. 1, p. 1-7, 2014.

CRAMER N. B.; STANSBURY, J. W.; BOWMAN, C. N. Recent Advances and Developments in Composite Dental Restorative Materials. *Journal of Dental Research*, 90, n. 4, p. 402-416, 2011.

DURNER, J. *et al.* Correlation of the degree of conversion with the amount of elutable substances in nano-hybrid dental composites. *Dental Materials*, v. 28, n. 11, p. 1114-1153, 2012.

EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas**. 1. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 1979. 928 p.



- FATIMA, N. Influence of extended light exposure curing times on the degree of conversion of resin-based pit and fissure sealant materials. **The Saudi Dental Journal**, v. 26, n. 4, p. 151-155, 2013.
- FEILZER, A. J.; DE GEE, A. J.; DAVIDSON, C. L. Setting stress in composite resin in relation to configuration of the restoration. **Journal of Dental Research**, v. 66, n. 1, p. 1636-1639, 1987.
- FERNLUND, G. *et al.* Causes and remedies for porosity in composite manufacturing. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 139, n. 1, 2016.
- FERRACANE, J. L. Resin composite - State of the art. **Dental Materials**, v. 27, n. 1, p. 29-38, 2011.
- FILHO, H. N., ERXLEBEN, J. Grau de conversão dos monômeros em resinas compostas determinado por FTIR. **Dental Science**, v. 1, n. 4, p. 252-257, 2007.
- FLÁVIO, L. *et al.* Avaliação da profundidade de cura de dois compostos com diferentes tamanhos de partículas. **Odontologia Clínico-Científica**, Recife. v. 10, n. 3, p. 277-280, 2011.
- FONTES, A. S. **Aplicação da espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica e técnicas complementares no estudo dos compósitos restauradores fotopolimerizáveis**. 2009. 142 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.
- FONTES, A. S. *et al.* A Multifrequency (X-, Q-, and W- band) EPR and DFT Study of a Photopolymerizable Dental Resin. **Applied Magnetic Resonance**, v. 45, n. 7, p. 681-692, 2014.
- FRANCESANTONIO, M.D. *et al.* Influence of viscosity and curing mode on degree of conversion of dual-cured resin cements. **European Journal of Dentistry**, v. 7, n. 3, p. 81-83, 2013.
- FUJIMORI, Y. *et al.* Polymerization and photoinitiation behavior in the light-cured dental composite resins. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 3, n. 8, p. 437-441, 1992.
- GAJEWSKI, V. E. S. *et al.* Monomers Used in Resin Composites: Degree of Conversion, Mechanical Properties and Water Sorption/Solubility. **Brazilian Dental Journal**, v. 23, n. 5, p. 508-514. 2012.
- GAUTHIER, M. A. *et al.* Oxygen Inhibition in Dental Resins. **Journal of Dental Research**, v. 84, n. 8, p. 725-729, 2005.
- GERSON, F.; HUBER, W. *Electron Spin Resonance Spectroscopy of Organics Radicals*. 1. ed. Weinheim: WILEY-VCH, 2003. 464 p.

GEURTSSEN, W. *et al.* Effects of HEMA and TEDGMA on the in vitro odontogenic differentiation potential of human pulp stem/progenitor cells derived from deciduous teeth. **Dental Materials**, vol. 27, n. 6, p. 608–617, 2011.

GÓMEZ, J. A. *et al.* Dosimetria por ressonância magnética eletrônica, **Revista Brasileira de Física Médica**, v. 5, n. 3, p. 221-32, 2011.

GRIFFITHS, D. J. *Introduction to Elementary Particles*. 2. ed. Singapore: John Wiley & Sons, 1987. 470 p.

GRIFFITHS, D. J. **Mecânica Quântica**. 2. ed. São Paulo: Pearson, 2011. 350p.

GUIMARÃES, L. F. *et al.* Sinalização de partículas de carga de compósitos odontológicos – revisão de literatura. **Revista da Faculdade de Odontologia**, v. 18, n. 2, p. 254-260, 2013.

HENSLEY, D. R.; GOODRICH, S. D.; HUCKSTEP, A. Y.; HARWOOD, H. J.; RINALDI, P. L. 2D-Inadequate NMR Evidence for the Termination Mechanism of Styrene Free-Radical Polymerization, **Macromolecules**, v. 28, n. 5, p. 1586-1591, 1995.

IKEMURA, K., ICHIZAWA, K., YOSHIDA, M., ITO, S., ENDO, T. UV–VIS spectra and photoinitiation behaviors of acylphosphine oxide and bisacylphosphine oxide derivatives in unfilled, light-cured dental resins. **Dental Materials**, v. 27, n. 6, p. 765-774, 2008.

JAKUBIAK, J. *et al.* Camphorquinone–amines photoinitiation systems for the initiation of free radical polymerization. **Polymer**, v. 44, n. 18, p. 5219-5226, 2003.

JANG, J-H.; PARK, S-H.; HWANG, I-N. Polymerization Shrinkage and Bulk-Fill Resin Composites and Highly Filled Flowable Resin. **Operative Dentistry**, v. 40, n. 2, p. 172-180, 2015.

FERNANDES, J. S. **Caracterização microestrutural do espaço poroso de rochas reservatório da bacia do rio Tibagi por microtomografia de raios X**. 2009. 208 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.

JUNK, M. J. N. **Assessing the Functional Structure of Molecular Transporters by EPR Spectroscopy**. Springer Theses, 2012.

KLAPDOHR, S.; MOSZNER, N. New Inorganic Components for Dental Filling Composites. **Monatshefte für Chemie**, v. 136, n. 1, p. 21–45, 2005.

[KLEVERLAAN](#), C. J.; [FEILZER](#), A. J. Polymerization shrinkage and contraction stress of dental resin composites. **Dental Materials**, v. 21, n. 12, p. 1150-1157, 2005.

KLOOSTERBOER, J. G., LIJTEN G. F. C. M., GREIDANUS F. J. A. M. Structure and stability of polyacrylate radicals trapped in a network. **Polymer communications**, v. 27, n. 9, p. 268-271, 1986.

KURDIKAR, D. L.; PEPPAS, N. A. Method of Determination of Initiator Efficiency: Application to UV Polymerizations Using 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenone. **Macromolecules**, v. 27, n. 3, p. 733–738, 1994.

KWON, T-Y. *et al.* Cure mechanisms in materials for use in esthetic dentistry. **Journal of Investigative and Clinical Dentistry**, v. 3, n. 1, p. 3–16, 2012.

LAMBLIN, G. *et al.* Hydroxyl radical release from dental resins: Electron paramagnetic resonance evidence. **Acta Biomaterialia**, v. 6, n. 8, p. 3193–3198, 2010.

LANGALIA, A. Polymerization Shrinkage of Composite Resins: A Review. **Journal of Medical and Dental Science Research**, v. 2, p. 23-27, 2015.

LAPCIK JR, L. *et al.* Electron paramagnetic resonance study of free-radical kinetics in ultraviolet-light cured dimethacrylate copolymers. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, London, v. 9, n. 5, p. 257-262, 1998.

LEMPEL, E. *et al.* Degree of Conversion and BisGMA, TEGDMA, UDMA Elution from Flowable Bulk Fill Composites. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 17, n. 732, p. 1-12, 2016.

LEPRINCE, J. *et al.* Kinetic study of free radicals trapped in dental resins stored in different environments. **Acta Biomaterialia**, v. 5, n. 7, p. 2518-2524, 2009.

LEPRINCE, J. *et al.* Irradiation Modes' Impact on Radical Entrapment in Photoactive Resins. **Journal of Dental Research**, v. 89, n. 12, p. 1494-1498, 2010.

LEPRINCE, J. *et al.* Progress in dimethacrylate-based dental composite technology and curing efficiency. **Dental Materials**, v. 29, n. 2, p. 139–156, 2013.

LEVÊQUE, Philippe *et al.* Spectral spatial electron paramagnetic resonance imaging as a tool to study photoactive dimethacrylate-based dental resins. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 220, p. 45–53, 2012.

LI, D.; ZHU, S.; HAMIELEC, A. E. ESR study on permeation of oxygen in crosslinked polymers. **Polymer**, v. 34, n. 7, p. 1383-1387, 1993.

MENEZES, M.A.; MUENCH, A. Relative number of free radicals and knoop hardness of composites. **Revista de Odontologia da Universidade de São Paulo**, v. 12, n. 3, p. 281-285, 1998.

MIGUEL, A.; DE LA MACORRA; J. C. A predictive formula of the contraction stress in restorative and luting materials attending to free and adhered surfaces, volume and deformation. **Dental Materials**, v. 17, n. 3, p. 241–246, 2001.

MOON, H-J.; SHIN, D-H. Effect of CQ-amine ratio on the degree of conversion in resin monomers with binary and ternary photoinitiation systems. **Restorative Dentistry & Endodontics**. v. 37, n. 2, p. 96-102, 2012.

- MORAES, L. G. P. *et al.* Infrared Spectroscopy: a toll for determination of the degree of conversion n dental composites. **Journal of Applied Oral Science**, v. 18, n. 5, p. 442-446, 2007.
- MOREIRA, A. C. **Caracterização da Microestrutura de Materiais Porosos por Microtomografia de Raios X e Transmissão de Raios Gama**. 2006. 110 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2006.
- NAMORATTO *et al.* Cimentação em cerâmicas: evolução dos procedimentos convencionais e adesivos. **Revista brasileira de odontologia**, v. 70, n. 2, p. 142-147, jul./dez. 2013
- NORONHA, J. *et al.* A critical analysis of the degree of conversion of resin-based luting cements. **Journal of applied oral Science**, v. 18. n. 5, p. 442-446, 2010.
- OGLIARI, F. A. *et al.* Influence of chain extender length of aromatic dimethacrylates on polymer network development. **Dental Materials**, v. 24, n. 2, p. 165-171, 2008.
- ORTON, J. W. **Electron Paramagnetic Resonance: An Introduction to Transition Group Ions In Crystals**. 1. ed. Bath, Somerset: London Iliffe Books, 1968. 240 p.
- OTTAVIANI, M. F. *et al.* Electron spin ressonance studies of dental composites: effects of irradiation time, decay over time, pulverization, and temperature variations. **Dental Materials**, v. 8, n. 2, p. 118-124, 1992.
- OZTURK, B. *et al.* Conversion degrees of resin composites using different light sources. **European Journal of Dentistry**, v. 7, p. 102-109, 2013.
- PEREIRA, S. G.; TELO, J. P.; NUNES, T. G. Towards a controlled photopolymerization of dental dimethacrylate monomers: EPR studies on effects of dilution, filler loading, storage and aging. **Materials in Medicine**, v. 19, n. 9, p. 3135-3144, 2008.
- PEUTZFELDT, A. Resin composites in dentistry: the monomer systems. **European Journal of Oral Sciences**, v. 105, n. 2, p. 97-116, 1997.
- PLONKA, P. W. M.; ELAS, M. Application of the electron paramagnetic resonance spectroscopy to modern biotechnology. **Current Topics in Biophysics**, v. 26, n. 1, p. 175-189, 2002.
- POOLE, C. P.; FARACK, H. A. **Teoría de la Resonancia Magnética**. 1. ed. Barcelona: Reverté, 1976. 449 p.
- RIBEIRO, B. C. L. *et al.* Degree of conversion of nanofilled and microhybrid composite resins photo-activated by different generations of LEDs. **Journal of Applied Oral Science**, v. 20, n. 2, p. 212-217, 2012.

RODRIGUES, L. E. **Caracterização Microestrutural de Espumas Industriais por Transmissão de Raios Gama e Microtomografia de Raios X**. 2004. 163 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2004.

ROMANI, A.; FAVARO, G.; MASETTI, F. Luminescence properties of camphorquinone at room temperature. **Journal of Luminescence**, v. 63, n. 4, p. 183–188, 1995.

ROSATTO, C. M. P. **Restaurações classe II mod em molares empregando resinas compostas de incremento único e técnica incremental análise biomecânica experimental e oputaciona**. 2015. Dissertação (Mestrado em Odontologia) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015.

RUEGGERBERG F. A.; MARGESON D. H. The effect of oxygen inhibition on an unfilled/filled composite system. **Journal of Dental Research**, v. 69, n. 10, p. 1652-1658, 1990.

RUEGGERBERG, F. A.; ERGLE, J. W.; LOCKWOOD, P. E. *et al.* Effect of photoinitiator level on properties of a light-cured and post-cure heated model resin system. **Dental Materials**, v. 13, n. 6, p. 360-364, 1997.

RUYTER, I. E.; OYASAED, H. Conversion in different depths of ultraviolet and visible light activated composite materials. **Acta Odontologica Scandinavica**, v. 40, n. 3, p. 179-192, 1982.

SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. 2. ed. São Paulo: Fundação Editora da Unesp, 2008. 276 p.

SANTOS, M. J. M.; SILVA E SOUZA, M. H.; MONDELLI, R. F. L. Novos Conceitos Relacionados à Fotopolimerização das Resinas Compostas. **Jornal Brasileiro de Dentística & Estética**, v. 1, n. 1, 2002.

SANTOS JUNIOR, J. G. F. **Otimização da obtenção do cimento ósseo a base de PMMA**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

SANTOS, G. O. *et al.* Analysis of gap formation at tooth-composite resin interface: effect of c-factor and lightcuring protocol. **Journal of Applied of Oral Sciences**, v. 15, n. 4, p. 270-274, 2007.

SCHMALZ, G. Resin-based composites. **Biocompatibility of Dental Materials**. Berlin, Springer-Verlag, p. 99–137, 2009.

SCHULZE, S.; VOGEL, H. Aspects of the safe storage of acrylic monomers: kinetics of the oxygen consumption. **Chemical Engineering & Technology**. v. 21, p. 829-837, 1998.

SEERAM, E. Computed tomography: A technical review. **Radiologic Technology**, v. 89, n. 3, 2018.

SIDERIDOU, I.; TSERKI, V.; PAPANASTASIOU, G. Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins. **Biomaterials**, v. 23, n. 8, p. 1819–1829, 2001.

SIDERIDOU, I.; ACHILIAS, D. S. Reactivity of Benzoyl Peroxide/Amine System as an Initiator for the Free Radical Polymerization of Dental and Orthopaedic Dimethacrylate Monomers: Effect of the Amine and Monomer Chemical Structure. **Macromolecules**, v. 39, n. 6, p. 2072-2080, 2006.

SILVA, E. D. *et al.* Relationship between the degree of conversion, solubility and salivary sorption of a hybrid and nanofilled resin composite: influence of the light-activation mode. **Journal of Applied Oral Science**, v. 16, n. 2, p. 161-166, 2008.

SINHORETI, M. A. C.; SOBRINHO, L. C.; FROLLINI, E. Degree of Conversion of Z250 Composite Determined by Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Comparison of Techniques, Storage Periods and Photo-activation Methods. **Materials Research**, v. 7, n. 4, p. 605-610, 2004.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J. NIEMAN, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*. 6 ed. Santana: Bookman, 2002. 863 p.

SOARES, L. E. S. *et al.* Monomer conversion of composite dental resins photoactivated by a halogen lamp and a LED: a FT-Raman spectroscopy study. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 229-232, 2005.

SOH, M. S.; YAP, A. U. J. Influence of curing modes on crosslink density in polymer structures. **Journal of Dentistry**, v. 32, n. 4, p. 321–326, 2004.

TAIRA, M. *et al.* Analysis of photo-initiators in visible-light-cured dental composites resins. **Journal of Dental Research**, v. 67, n. 1, p. 24-28, 1988.

THOMÉ, T. *et al.* Influence of the distance of the curing light source and composite shade on hardness of two composites. **Journal of Applied Oral Science**, v. 15, n. 6, p. 486-491, 2007.

TRUFFIER-BOUTRY-BOUTRY, D. *et al.* Identification of Free Radicals Trapped in Solid methacrylated Resins. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 41, n. 11, p. 691-1699, 2003.

TRUFFIER-BOUTRY, D. *et al.* A physico-chemical explanation of the post-polymerization shrinkage in dental resins. **Dental Materials**, v. 22, n. 5, p. 405–412, 2006.

VAN DIJKEN, J W; RUYTER, I E; HOLLAND, R I. Porosity in posterior composite resins. **Scand. J. Dent. Res.**, v. 94, n. 5, p. 471–478, 1986.

VAN LANDUYT K. L. *et al.* How much do resin-based dental materials release? A meta-analytical approach. **Dental Materials**, v. 27, n. 8, p. 723–747, 2011.

VAN NOORT, R. *Introdução aos Materiais Dentários*. 3 ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2010.

VERSLUIS, A.; TANTBIROJN, D.; DOUGLAS, W. H. Do dental composites always shrink toward the light? **Journal of Dental Research**, v. 77, n. 6, p. 1435–1445, 1998.

VICENTIN, B. L. S. Estudo do processo de polimerização de materiais resinosos odontológicos com ressonância magnética. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2015.

VICENTIN, B. L. S. *et al.* Identification of Free Radicals Generated by Different Curing Modes in a Dental Resin Cement. **Applied Magnetic Resonance**, v. 47, n. 9, p. 1003–1014, 2016.

VICENTIN, B. L. S.; NETTO, A. M.; DI MAURO, E., DALL'ANTONIA, L. H.; BLÜMICH, B. Real time polymerization monitoring in a dual cured resin cement by magnetic resonance. **Polymer Bulletin**, v. 74, n. 12, p. 5163–5179, 2017.

WATTS, D. C. Reaction kinetics and mechanics in photo-polymerised networks. **Dental Materials**, v. 21, n. 1, p. 27–35, 2005.

WEIL, J. A.; BOLTON, J. R. *Electron Paramagnetic Resonance: Elementary: Theory and Practical Applications*. 2. ed. New Jersey: John Wiley & Son, 2007. 664 p.

WEN, Mei; MCCORMICK, Alon V. Kinetic model for radical trapping in photopolymerization of multifunctional monomers. **Macromolecules**, v. 33, n. 25, p. 9247–9254, 2000.

YOSHIDA, K.; GREENER, E. H. Effects of two amine reducing agents on the degree of conversion and physical properties of an unfilled light-cured resin. **Dental Materials**, v. 9, n. 4, p. 246–251, 1993.

YOSHIDA, K.; GREENER, E. H. Effect of photoinitiator on degree of conversion of unfilled light-cured resin. **Journal of Dentistry**, v. 22, n. 5, p. 296–299, 1994.

**APÊNDICES**



## APÊNDICE A

### Parâmetros Espectroscópicos Utilizados nas Simulações

As simulações foram realizadas utilizando-se o software WINEPR SimFonia, versão 1.25, da BRUKER. Em todas as tabelas que contêm dados de simulação para *RI*, *A* é tensor de acoplamento hiperfino da interação do elétron com os três hidrogênios do grupo  $CH_3$ , *B* é tensor de acoplamento para um hidrogênio do grupo  $CH_2$  e *C* é o tensor para o outro hidrogênio do mesmo grupo  $CH_2$ . Nas simulações do radical *RIII*, *A* é o tensor do acoplamento hiperfino da interação do elétron com os dois hidrogênios de um dos grupos  $CH_2$  e *B* o tensor de acoplamento do elétron com os dois hidrogênios do outro grupo  $CH_2$ . As constantes *A*, *B* e *C* são fornecidas em unidades de  $(g\beta)^{-1}$ , possuindo assim unidade de campo. As Tabelas fornecem seus valores em Tesla.

**Tabela A1** – Parâmetros espectroscópicos utilizados para as simulações dos radicais *RI* e *RIII* nas amostras da resina fotoativada, cimento fotoativado e cimento autoativado.

	<b>Fator Espectroscópico</b>	<b>Forma de linha</b>	<b>Largura de linha (mT)</b>	<b><math>\theta</math></b>	<b><math>\varphi</math></b>
<b>Radical RI</b>	$g = 2,0051$	$L / G = 1$	$l_x = l_y = l_z = 0,8$	10	50
<b>Radical RIII</b>	$g = 2,0051$	$L / G = 1$	$l_x = l_y = l_z = 0,5$	10	50

Fonte: a própria autora.

**Tabela A2** – Constantes hiperfinas utilizadas para a simulação dos radicais *RI* e *RIII* na amostra 1 da resina fotoativada.

<b>Componente</b>	<b>Radical RI</b>			<b>Radical RIII</b>	
	<b>A/g<math>\beta</math> (mT)</b>	<b>B/g<math>\beta</math> (mT)</b>	<b>C/g<math>\beta</math> (mT)</b>	<b>A/g<math>\beta</math> (mT)</b>	<b>B/g<math>\beta</math> (mT)</b>
(x,x)	2,20	1,40	1,00	2,28	2,28
(x,y)	0	0	0	0	0
(x,z)	0	0	0	0	0
(y,y)	2,20	1,40	0,90	2,28	2,28
(y,z)	0	0	0	0	0
(z,z)	2,20	1,70	0,90	2,28	2,28

Fonte: a própria autora.

**Tabela A3** – Constantes hiperfinas utilizadas para as simulações dos radicais *RI* e *RIII* na amostra 2 da resina fotoativada.

<b>Componente</b>	<b>Radical RI</b>			<b>Radical RIII</b>	
	A/g $\beta$ (mT)	B/g $\beta$ (mT)	C/g $\beta$ (mT)	A/g $\beta$ (mT)	B/g $\beta$ (mT)
(x,x)	2,20	1,40	1,00	2,25	2,25
(x,y)	0	0	0	0	0
(x,z)	0	0	0	0	0
(y,y)	2,20	1,40	0,90	2,25	2,25
(y,z)	0	0	0	0	0
(z,z)	2,20	1,70	0,90	2,25	2,25

Fonte: a própria autora.

**Tabela A4** – Constantes hiperfinas utilizadas para as simulações dos radicais *RI* e *RIII* no cimento fotoativado.

<b>Componente</b>	<b>Radical RI</b>			<b>Radical RIII</b>	
	A/g $\beta$ (mT)	B/g $\beta$ (mT)	C/g $\beta$ (mT)	A/g $\beta$ (mT)	B/g $\beta$ (mT)
(x,x)	2,20	1,20	1,00	2,24	2,24
(x,y)	0	0	0	0	0
(x,z)	0	0	0	0	0
(y,y)	2,20	1,20	0,95	2,24	2,24
(y,z)	0	0	0	0	0
(z,z)	2,20	2,15	0,95	2,24	2,24

Fonte: a própria autora.

**Tabela A5** – Constantes hiperfinas utilizadas para as simulações dos radicais *RI* e *RIII* no cimento autoativado.

<b>Componente</b>	<b>Radical RI</b>			<b>Radical RIII</b>	
	A/g $\beta$ (mT)	B/g $\beta$ (mT)	C/g $\beta$ (mT)	A/g $\beta$ (mT)	B/g $\beta$ (mT)
(x,x)	2,30	1,30	1,00	2,28	2,28
(x,y)	0	0	0	0	0
(x,z)	0	0	0	0	0
(y,y)	2,10	1,40	0,90	2,28	2,28
(y,z)	0	0	0	0	0
(z,z)	2,10	1,80	0,90	2,28	2,28

Fonte: da autora.

## APÊNDICE B

### Artigo

#### ESTUDO DO TEMPO DE MEIA VIDA PÓS-POLIMERIZAÇÃO DE RADICAIS LIVRES EM COMPÓSITOS ODONTOLÓGICOS SUBMETIDOS A DIFERENTES MÉTODOS DE ATIVAÇÃO

##### RESUMO

Quando os compósitos poliméricos baseados em monômeros dimetacrilatos são polimerizados, muitos dos radicais livres que são produzidos durante a etapa de ativação ficam aprisionados na matriz polimérica devido à vitrificação. Dois tipos de radicais fornecem o sinal de EPR no polímero vitrificado (radicais alílicos e propagantes). Estes radicais apresentam um sinal mais intenso logo após a polimerização, mas que diminui com o passar do tempo. Através da técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica, foi acompanhada a diminuição do sinal dos radicais em compósitos de composições distintas e ativados por diferentes mecanismos. Foram também realizadas simulações para reproduzir o sinal dos espectros em diferentes dias. Utilizando os dados obtidos pelas medidas de RPE e os resultados das simulações, foi proposto um método para determinar o tempo de meia vida de cada radical no polímero vitrificado. Os resultados deste método fornecem que o tempo de meia vida do radical alílico é sempre maior que o tempo de meia vida do radical propagante e que a reativada relativa pós-polimerização dos radicais independe da composição e do método de ativação.

##### INTRODUÇÃO

Compósitos resinosos baseados em monômeros bifuncionais dimetacrilatos são amplamente utilizados em odontologia (SIDERIDOU; TSERKI; PAPANASTASIOU, 2002; SIDERIDOU; ACHILIAS, 2005; FERRACANE, 2011; LEPRINCE et al., 2013). A reação de polimerização pode se iniciar de duas maneiras. A primeira é quando incidimos luz sobre o material (fotoativação). O sistema que inicia a fotoativação costuma ser formado pela canforoquinona (iniciadora), molécula que absorve luz visível, com pico de absorção em aproximadamente 470nm (NIE et al., 1999; JAKUBIAK et al., 2003; TESHIMA et al., 2003; IKEMURA; ENDO, 2010; KWON et al., 2012) e uma amina terciária (co-iniciadora), a qual

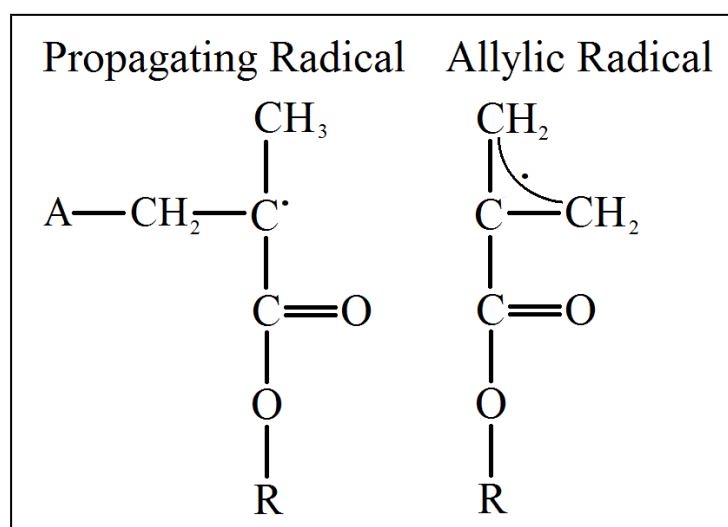
interage com a canforoquinona excitada para formar os radicais livres que darão início ao processo de polimerização (TRUFFIER-BOUTRY et al., 2003). A segunda maneira, chamada de autoativação, ocorre através de uma reação de oxirredução entre um peróxido orgânico, como o peróxido de benzoíla, e uma amina terciária (KWON et al., 2012). Essa reação forma os radicais livres primários que, por sua vez, irão interagir com os monômeros para formar os radicais livres responsáveis pela iniciação do processo de polimerização (SIDERIDOU; ACHILIAS; KARAVA, 2006; VICENTIN et al., 2016).

A polimerização dos compósitos resinosos é influenciada por vários fatores, como a quantidade relativa do sistema iniciador, viscosidade, opacidade do material, temperatura ambiente no momento da polimerização, potência da fonte irradiante, sua distância ao compósito e tempo de exposição (OTTAVIANI et al., 1992; BURTSCHER, 1993; YOSHIDA; GREENER, 1994; THOMÉ et al., 2007; PEREIRA; TELO; NUNES, 2008). Estes fatores estão ligados, direta ou indiretamente, à produção e difusão dos radicais durante a polimerização. Os radicais livres produzidos durante a ativação do compósito irão se combinar sucessivamente com os monômeros para formar os polímeros que darão origem a rede polimérica. Após a polimerização, radicais livres não reagidos são aprisionados na rede devido à vitrificação (ANSETH; ANDERSON; BOWMAN, 1996).

Foi demonstrado por Truffier-Boutry *et al.* (2003) que em compósitos fotoativados, a canforoquinona excitada pode reagir com a amina para formar os radicais transitórios amino, que por sua vez irão interagir com os monômeros para formar três tipos de radicais (*RI*, *RII* e *RIII*). Através de simulações, os autores demonstraram que dois destes radicais, chamados de propagante e alílico, fornecem o sinal de EPR do material vitrificado. A estrutura destes radicais é mostrada na Figura B1, na qual R designa a parte diferencial do monômero e A designa a parte diferencial da amina. Os resultados obtidos na pesquisa referida têm sido confirmados através de experimentos de Ressonância Paramagnética Eletrônica em multifrequência (bandas X-, Q- e W-) e simulações (FONTES et al., 2014). Além disso, também foi demonstrado que durante a autoativação, o peróxido de benzoíla (BPO) pode interagir com a amina para formar dois radicais transitórios, os quais reagem com os monômeros para formar radicais com estruturas moleculares próximas ao elétron desemparelhado ( $CH_3 - C^{\bullet} - CH_2$  para o radical propagante e  $CH_2 - C^{\bullet} - CH_2$  para o radical alílico) idênticas às estruturas dos radicais propagantes e alílicos formados na fotoativação

(VICENTIN et al., 2016). Por este motivo o sinal de EPR do compósito vitrificado, tanto na fotoativação quanto na autoativação, é o mesmo. Os radicais propagantes, tanto da fotoativação quanto da autoativação, serão designados por *RI* e os radicais alílicos por *RIII*. O radical *RII*, produzido na fotoativação, por não fornecer sinal de EPR (por ser muito instável ou formado em concentrações reduzidas), não será considerado.

**Figura B1** – Estrutura dos radicais propagante (*RI*) e alílico (*RIII*) formados durante a fotoativação do compósito.



Fonte: adaptado de TRUFFIER-BOYTRY et al. (2003)

A espectroscopia por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) é uma técnica não destrutiva que permite estudar propriedades de materiais que possuam elétrons desemparelhados em sua camada de valência, que é o caso de radicais livres (BUNCE, 1987; GERSON; HUBER, 2003). A técnica se baseia na separação dos estados de spin do elétron na presença de um campo magnético. Utilizando-se a espectroscopia por RPE foi possível observar o sinal dos radicais livres aprisionados na rede após a polimerização. Logo após a polimerização, o sinal de RPE é bastante intenso, mas decai com o passar do tempo, sendo este decaimento mais acentuado no dia da polimerização.

Considerando que a estrutura dos radicais presentes no polímero vitrificado tem sido determinada e que o tempo de meia vida de cada um deles é uma característica ainda desconhecida, este trabalho propõe um método para se construir a curva de decaimento dos radicais propagante e alílico separadamente. Para a realização do trabalho, foi acompanhada a diminuição do sinal de EPR de dois materiais comerciais e realizadas as simulações do

espectro em diferentes dias. O método proposto para construir a curva de decaimento é apresentado e os resultados obtidos a partir dele demonstram que o tempo de meia vida do radical alílico é sempre maior que o tempo de meia vida do radical propagante e que a reatividade relativa pós-polimerização dos dois radicais independe da composição e do mecanismo de ativação.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Materiais utilizados e metodologia experimental

Utilizou-se neste trabalho a resina fotopolimerizável Filtek™ Z350 XT da 3M ESPE, na cor A2B, e cimento resinoso dual Allcem na cor A2. Os monômeros e preenchimento inorgânico contidos nestes materiais, fornecidos pelos fabricantes, estão dispostos na Tabela B1.

**Tabela B1** – Composição da resina e do cimento.

Resina Z350 <sup>a</sup>	Espécies monoméricas: a resina contém os monômeros Bis-GMA, UDMA, TEGDMA e Bis-EMA.  Preenchimento inorgânico: Combinação de partículas de sílica de 20 nm aglomeradas e não aglomeradas. Partículas de zircônia de 4-11 nm aglomeradas e não aglomeradas e clusters de aglomerados de sílica/zircônia com tamanhos médios de 0,6 a 11 µm. O preenchimento inorgânico representa cerca de 78,5% em peso.
Cimento Allcem <sup>b</sup>	Espécies monoméricas: O cimento contém os monômeros Bis-GMA, Bis-EMA, TEGDMA.  Preenchimento inorgânico: micropartículas de vidro de bário-alumino silicato e nanopartículas de dióxido de silício. O preenchimento inorgânico representa cerca de 68% em peso.

A resina possui método de ativação único (fotoativação) e o cimento possui ativação dupla (fotoativação e autoativação). Embora o mecanismo que inicia a produção de radicais na fotoativação seja acionado através da incidência luminosa (TRUFFIER-BOUTRY et al., 2003), a produção dos radicais na autoativação se dá em temperatura oral, sem necessidade de

fonte externa excitadora (SIDERIDOU; ACHILIAS; KARAVA, 2006; KWON et al., 2012). Como o peróxido de benzoíla e a amina formam um sistema muito sensível, eles são armazenados em pastas separadas. Dessa forma, o cimento se apresenta em seringa de corpo duplo, uma das pastas contendo a canforoquinona e as aminas e a outra contendo o peróxido de benzoíla.

A polimerização iniciada pela autoativação exclusivamente apresenta tempo de ativação, propagação e terminação mais longo que a polimerização iniciada pela fotoativação (VICENTIN et al., 2017), de forma que ao se irradiar o cimento, o principal sistema iniciador pode ser considerado aquele formado pela canforoquinona e aminas (embora o peróxido de benzoíla esteja também presente). Tendo isso em vista, a escolha dos materiais permite analisar a influência da composição nos resultados concernentes ao decaimento dos radicais para materiais ativados pelo mesmo mecanismo, mas com composições distintas (comparando-se a resina fotoativada e cimento fotoativado) e para materiais com composições iguais, mas ativados por métodos distintos (comparando-se o cimento fotoativado e o cimento autoativado). Dessa forma, foram utilizados no experimento: uma amostra da resina irradiada (fotoativação), uma amostra do cimento irradiado (fotoativação) e uma amostra do cimento não irradiado (autoativação).

Os experimentos de EPR foram realizados em um espectrômetro JEOL (JES-PE-3X), em temperatura ambiente, operando em banda X, amplitude de modulação de 0,32 mT e frequência de modulação constante igual a 100 kHz. Foi utilizado um padrão interno de  $\text{MgO:Mn}^{2+}$  como marcador de campo magnético. Para realização do experimento foram confeccionados porta-amostras de teflon com formato cilíndrico, possuindo diâmetro interno de 4 mm e profundidade 6 mm.

A resina e cimento fotoativados foram irradiados por 40 segundos utilizando um Fotopolimerizador LED Emitter A (Schuster, Santa Maria, RS, Brasil) com potência de 492  $\text{mW/cm}^2$ . Logo após a irradiação, ambos os materiais foram inseridos na cavidade do espectrômetro. Para a realização dos experimentos com o cimento autoativado, foram esperados sete minutos antes de se inserir o material na cavidade do espectrômetro, tempo necessário pra que a polimerização iniciada pelo peróxido de benzoíla e aminas seja realizada, segundo o fabricante. Após a polimerização dos compósitos, o sinal de EPR foi acompanhado por aproximadamente 500 horas para a resina e 350 horas para o cimento.

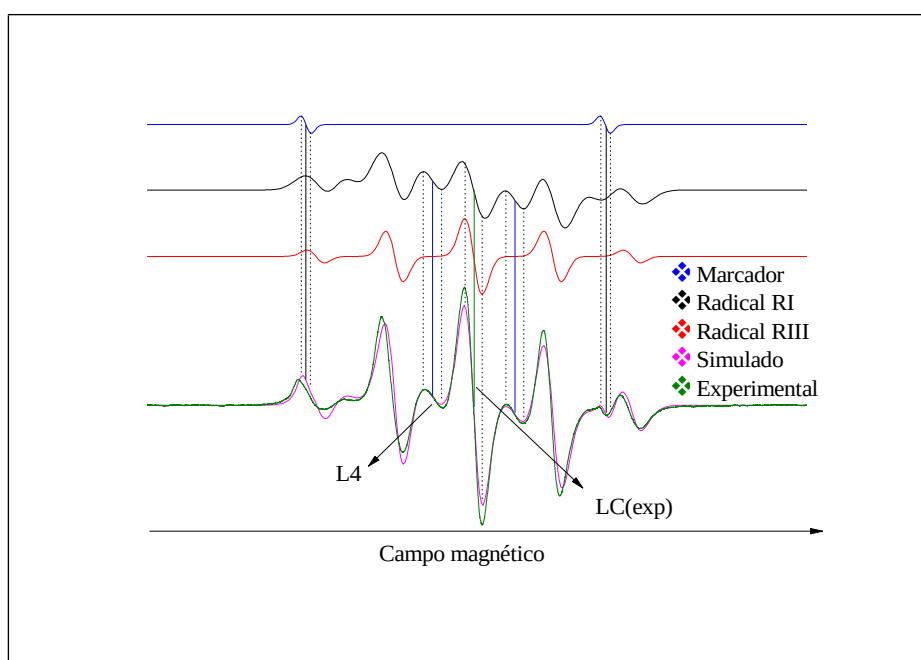
### Método proposto para estimar o tempo de meia vida dos radicais propagante e alílico

A simulação do espectro foi dada pela sobreposição das simulações dos espectros dos radicais *RI* (propagante) e *RIII* (alílico). Como próximo ao elétron desemparelhado no radical *RI* tem-se a vizinhança  $CH_3 - C^{\dot{}} - CH_2$ , as simulações de *RI* foram obtidas considerando-se as interações hiperfinas do elétron desemparelhado com três prótons equivalentes oriundos dos hidrogênios pertencentes ao grupo  $CH_3$  e dois prótons não equivalentes do grupo  $CH_2$ . Com relação ao radical *RIII*, próximo ao elétron desemparelhado tem-se a vizinhança  $CH_2 - C^{\dot{}} - CH_2$ , assim as simulações foram obtidas considerando-se as interações hiperfinas do elétron desemparelhado com quatro prótons equivalentes provenientes dos hidrogênios dos dois grupos  $CH_2$ . A Hamiltoniana de spin para o radical *RI* pode ser dada por  $H(RI) = g\beta HS + [AIS + BIS + CIS]$  e para o radical *RIII* pode ser representada por  $H(RIII) = g\beta HS + [AIS + BIS]$ , em que  $g\beta HS$  é o termo que leva em conta o efeito Zeeman e *AIS*, *BIS* e *CIS* são os termos referentes às interações hiperfinas de primeira e segunda ordem (FONTES et al., 2014; VICENTIN et al., 2016).

Para cada material (resina fotoativada, cimento fotoativado e cimento autoativado), foram escolhidos espectros referentes ao dia um (dia polimerização), dia dois, três, seis e nove (um espectro escolhido para cada dia) para realizar as simulações. Como a terceira e quarta linha do marcador de campo recaí sobre o espectro do compósito, as linhas do marcador também foram simuladas. A Figura B2 apresenta a simulação do marcador de campo, radical *RI*, radical *RIII* e a sobreposição dos espectros simulados fornecendo um espectro experimental característico. A partir da figura nota-se que linha central do espectro do compósito é a soma das linhas centrais dos radicais *RI* e *RIII* no eixo do campo (linha vertical central em preto) e que a quarta e sexta linhas do espectro experimental são provenientes apenas de *RI* (linhas verticais em azul). Essas características foram observadas em todas as simulações realizadas.



**Figura B2** – Simulação dos espectros do marcador de campo  $MgO:Mn^{2+}$ , radical  $RIII$ , radical  $RI$  e a soma das simulações, fornecendo o espectro de EPR obtido através do experimento.



Fonte: a própria autora.

Como a quarta linha de  $RI$  nada mais é que a quarta linha do espectro do composto, a diminuição na intensidade pico a pico dessa linha foi utilizada para estimar o decaimento do radical  $RI$ . Para estimar o decaimento do radical  $RIII$  foi utilizada a metodologia descrita a seguir. Da Figura B2 tem-se que:

$$LC(\text{exp}) = LC(RI) + LC(RIII) \quad (1)$$

em que  $LC(\text{exp})$  é a intensidade pico a pico da linha central do composto,  $LC(RI)$  é a intensidade pico a pico da linha central do radical  $RI$  e  $LC(RIII)$  é a intensidade pico a pico da linha central do radical  $RIII$ . Supondo que a linha central do espectro de  $RI$  seja  $\alpha$  vezes mais intensa que a sua quarta linha. Então:

$$LC(RI) = \alpha L4 \quad (2)$$

Substituindo a Equação (2) na Equação (1)

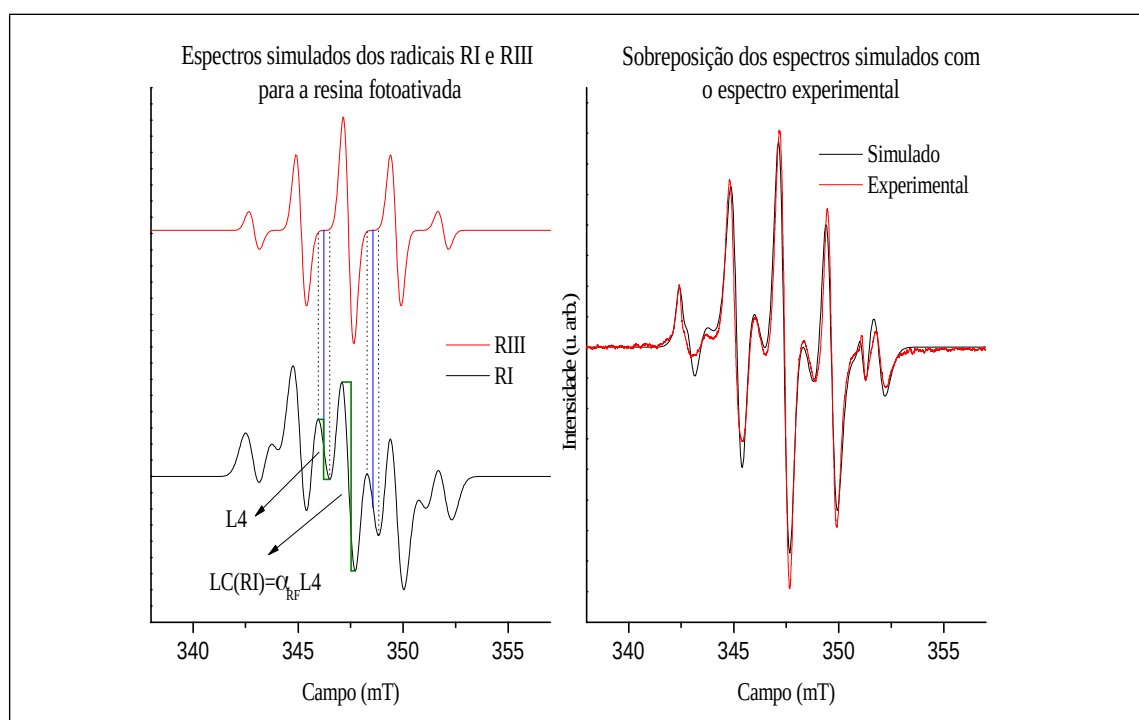
$$LC(RIII) = LC(\text{exp}) - \alpha L4 \quad (3)$$

Os valores de  $LC(\text{exp})$  e  $L4$  são determinados através dos espectros obtidos experimentalmente, enquanto o valor de  $\alpha$  é obtido através das simulações do radical  $RI$ . Dessa forma, a equação (3) fornece a intensidade pico a pico da linha central de  $RIII$ . A diminuição da intensidade da linha central de  $RIII$  foi utilizada para estimar o decaimento do radical  $RIII$ .

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

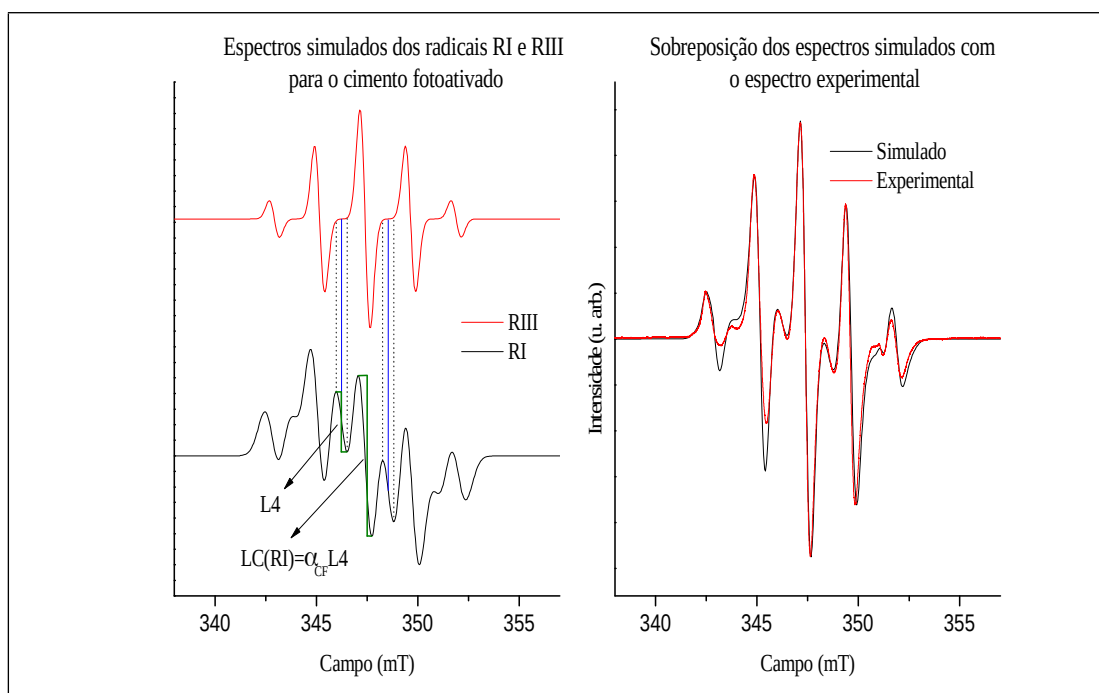
As Figuras B3, B4 e B5 fornecem os resultados das simulações dos radicais  $RI$  e  $RIII$  e a sobreposição das simulações destes radicais e do marcador de campo com os espectros obtidos experimentalmente, os quais são uma sobreposição do espectro do composto e do marcador de campo (Figura B2).

**Figura B3** – Espectros simulados dos radicais  $RI$  e  $RIII$  (à esquerda) e sobreposição das simulações de  $RI$ ,  $RIII$  e do marcador de campo com o espectro obtido experimentalmente.



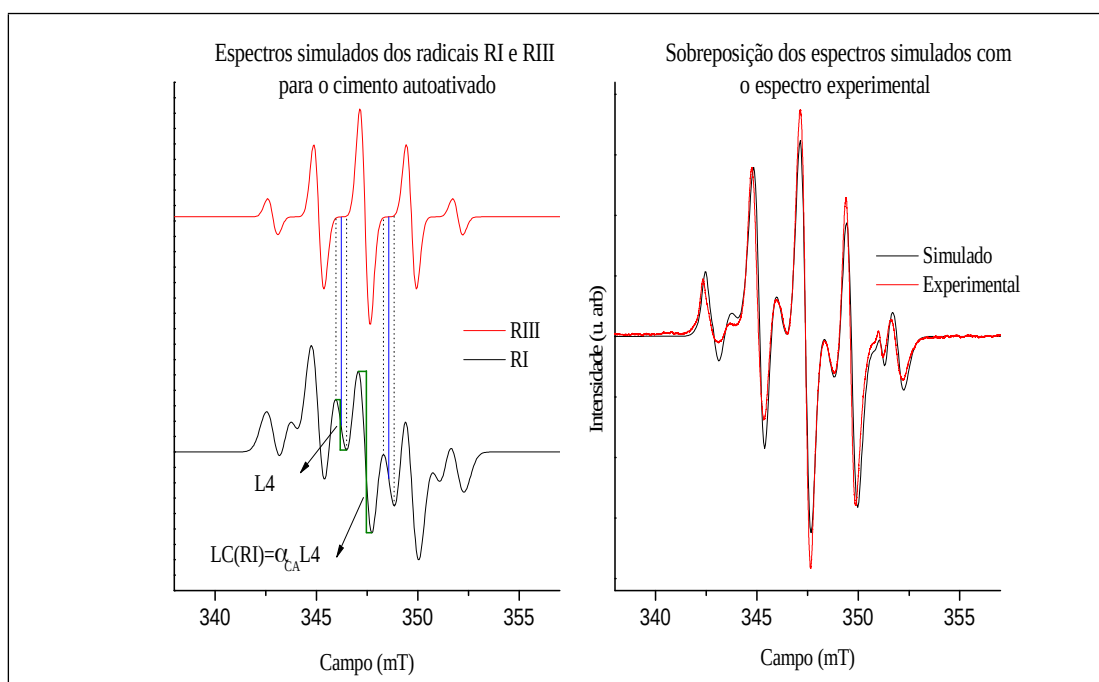
Fonte: a própria autora.

**Figura B4** – Espectros simulados dos radicais *RI* e *RIII* (à esquerda) e sobreposição das simulações de *RI*, *RIII* e do marcador de campo com o espectro obtido experimentalmente.



Fonte: a própria autora.

**Figura B5** – Espectros simulados dos radicais *RI* e *RIII* (à esquerda) e sobreposição das simulações de *RI*, *RIII* e do marcador de campo com o espectro obtido experimentalmente.



Fonte: a própria autora.

A Tabela B2 fornece os valores dos parâmetros espectroscópicos utilizados nas simulações dos radicais *RI* e *RIII* para a resina fotoativada, cimento fotoativado e cimento autoativado. Os valores das constantes de proporcionalidade  $\alpha$ , obtidos a partir das simulações do radical *RI* para cada material (indicados nas Figuras B3, B4 e B5) e os valores das constantes de acoplamentos hiperfinos utilizados nas simulações do radical *RI* são fornecidos na Tabela B3, em que *A* é a constante de acoplamento hiperfino para os três prótons do hidrogênio do grupo  $CH_3$ , *B* é a constante para um próton do hidrogênio do grupo  $CH_2$  e *C* é a constante para o outro próton do mesmo grupo. A tabela B4 fornece as constantes de acoplamentos hiperfinos para a simulação do radical *RIII*, na qual *A* é a constante para os dois prótons dos hidrogênios de um dos grupos  $CH_2$  e *B* é a constante para os outros dois prótons do outro grupo  $CH_2$ . Como os prótons dos hidrogênios próximos ao elétron desemparelhado no radical *RIII* foram considerados como equivalentes, as constantes *A* são iguais as constantes *B*.

**Tabela B2** – Parâmetros espectroscópicos utilizados para as simulações dos radicais *RI* e *RIII* nas amostras da resina fotoativada, cimento fotoativado e cimento autoativado.

	<i>Fator</i>	<i>Forma de</i>	<i>(mT)</i>		$\varphi$
<b>Radical <i>RI</i></b>	$g = 2,0051$	$L / G = 1$	$l_x = l_y = l_z = 0,8$	10	50
<b><i>RIII</i></b>	$g = 2,0051$	$L / G = 1$	$l_x = l_y = l_z = 0,5$	10	50

Fonte: a própria autora.

**Tabela B3** – Constantes hiperfinas utilizadas para a simulação do radical *RI* e valores das constantes de proporcionalidade  $\alpha$  obtidas a partir das simulações.

<b>Componente</b>	<b>Resina Fotoativada</b>			<b>Cimento Fotoativado</b>			<b>Cimento Autoativado</b>		
	<i>A/g<math>\beta</math></i> (mT)	<i>B/g<math>\beta</math></i> (mT)	<i>C/g<math>\beta</math></i> (mT)	<i>A/g<math>\beta</math></i> (mT)	<i>B/g<math>\beta</math></i> (mT)	<i>C/g<math>\beta</math></i> (mT)	<i>A/g<math>\beta</math></i> (mT)	<i>B/g<math>\beta</math></i> (mT)	<i>C/g<math>\beta</math></i> (mT)
(x,x)	2,20	1,40	1,00	2,20	1,20	1,00	2,30	1,30	1,00
(x,y)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
(x,z)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
(y,y)	2,20	1,40	0,90	2,20	1,20	0,95	2,10	1,40	0,90
(y,z)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
(z,z)	2,20	1,70	0,90	2,20	2,15	0,95	2,10	1,80	0,90
<b>Constante de proporcionalidade</b>	$\alpha_{RF} = 3,1$			$\alpha_{CF} = 2,7$			$\alpha_{CA} = 3,2$		

Fonte: a própria autora.

**Tabela B4** – Constantes hiperfinas utilizadas para a simulação do radical *RIII*.

<b>Componente</b>	<b>Resina Fotoativada</b>		<b>Cimento Fotoativado</b>		<b>Cimento Autoativado</b>	
	<i>A/g<math>\beta</math></i> (mT)	<i>B/g<math>\beta</math></i> (mT)	<i>A/g<math>\beta</math></i> (mT)	<i>B/g<math>\beta</math></i> (mT)	<i>A/g<math>\beta</math></i> (mT)	<i>B/g<math>\beta</math></i> (mT)
(x,x)	2,25	2,25	2,24	2,24	2,28	2,28
(x,y)	0	0	0	0	0	0
(x,z)	0	0	0	0	0	0
(y,y)	2,25	2,25	2,24	2,24	2,28	2,28
(y,z)	0	0	0	0	0	0
(z,z)	2,25	2,25	2,24	2,24	2,28	2,28

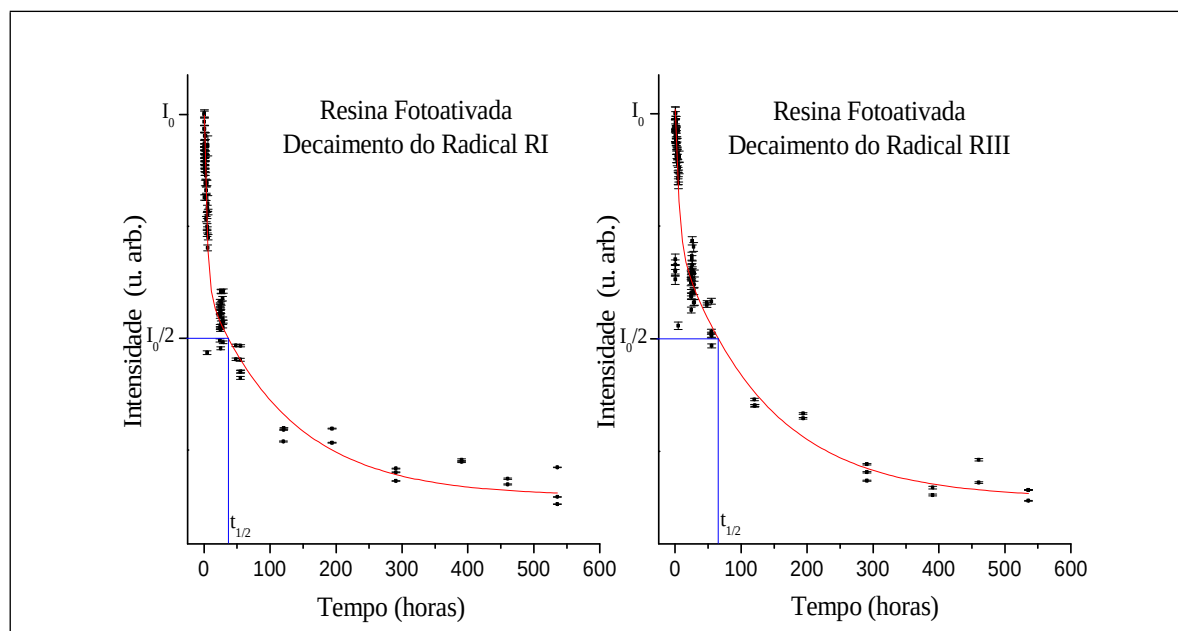
Fonte: a própria autora.

Em trabalhos anteriores foi utilizada a diminuição da intensidade da quarta linha para estimar o decaimento do radical *RI* (LEPRINCE ET AL., 2009, 2010). Contudo, os autores consideraram a diminuição na intensidade da linha central para estimar o decaimento do radical *RIII*. Porém, através das simulações, que permitiram separar as contribuições de cada radical no espectro dos compósitos, nota-se claramente que a linha central do espectro é a soma das linhas centrais de *RI* e *RIII*, de forma que a metodologia empregada nesta pesquisa se mostra mais adequada para estimar a diminuição de *RIII*.

Os gráficos de decaimento dos radicais *RI* e *RIII*, obtidos a partir do método proposto, são mostrados nas Figuras B6, B7 e B8. Os tempos de meia vida de cada radical, determinados a

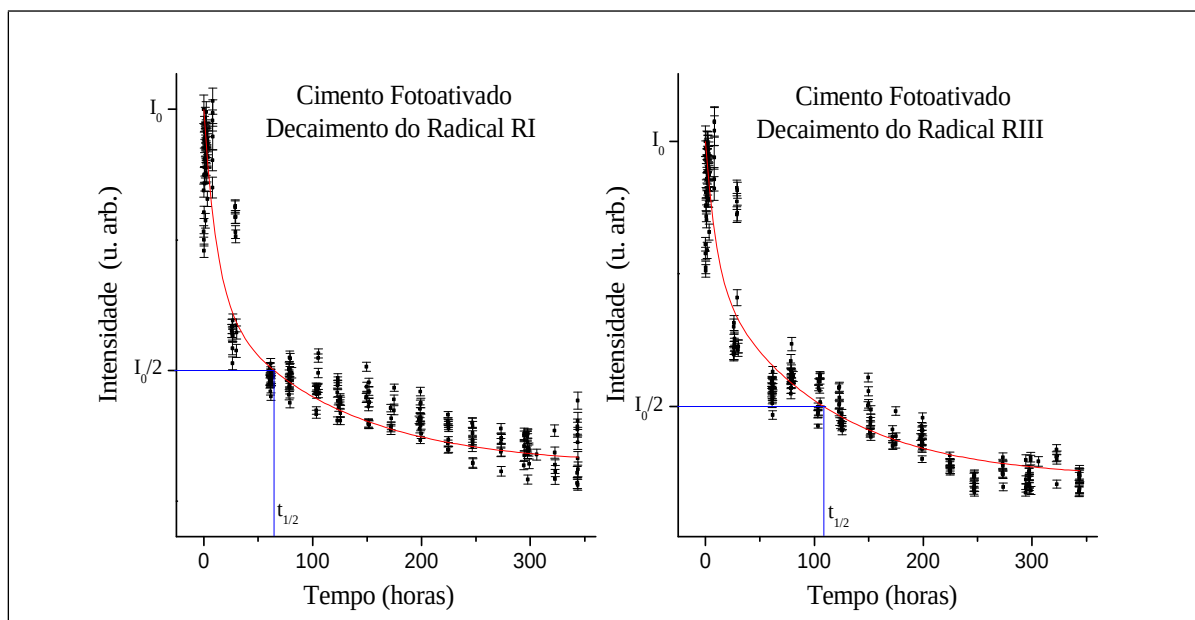
partir da função do ajuste, são indicados nos gráficos e seus valores são mostrados na Tabela B5. O erro foi estimado pela concordância da função do ajuste aos pontos experimentais.

**Figura B6** – Decaimento do radical *RI* (propagante) e decaimento do radical *RIII* (alílico) na resina fotoativada.



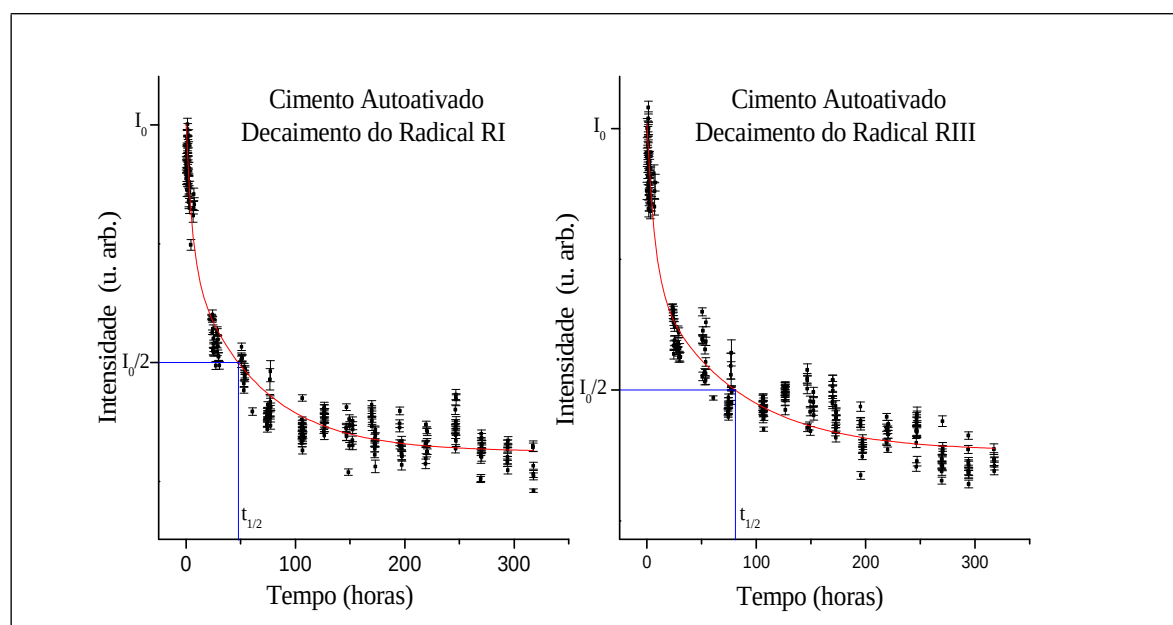
Fonte: a própria autora.

**Figura B7** – Decaimento do radical *RI* (propagante) e decaimento do radical *RIII* (alílico) no cimento fotoativado.



Fonte: a própria autora.

**Figura B8** – Decaimento do radical *RI* (propagante) e decaimento do radical *RIII* (alílico) no cimento autoativado.



Fonte: a própria autora.

**Tabela B5** – Tempos de meia vida dos radicais *RI* e *RIII*.

$t_{1/2}(RI)$ (h)	$t_{1/2}(RIII)$ (h)	$t_{1/2}(RIII) / t_{1/2}(RI)$
-------------------	---------------------	-------------------------------

<b>Resina Fotoativada</b>	36,0±1,8	65,5±3,3	1,8±0,2
<b>Cimento Fotoativado</b>	64,5±9,7	108,7±16,3	1,7±0,6
<b>Cimento Autoativado</b>	47,8±4,8	80,9±8,1	1,7±0,3

Fonte: a própria autora.

Percebe-se que nos três casos (resina fotoativada, cimento fotoativado e cimento autoativado) os tempos de meia vida encontrados são distintos para cada material. Quanto a isso pode-se deduzir que seus valores sejam dependentes de quantidade relativas a composição do material (intrínsecas), como o sistema iniciador e viscosidade, as quais influenciam na produção dos radicais e difusão dos radicais e macroradicaís em crescimento, e das condições extrínseca à polimerização, as quais também influenciam na produção dos radicais livres, como quantidade da amostra a ser polimerizada, temperatura ambiente no momento da polimerização e, no caso dos materiais fotoativados, ângulo de incidência da fonte irradiante sobre a amostra. Contudo, percebe-se que em todos os casos, o tempo de meia vida do radical propagante é menor que o tempo de meia vida do radical alílico. Em um estudo anterior (OTTAVIANI et al., 1992), os autores observaram que o sinal de EPR em resinas envelhecidas se distância do sinal obtido nos primeiros dias após a polimerização. Essa modificação pode ser explicada pelo fato do sinal ser originado por dois radicais distintos, com tempos de decaimento diferentes.

No caso da fotoativação, embora a canforoquinona sozinha possa iniciar a polimerização pela reação  $CQ + M \rightarrow CQH + M^{\cdot}$ , tem sido demonstrado que esta reação não é eficiente (FUJIMORI et al., 1992). A interação da canforoquinona com a amina terciária produz radicais transitórios através da reação  $CQ + A \rightarrow CQH^{\cdot} + A^{\cdot}$  (TRUFFIER-BOUTRY et al., 2003). Contudo, espera-se que os radicais  $CQH^{\cdot}$  não sejam eficientes na polimerização devido à transferência de energia da canforoquinona para amina (KWON et al., 2012). Enquanto o radical  $RI$  é produzido pela ligação direta do monômero com o radical amino,  $A^{\cdot} + M \rightarrow AM^{\cdot}$ ,  $RIII$  é proveniente da abstração de um hidrogênio do monômero pelo radical amino,  $A^{\cdot} + M \rightarrow AH + M^{\cdot}$  (TRUFFIER-BOUTRY et al., 2003). No caso da autoativação, a interação do BPO com a amina produz os radicais transitórios benzoiloxi  $BPO^{\cdot}$  e amino  $A^{\cdot}$  (SIDERIDOU; ACHILIAS; KARAVA, 2006). Os radicais propagantes



são provenientes da ligação direta dos radicais transitórios com o monômero, enquanto os radicais alílicos, assim como no caso da fotoativação, provêm da abstração de um hidrogênio do monômero pelos radicais transitórios (VICENTIN et al., 2016).

A Tabela B5 mostra a razão entre os tempos meia de vida de *RIII* e *RI*, que fornece o quanto um radical é mais reativo que o outro no composto polimerizado. Percebe-se, em todos os casos, que o radical alílico é aproximadamente duas vezes mais estável que o radical propagante. Segundo alguns autores, é esperado que este radical seja menos reativo devido à estabilização de ressonância alílica (CAREY, 2011) e porque ele é produto de uma reação de transferência (LEPRINCE et al., 2009). Os resultados demonstram ainda que a razão  $t_{1/2}(RIII)/t_{1/2}(RI)$  se manteve constante, indicando que a reatividade relativa dos radicais no material polimerizado não é influenciada pelo mecanismo de ativação (comparando a resina fotoativada e o cimento fotoativado) ou pela composição (comprando o cimento fotoativado e o cimento autoativado).

## CONCLUSÃO

Os resultados deste trabalho demonstram que o tempo de meia vida dos radicais alílicos se apresenta sempre maior que o tempo de meia vida dos radicais propagantes. Os resultados também forneceram que a razão entre os tempos de meia vida dos radicais alílicos e propagantes se mantém constante, indicando que esta razão não é influenciada pela composição do material ou pelo seu mecanismo de ativação. Assim, a metodologia proposta neste trabalho, além de fornecer um método adequado para verificar o decaimento dos radicais separadamente e estimar seus tempos de meia vida, permitiu e verificar a influência de fatores intrínsecos e extrínsecos na reatividade relativa dos mesmos.

## Referências

ANSETH, K. S.; ANDERSON, K. J.; BOWMAN, C. N. Radical concentrations, environments, and reactivities during crosslinking polymerizations. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 197, n. 3, p. 833–848, 1996.

BUNCE, N. J. Introduction to the interpretation of electron spin resonance spectra of organic radicals. **Journal of Chemical Education**, v. 64, n. 11, p. 907, 1987.

BURTSCHER, P. Stability of radicals in cured composite materials. **Dental Materials**, v. 9, n. 4, p. 218–221, 1993.

CAREY, F. A. Química Orgânica. 7 ed. Porto Alegre: AMGH, 2011.

FERRACANE, J. L. Resin composite - State of the art. **Dental Materials**, v. 27, n. 1, p. 29–38, 2011.

FONTES, A. da S.; VICENTIN, B. L. S.; VALEZI, D. F.; DA COSTA, M. F.; SANO, W.; DI MAURO, E. A Multifrequency (X-, Q-, and W-band) EPR and DFT Study of a Photopolymerizable Dental Resin. **Applied Magnetic Resonance**, v. 45, n. 7, p. 681–692, 2014.

FUJIMORI, Y.; KANEKO, T.; KAKU, T.; YOSHIOKA, N.; NISHIDE, H.; TSUCHIDA, E. Polymerization and photoinitiation behavior in the light-cured dental composite resins. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 3, n. 8, p. 437–441, 1992.

GERSON, F.; HUBER, W. *Electron Spin Resonance Spectroscopy of Organics Radicals*. 1. ed. Weinheim: WILEY-VCH, 2003.

IKEMURA, K.; ENDO, T. A review of the development of radical photopolymerization initiators used for designing light-curing dental adhesives and resin composites. **Dental Materials Journal**, v. 29, n. 5, p. 481–501, 2010.

JAKUBIAK, J.; ALLONAS, X.; FOUASSIER, J. P.; SIONKOWSKA, A.; ANDRZEJEWSKA, E.; LINDEN, L. Å.; RABEK, J. F. Camphorquinone-amines photoinitiating systems for the initiation of free radical polymerization. **Polymer**, v. 44, n. 18, p. 5219–5226, 2003.

KWON, T. Y.; BAGHERI, R.; KIM, Y. K.; KIM, K. H.; BURROW, M. F. Cure mechanisms in materials for use in esthetic dentistry. **Journal of investigative and clinical dentistry**, v. 3, n. 1, p. 3–16, 2012.

LEPRINCE, J. G.; LAMBLIN, G.; DEVAUX, J.; DEWAELE, M.; MESTDAGH, M.; PALIN, W. M.; GALLET, B.; LELOUP, G. Irradiation modes' impact on radical entrapment in photoactive resins. **Journal of Dental Research**, v. 89, n. 12, p. 1494–1498, 2010.

LEPRINCE, J. G.; PALIN, W. M.; HADIS, M. A.; DEVAUX, J.; LELOUP, G. Progress in dimethacrylate-based dental composite technology and curing efficiency. **Dental Materials**, v. 29, n. 2, p. 139–156, 2013.

LEPRINCE, J.; LAMBLIN, G.; TRUFFIER-BOUTRY, D.; DEMOUSTIER-CHAMPAGNE, S.; DEVAUX, J.; MESTDAGH, M.; LELOUP, G. Kinetic study of free radicals trapped in dental resins stored in different environments. **Acta Biomaterialia**, v. 5, n. 7, p. 2518–2524, 2009.

NIE, J.; ANDRZEJEWSKA, E.; RABEK, J. F.; LINDÉN, L. Å.; FOUASSIER, J. P.; PACZKOWSKI, J.; SCIGALSKI, F.; WRZYSZCZYNSKI, A. Effect of peroxides and hydroperoxides on the camphorquinone-initiated photopolymerization. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 200, n. 7, p. 1692–1701, 1999.

OTTAVIANI, M. F.; FIORINI, a; MASON, P. N.; CORVAJA, C. Electron spin resonance studies of dental composites: effects of irradiation time, decay over time, pulverization, and temperature variations. **Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials**, v. 8, n. 2, p. 118–124, 1992.

PEREIRA, S. G.; TELO, J. P.; NUNES, T. G. Towards a controlled photopolymerization of dental dimethacrylate monomers: EPR studies on effects of dilution, filler loading, storage and aging. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 19, n. 9, p. 3135–3144, 2008.

SIDERIDOU, I. D.; ACHILIAS, D. S. Elution study of unreacted Bis-GMA, TEGDMA, UDMA, and Bis-EMA from light-cured dental resins and resin composites using HPLC. **Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials**, v. 74, n. 1, p. 617–626, 2005.

SIDERIDOU, I. D.; ACHILIAS, D. S.; KARAVA, O. Reactivity of benzoyl peroxide/amine system as an initiator for the free radical polymerization of dental and orthopaedic dimethacrylate monomers: Effect of the amine and monomer chemical structure. **Macromolecules**, v. 39, n. 6, p. 2072–2080, 2006.

SIDERIDOU, I.; TSERKI, V.; PAPANASTASIOU, G. Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins. **Biomaterials**, v. 23, n. 8, p. 1819–1829, 2002.

TESHIMA, W.; NOMURA, Y.; TANAKA, N.; URABE, H.; OKAZAKI, M.; NAHARA, Y. ESR study of camphorquinone/amine photoinitiator systems using blue light-emitting diodes. **Biomaterials**, v. 24, n. 12, p. 2097–2103, 2003.

THOMÉ, T.; STEAGALL, W.; TACHIBANA, A.; BRAGA, S. R. M.; TURBINO, M. L. Influence of the Distance of the Curing Light Source and Composite Shade on Hardness of Two Composites. **Journal of Applied Oral Science**, v. 15, n. 6, p. 486–91, 2007.

TRUFFIER-BOUTRY, D.; GALLET, X. A.; DEMOUSTIER-CHAMPAGNE, S.; DEVAUX, J.; MESTDAGH, M.; CHAMPAGNE, B.; LELOUP, G. Identification of free radicals trapped in solid methacrylated resins. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 41, n. 11, p. 1691–1699, 2003.

VICENTIN, B. L. S.; NETTO, A. M.; BLÜMICH, B.; DI MAURO, E. Identification of Free Radicals Generated by Different Curing Modes in a Dental Resin Cement. **Applied Magnetic Resonance**, v. 47, n. 9, p. 1003–1014, 2016.

VICENTIN, B. L. S.; NETTO, A. M.; DALL'ANTONIA, L. H.; DI MAURO, E.; BLÜMICH, B. Real-time polymerization monitoring in a dual-cured resin cement by magnetic resonance. **Polymer Bulletin**, v. 74, n. 12, p. 5163–5179, 2017.

YOSHIDA, K.; GREENER, E. H. Effect of photoinitiator on degree of conversion of unfilled light-cured resin. **Journal of Dentistry**, v. 22, n. 5, p. 296–299, 1994.