



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE PIRACICABA**



**DIOGO DE AZEVEDO MIRANDA**

CIRURGIÃO-DENTISTA

**EFEITO DA DISTÂNCIA DE FOTOATIVAÇÃO E MEIOS DE  
IMERSÃO SOBRE A SORÇÃO E A SOLUBILIDADE DE UM  
COMPÓSITO NANOPARTICULADO**

Dissertação apresentada à Faculdade de Odontologia de Piracicaba, da Universidade Estadual de Campinas, para obtenção do Título de Mestre em Clínica Odontológica, área de concentração em Dentística.

**Orientador:** Prof. Dr. José Roberto Lovadino

PIRACICABA-SP

2011

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE PIRACICABA**  
Bibliotecária: Elis Regina Alves dos Santos – CRB-8ª / 8099

M672e	<p>Miranda, Diogo de Azevedo. Efeito da distância de fotoativação e meios de imersão sobre a sorção e a solubilidade de um compósito nanoparticulado / Diogo de Azevedo Miranda. -- Piracicaba, SP: [s.n.], 2011.</p> <p>Orientador: José Roberto Lovadino. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Odontologia de Piracicaba.</p> <p>1. Resinas compostas. 2. Propriedades físicas. 3. Fotopolimerização. 4. Anti-sépticos bucais. I. Lovadino, José Roberto. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Odontologia de Piracicaba. III. Título.</p> <p>(eras/fop)</p>
-------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Título em Inglês: Effect of light curing tip distance and immersion media on the sorption and solubility of a nanofilled composite

Palavras-chave em Inglês (Keywords): 1. Composite resins. 2. Physical properties. 3. Photopolymerization. 4. Mouthwashes

Área de Concentração: Dentística

Titulação: Mestre em Clínica Odontológica

Banca Examinadora: José Roberto Lovadino, Henrique Duque de Miranda Chaves Filho, Flávio Henrique Baggio Aguiar

Data da Defesa: 18-02-2011

Programa de Pós-Graduação em Clínica Odontológica



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
Faculdade de Odontologia de Piracicaba



A Comissão Julgadora dos trabalhos de Defesa de Dissertação de Mestrado, em sessão pública realizada em 18 de Fevereiro de 2011, considerou o candidato DIOGO DE AZEVEDO MIRANDA aprovado.

A handwritten signature in black ink, appearing to read "José Roberto Lovadino".

---

Prof. Dr. JOSÉ ROBERTO LOVADINO

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Henrique Duque de Miranda Chaves Filho".

---

Prof. Dr. HENRIQUE DUQUE DE MIRANDA CHAVES FILHO

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Flávio Henrique Baggio Aguiar".

---

Prof. Dr. FLÁVIO HENRIQUE BAGGIO AGUIAR

## DEDICATÓRIA

A **DEUS**, pelo dom da vida, inteligência e discernimento nos momentos mais difíceis desta caminhada. Sem que percebesse, trilhei caminhos melhores que os planejados. Obrigado pelas inúmeras oportunidades, por todas as pessoas que cruzaram minha vida e que encheram minha caminhada de alegria e entusiasmo.

Aos meus pais, **MAURÍCIO E MARIA HELENA**, sinônimos de amor incondicional. Doaram-se por inteiros e renunciaram aos seus sonhos, para que pudesse realizar o meu. Obrigado pela força, carinho, incentivo, respeito, superação e pelas orações constantes. Mesmo distantes geograficamente, vocês estavam sempre presentes em todos os momentos. Obrigado por terem convivido com a saudade, pelos esforços e pelo incentivo para que eu não desanimasse desse sonho. Iluminaram os caminhos obscuros com afeto e dedicação para que eu pudesse trilhar sem medo e cheio de esperança. Obrigado pela educação investida durante esses anos, pelos exemplos de honestidade, humildade e fortaleza. Sei que, mais feliz do que eu, estão vocês imensamente orgulhosos da conclusão deste curso de Mestrado! Acho que a melhor maneira de retribuir tudo que me vocês me proporcionaram é continuar a dedicar meu amor, minha admiração e meu respeito! Não bastaria dizer, que não tenho palavras para agradecer tudo isso. Mas é o que me acontece agora, quando procuro arduamente uma forma verbal de exprimir uma emoção ímpar. Uma emoção que jamais seria traduzida por palavras. Amo vocês! Eternamente grato por tudo...

Aos meus irmãos, **BRUNO E DAVID**, que estiveram distantes, mas estavam sempre torcendo pelo meu sucesso. Obrigado pelo carinho, cuidado, afeto e pela alegria que sempre me confortavam!

Às tias corujas, Lalá e Lilia, por todo zelo, carinho, preocupação e pela torcida que sempre me impulsionavam.

Aos meus familiares que estavam sempre interessados no meu crescimento e vibraram com cada vitória!

## AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

*“A base do sucesso em qualquer atividade está em primeiro em se ter uma oportunidade, que geralmente aparece não porque você cria o momento, mas porque alguém chega e abre uma porta.”*

*Ayrton Senna da Silva*

Ao meu orientador, Prof. Dr. **JOSÉ ROBERTO LOVADINO**, que me escolheu pra ser seu orientado. Dentro de mim, aqui e para sempre, vai um reflexo seu, que ganhará vida nas mais diversas situações que estão por vir. Guardarei sempre as lembranças de suas lições, suas atitudes e dos seus questionamentos. Nunca me esquecerei do seu exemplo discreto, da postura ética e doação ao ensino. Você soube confiar em mim quando ainda não sabia meu verdadeiro valor e se orgulhou do meu crescimento. Foi, grandiosamente, sábio quando absorveu minha insegurança e a transformou em estímulo. Não foi somente orientador, mas também amigo, cujas ações, tenho certeza, ficarão guardadas eternamente na minha lembrança. Por tudo que me auxiliou a descobrir e, com a crença de que pouco de esforço e dedicação alunos são transformados em grandes profissionais... Muito Obrigado!

Ao Prof. Dr. **FLÁVIO HENRIQUE BAGGIO AGUIAR** por sua descontração, dedicação, cobranças, incentivos, conselhos, disponibilidade, por suas análises estatísticas e por sempre estar presente quando mais precisei. Obrigado pela valiosa colaboração na minha formação científica. Seu exemplo de caráter e profissionalismo vão ser sempre guias

em minha vida profissional. Saber que posso contar com sua colaboração me dá muito mais tranquilidade e disposição para enfrentar os desafios da vida acadêmica. Obrigado, por tudo!

**À FACULDADE DE ODONTOLOGIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA**, por ter me dado a oportunidade de concretizar o que até então era meu maior sonho – a graduação. Durante todas as experiências que pude participar dentro da FO/UFJF descobri que além da possibilidade de ajudar quem realmente necessitava de cuidados, eu tinha o dom de ensinar às pessoas a arte da Odontologia. E foi, através desse incentivo, disponibilidade, oportunidades e financiamento da direção da FO/UFJF que parte deste sonho se concretiza hoje. Obrigado a todos os professores, funcionários e amigos da FO/UFJF pelo prazeroso convívio, pela receptividade e credibilidade durante todos os momentos.

Ao Magnífico Reitor da Universidade Federal de Juiz de Fora, Prof. Dr. **HENRIQUE DUQUE DE MIRANDA CHAVES FILHO**, ex-diretor da FO/UFJF, pelo belo trabalho realizado na Faculdade de Odontologia e em toda UFJF, em busca de uma instituição mais moderna e humanizada. A credibilidade, competência e transparência da sua administração são exemplos de doação ao ensino. Obrigado por toda amizade, carinho, receptividade e por estar sempre disponível e acessível.

*"Quero um dia, dizer às pessoas que nada foi em vão...Que o amor existe, que vale a pena se doar às amizades e às pessoas, que a vida é bela sim e que eu sempre dei o melhor de mim...e que valeu a pena!"*

*Mario Quintana*

Aos meus amigos de Juiz de Fora, que jamais saíram dos meus pensamentos e, que em momento algum quero viver sem poder reencontrá-los. Não tenho palavras pra poder agradecer o **INCENTIVO** e a **FORÇA** que me deram para não desistir desta etapa... Vocês acreditaram na minha capacidade e sempre estavam preocupados com minha caminhada. Cada momento, cada retorno a Juiz de Fora, foi essencial rever e estar com cada um de vocês. Não esperava que fosse sentir tanta falta da nossa convivência. Sei que a vida segue o seu rumo... e o nosso destino é, sempre que possível, estarmos por perto. Amizade pura e verdadeira... Amo vocês pela simplicidade, pelos sorrisos, pela convivência, pelo respeito, pela felicidade e tranquilidade que sinto quando estou perto de cada um de vocês. Eternamente presentes na minha vida: **BIA, PRISCILA, FERNANDA, WILTON, ELIAS, MARIA JÚLIA, TATIANA, LÍVIA, GERUSA, FLÁVIA, RODRIGO, CRISTINA, DEISE, THAÍS, MAÍRA, THIAGO.**

*"Há pessoas que nos falam e nem as escutamos; há pessoas que nos ferem e nem cicatrizes deixam. Mas há pessoas que, simplesmente, aparecem em nossas vidas e marcam para sempre."*

*Cecília Meireles*

Aos amigos que conquistei em Piracicaba, que encheram meus dias de alegria e entusiasmo. Não há nada que eu possa fazer pra retribuir o acolhimento e a convivência que me proporcionaram!

Ao Kdú por ter me acolhido, sem mesmo me conhecer, e ter se tornado mais que um amigo... Um verdadeiro irmão e companheiro. Obrigado pela amizade, respeito, pela paciência e pela cumplicidade!

Ao Igor, por ter me aceitado como novo morador e ter se tornado um amigo. Como é bom poder conviver com pessoas tão honestas, simples e de coração bondoso como você. Obrigado pela amizade! Levarei sempre comigo sua determinação e responsabilidade.

A Lucinha, por ser a responsável por todo meu convívio em Piracicaba. Obrigado pela amizade, diversão, preocupação e carinho que sempre me confortavam! Sei que posso contar com você sempre!

A Natália, por estar sempre presente e por alegrar meus dias com suas histórias.

A Giu, que me fez acreditar que ainda existem pessoas boas neste mundo. Obrigado pelo seu sorriso, pelo seu carinho, amizade, companheirismo e por suas loucuras! Vai ser muito difícil a vida em Piracicaba sem você... E não há distância nenhuma que diminua nossa cumplicidade!

A Cintia, por ter me adotado como filho. Obrigado pela preocupação, conselhos, respeito, amizade e pelos exemplos de gratidão e paciência! Obrigado pela disponibilidade em ouvir meus problemas e me dar forças para poder enfrentá-los.

À Marina, por todo seu cuidado. Obrigado pelos abraços e sorrisos calorosos que me confortavam sempre. Obrigado pelas palavras de carinho e determinação e por me fazer entender que a vida é pra ser vivida com alegria!

Ao Anderson, por estar sempre disposto a ajudar e por ter se tornado exemplo de pessoa calma, honesta e competente.

Ao Eduardo por estar sempre disponível em ajudar e pela colaboração em vários projetos.

## AGRADECIMENTOS

À Faculdade de Odontologia de Piracicaba da Universidade de Campinas, na pessoa de seu diretor, Prof. Dr. Jacks Jorge Júnior.

À Coordenadora Geral da Pós-Graduação da FOP/UNICAMP, Prof. Dra. Renata Cunha Matheus Rodrigues Garcia.

Ao Coordenador do curso de Pós-Graduação em Clínica Odontológica da FOP/UNICAMP, Prof. Dr. Márcio de Moraes.

A secretária da Coordenadoria de Pós-Graduação da FOP/UNICAMP, Érica Alessandra Pinho Sinhoreti, por toda atenção dispensada.

A bibliotecária da FOP/UNICAMP, Elis Regina Alves dos Santos, pela disponibilidade e atenção na confecção da ficha catalográfica e revisão deste trabalho.

A Prof. Dra. Débora Alves Nunes Leite Lima, pela amizade, conselhos, ensinamentos e participação em todas as etapas do mestrado.

A Prof. Dra. Gláucia Maria Bovi Ambrosano, por estar sempre disponível em ajudar nas análises estatísticas.

Aos professores da Área de Dentística, Prof. Dr. José Roberto Lovadino, Prof. Dr. Flávio Henrique Baggio Aguiar, Prof. Dra. Gisele Maria Marchi, Prof. Dr. Luis Roberto Marcondes Martins, Prof. Dr. Luis Alexandre Maffei Paulillo, Prof. Dr. Marcelo Giannini e Prof. Dra. Débora Alves Nunes Leite Lima, por todo conhecimento transmitido.

Ao Prof. Dr. Mario Alexandre Coelho Sinhoretí, Prof. Dra. Priscila Christiane Suzy Liporoni e Prof. Dra. Débora Alves Nunes Leite Lima pelas contribuições e considerações durante o exame de qualificação.

Aos amigos de mestrado - Boniek, Carlos Eduardo, Giovana, Eduardo, Mayra, Paulo, Robson, Lúcia, Larissa, Natália, Lívia, Milena, Maria Beatriz e Priscila, pelo incentivo, companheirismo, amizade e bom convívio.

Aos demais amigos de Pós-Graduação – Adriano, Anderson, Marina, Thaianne, Cíntia, Bruno, Gisele, Maria e Giulliana, por toda ajuda e diversão proporcionada durante esta etapa.

Aos funcionários da Área de Dentística, Sr. Pedro Justino e Mônica Barnabé, sempre dispostos a me ajudar e atender meus pedidos. Obrigado pela amizade, confiança, carinho, respeito e paciência. Sei que posso contar com vocês em todos os momentos!

Aos amigos Bruno Sotto-Maior, Milene Oliveira e Janice Simpson, amigos juízes, por toda atenção e amizade.

Ao Professor do Departamento de Farmacologia da FOP/UNICAMP Prof. Dr. Francisco Carlos Groppo e ao doutorando Paulo César Venâncio pela disponibilidade, paciência e atenção durante a realização do teste de titulação.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pela concessão de Bolsa durante o mestrado, sem a qual seria impossível a permanência em Piracicaba.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

*“Bom mesmo é ir à luta com determinação, abraçar a vida e viver com paixão, perder com classe e vencer com ousadia... Pois o triunfo pertence a quem se atreve... E a vida é muito para ser insignificante.”*

*Charles Chaplin*

O presente trabalho é apresentado no formato alternativo de dissertação de acordo com as normas estabelecidas pela deliberação 002/06 da Comissão Central de Pós-Graduação da Universidade Estadual de Campinas. O artigo referente ao Capítulo único será submetido ao Periódico *American Journal of Dentistry*

## RESUMO

O objetivo neste estudo foi avaliar o efeito de três distâncias de fotoativação (0mm, 3mm e 6mm) e quatro meios de imersão (saliva artificial, Plax FreshMint, Plax Sem álcool e Plax Whitening) sobre a sorção e solubilidade de um compósito nanoparticulado. Os espécimes foram confeccionados em uma matriz de teflon de 6mm de diâmetro por 1mm de profundidade, e o compósito Filtek™ Z350 (3M ESPE) foi inserido em incremento único e fotoativado por 20 segundos. Para controlar as distâncias de fotoativação, foi utilizado um dispositivo acoplado a um paquímetro digital. Inicialmente foram confeccionadas 15 amostras (n=5) e, em seguida, realizado o teste de Grau de Conversão (GC%). O GC% dos espécimes foi mensurado antes e após fotoativação, através do espectrômetro de raios infravermelhos transformado de Fourier (FTIR). O GC% foi calculado através da razão entre os espectros não-polimerizados e polimerizados do compósito. Para os testes de sorção e solubilidade foram confeccionados 60 espécimes (n=5), de acordo com as variáveis distâncias de fotoativação e meios de imersão. As amostras foram armazenadas em um dissecador com sílica em gel até a obtenção de uma massa inicial estável ( $m_1$ ). Após estabilização da massa inicial, o diâmetro e a espessura foram aferidos em quatro pontos equidistantes utilizando um paquímetro digital e, em seguida, calculado o volume individual (V) de cada amostra. Em seguida, as amostras foram imersas duas vezes ao dia, durante dois minutos nos enxaguatórios por 30 dias. Durante o intervalo de 12 horas, as amostras permaneciam imersas em saliva artificial. Por fim, as amostras foram retiradas das soluções, pesadas ( $m_2$ ) e, em seguida, colocadas no dessecador até a obtenção de uma massa final estável ( $m_3$ ). A sorção (Sp) e solubilidade (SI) foram calculadas através das seguintes fórmulas:  $SI = m_1 - m_3 / V$  e  $Sp = m_2 - m_3 / V$ . Os dados de GC% foram analisados por meio de análise de variância (ANOVA) em esquema de parcelas subdivididas e as comparações múltiplas foram feitas pelo teste de Tukey, considerando o nível de significância de 5%. Os resultados mostraram que independente da distância de fotoativação, a superfície base teve os menores valores de GC% e, que somente quando fotoativado a 6mm de distância, os valores de GC% foram estatisticamente inferiores quando comparados as demais distâncias. Para sorção, os dados foram analisados por ANOVA two way e teste de Tukey, considerando o nível de significância de 5%. Quando fotoativado a 3mm de distância, o

Plax Whitening diferiu dos demais enxaguatórios. Durante a fotoativação a 6mm de distância, observou-se diferença estatística em relação as demais distâncias, entretanto não ocorreu diferença estatística entre os enxaguatórios. Os dados de solubilidade foram analisados pelos testes não paramétricos de Kruskal Wallis e Dunn, com nível de significância de 5%. Para todas as distâncias e soluções, os valores foram negativos. Pode-se concluir que o GC% e a sorção do compósito foram influenciados quando fotoativados a 6mm, entretanto, não houve diferença estatística entre os enxaguatórios. Quanto a solubilidade, os valores negativos sugerem que o fenômeno foi mascarado pela sorção.

**PALAVRAS-CHAVE:** compósito, fotoativação, sorção, solubilidade, enxaguatórios

## ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate the effects of three curing tip distances (0mm, 3mm and 6mm) and four immersion media (artificial saliva, Plax FreshMint, Plax Alcohol-Free and Plax Whitening) on the sorption and solubility of nanofilled composite. The specimens were prepared in a Teflon matrix of 6mm Ø and 1mm height, and Filtek™ Z350 (3M ESPE) was inserted in one increment and light cured for 20 seconds. To control the curing tip distances, we used a device coupled to a digital caliper. Initially 15 samples were prepared (n = 5) and then performed the test degree of conversion (DC%). The DC% of the specimens was measured before and after curing, by ray spectrometer, Fourier transform infrared (FTIR). The GC% was calculated as the ratio of the spectra non-polymerized and polymerized composite. For the sorption and solubility tests were prepared 60 specimens (n = 5), according to the variable distances polymerization and immersion media. The samples were stored in a desiccator with silica gel to obtain a stable initial mass (m1). After stabilization of the initial mass, diameter and thickness were measured at four equidistant points by using a digital caliper and then calculated the individual volume (V) of each sample. Then the samples were immersed twice a day for two minutes in mouthrinses for 30 days. During the 12 hours, the samples were immersed in artificial saliva. Finally, samples were taken from the solutions, weighed (m2) and then placed in a desiccator until obtaining a stable final mass (m3). Sorption (Sp) and solubility (SI) were calculated by the following formula:  $SI = m1 - m3 / V$  and  $Sp = m3 - m2 / V$ . Data from GC% were analyzed by analysis of variance (ANOVA) in split plots and multiple comparisons were made by Tukey test, considering the significance level of 5%. The results showed that regardless of the distance of curing, the bottom surface has the lowest GC%, and that cured only when the distance of 6mm, GC% values were significantly lower when compared with the other distances. For sorption, the data were analyzed by two-way ANOVA and Tukey test, considering the significance level of 5%. When photoactivated to 3mm away, Plax Whitening differed from the others mouthrinses. During polymerization the 6mm away, there was statistical difference from the other distances, but no statistical difference between the mouthrinses. The solubility data were analyzed by nonparametric Kruskal Wallis and Dunn, with a significance level of 5%. For all distances and solutions, the values were negative. It can be concluded that the

GC% and sorption properties were influenced when photoactivated to 6mm, however, there was no statistical difference between rinses. As the solubility negative values suggest that the phenomenon was masked by sorption.

**KEYWORDS:** dental composite, photoactivation, sorption, solubility, mouthrinses

## SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL .....	1
CAPÍTULO ÚNICO .....	7
<i>Effect of light curing tip distance and different mouthrinses on the sorption and solubility of a nanofilled composite</i>	
CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	25
REFERÊNCIAS.....	32
APÊNDICE.....	38

# INTRODUÇÃO GERAL

Os compósitos dentais representam um importante passo no desenvolvimento de materiais odontológicos dos últimos anos, constituindo-se materiais de aplicação versátil (Thomé et al., 2007), podendo ser indicados tanto para dentes anteriores e posteriores (Mitra et al., 2003), principalmente pelas excelentes propriedades mecânicas, qualidade estética e capacidade de adesão as estruturas dentárias (Toledano et al., 2003).

Basicamente, os compósitos a base de metacrilato são constituídos por uma matriz orgânica, carga inorgânica e por um agente silano de ligação, que une a partícula e a matriz (Polydorou et al., 2007). A matriz orgânica contém um ou mais monômeros de base, como o Bis-GMA (bisfenol A Glicidilmetacrilato) e/ou UDMA (uretano dimetacrilato), diluente co-monômero e vários aditivos, como fotoiniciadores, co-iniciadores, inibidores de polimerização e fotoestabilizadores (Gonçalves et al., 2007, Polydorou et al., 2007). As partículas de carga fazem parte da matriz polimérica e são importantes na determinação do desempenho mecânico, na viscosidade e no grau de conversão do compósito (Lopes et al., 2009).

Convencionalmente, os compósitos odontológicos são classificados de acordo com o tamanho das partículas de carga, em híbridos, microhíbridos e microparticulados. Através da manipulação precisa da arquitetura de partículas em escala nanométrica, surgiram os compósitos nanoparticulados, os quais têm sido indicados em diversas situações clínicas. Essa nova classe de materiais contém um sistema de partículas de carga que combina nanopartículas de sílica de tamanho primário de 20 a 75nm com nanopartículas de zircônia de 0,6 a 1,4 $\mu$ m em diâmetro (Almeida et al., 2010). Particularmente, a composição inorgânica dos compósitos nanoparticulados confere um polimento durador, adequadas propriedades de manipulação e excelentes características ópticas; entretanto, as propriedades mecânicas ainda são consideradas similares aos dos compósitos microhíbridos (Mitra et al., 2003).

Por ser um material polimérico, o sucesso clínico das restaurações adesivas está intimamente relacionado ao seu grau de conversão (Gonçalves et al., 2008; Lopes et al., 2009). Rotineiramente, a verificação do grau de conversão é a maneira mais comum de se avaliar a qualidade da polimerização. Contudo, o grau de conversão não fornece uma caracterização completa da rede polimérica formada, já que polímeros com mesmo nível de conversão de monômeros podem apresentar diferentes densidades de ligações cruzadas, devido a diferenças na linearidade das cadeias (Asmussen & Peutzfeldt, 2001).

Por isso, a efetividade de polimerização também pode ser observada avaliando-se as propriedades físico-mecânicas do compósito polimerizado (de Araújo et al., 2008; Lindberg et al., 2005; Moore et al., 2008), as quais refletem em bom desempenho clínico e longevidade das restaurações mediante os desafios oferecidos pelo ambiente bucal (Lopes et al., 2009).

Nesse contexto, a qualidade de polimerização torna-se dependente, não só dos fatores relacionados as fonte de luz, como também de fatores relacionados as características dos materiais (Yearn, 1985). Os fatores relacionados aos compósitos incluem a cor do compósito (de Araújo et al., 2008; Aguiar et al., 2005a), opacidade, translucência, carga (Berger et al., 2009), tamanho e distribuição das partículas inorgânicas (Schulze et al., 2003; Hubbezoglu et al., 2007; Thomé et al., 2007; Berger et al., 2009), enquanto os fatores relacionados a fonte de luz incluem a densidade de energia, o tipo e o espectro da luz. Além disso, fatores externos como o tempo de irradiação (Lindberg et al., 2005; de Araújo et al., 2008) e distância existente entre a ponta do aparelho e a superfície do compósito (Abate et al., 2001; Aguiar et al., 2005a; Vanderwalle et al., 2008; Asmussen, Peutzfeldt, 2003; Lindberg et al., 2005; Corciolani et al., 2008; Moon et al., 2004; Thomé et al., 2007; Rode et al., 2007; Aravamudhan et al., 2006; Price et al., 2004) podem alterar o grau de polimerização e o comportamento do compósito.

Há um consenso na literatura que muitos fatores podem afetar a quantidade de energia luminosa recebida no topo e na base da restauração de compósito (Aguiar et al., 2005a). Dentre esses fatores, a distância entre a ponta da fonte de luz e a superfície do compósito tem mostrado interferir diretamente na intensidade de luz que alcança a

superfície do material (Rode et al., 2007), podendo ocorrer uma polimerização não uniforme do topo em direção a base da restauração (Aguiar et al., 2008).

Conseqüentemente, à medida que se distancia da superfície irradiada, a polimerização dos compósitos torna-se menos efetiva (Felix & Price 2003, Thomé et al., 2007), pois as partículas de carga e matriz resinosa tem a capacidade de absorver ou dispersar a luz (Hubbezoglu et al., 2007). Como resultado deste processo de atenuação de energia, há menor quantidade de excitação de moléculas de canforoquinona, propiciando inadequada reação de polimerização e, menor grau de conversão do compósito (Lindberg et al., 2005). Assim, a superfície topo depende menos da intensidade de luz que a base (Aguiar et al., 2005a), pois a energia que alcança a superfície irradiada parece ser suficiente para que ocorra uma adequada polimerização do compósito (Aguiar et al., 2008).

Idealmente, a ponta do aparelho fotoativador deve ser posicionada o mais próximo possível da superfície do material (Correr-Sobrinho et al., 2000; Thomé et al., 2007; Aguiar et al., 2005a), no entanto isto é difícil de ser controlado clinicamente devido a alguns fatores que não permitem que a ponta do aparelho se aproxime da resina composta durante a fotoativação, como a ponta de cúspides, posição do dente na arcada (Aguiar et al., 2005a) e, principalmente, restaurações proximais de preparos Classe II (Rode et al., 2007; Thomé et al., 2007). Tem sido mostrado que a distância da ponta de cúspide até a parede gengival nesses tipos de preparos pode exceder 7mm, dependendo do dente (Price et al., 2000) e, em tais situações, o material pode encontrar-se inadequadamente polimerizado devido a distância existente entre a ponta da fonte de luz e o primeiro incremento de resina composta (Aguiar et al., 2005a; Aguiar et al., 2008).

Sendo assim, o grau de conversão depende, entre outros fatores, da distância existente entre a superfície do compósito e a ponta da fonte de luz; ademais, o grau de conversão tem mostrado interferir diretamente no desempenho clínico e nas propriedades físicas do compósito (Palin et al., 2003).

A irradiação do compósito com reduzida intensidade de luz e, conseqüentemente, a inadequada polimerização do compósito pode causar o aumento da sorção de água e da

solubilidade (Aravamudhan et al., 2006; Ciccone-Nogueira et al., 2007), uma vez que a rede polimérica pode encontrar-se com menor densidade de ligações cruzadas (da Silva et al., 2008). Entretanto, polímeros com alta densidade de ligações cruzadas são mais resistentes as reações degradativas, devido ao menor espaço e nos caminhos disponíveis para que as moléculas do solvente se difundam no interior da estrutura da rede polimérica (Ferracane, 2006; Bagheri et al., 2005).

Conceitualmente, quando um compósito é imerso em um solvente, dois processos ocorrem: inicialmente, é a sorção de solvente que acarreta em intumescimento e ganho de massa (Sideridou et al., 2003); posteriormente, ocorre lixiviação de componentes não reagidos, podendo ocorrer perda de massa, volume e redução das propriedades mecânicas (Sideridou et al., 2008; Ferracane, 2006).

O solvente exerce um mecanismo de plastificação, difundindo-se no interior da rede polimérica, ocasionando a separação das cadeias poliméricas e criando uma expansão nesta rede (Ferracane, 2006; Sideridou & Archilias, 2005). Entretanto, já que durante a reação de polimerização ocorre a formação de uma rede polimérica com microespaços e volume livre entre as cadeias, parte do solvente é acomodada sem alteração de volume do material (Ferracane, 2006). Seguidamente, a medida que forças de atração entre as cadeias poliméricas são excedidas, poderá ocorrer dilatação da matriz, aumento do volume da rede e, conseqüentemente, amolecimento da matriz resinosa (Toledano et al., 2003). Assim, pode-se considerar que o mecanismo de sorção é auto-limitante, ou seja, a medida que o volume livre entre as cadeias se torna saturado pelo solvente, o fenômeno tende a diminuir (Malacarne et al., 2006; Ferracane, 2006; Örtengren et al., 2001).

A sorção de solventes também é acompanhada pela perda de componentes, o que causa redução de volume (Ferracane, 2006, Sideridou et al., 2003). Quando o material é imerso em água, alguns dos componentes, como monômeros não reagidos (Toledano et al., 2003) são liberados, resultando na perda de massa, caracterizando o fenômeno de solubilidade. Mas, além da liberação de monômeros não reagidos, pode ocorrer a dissolução de partículas de carga (Toledano et al., 2003). Provavelmente, o solvente absorvido pela matriz acumula-se, ao longo do tempo, na interface carga-matriz, levando

a perda de união entre ambas ou até mesmo na degradação hidrolítica das partículas de carga (Bagheri et al., 2005).

Nesse sentido, a resistência do material aos desafios do ambiente bucal é essencial para a longevidade das restaurações adesivas. E, a taxa de sorção e solubilidade desses materiais podem ser influenciadas pela composição individual de cada material (Janda et al., 2007), característica hidrofílica da matriz (Sideridou et al., 2003), pelo grau de conversão (Sideridou et al., 2003) e pelo tipo de solvente (Almeida et al., 2010; Lopes et al., 2009). Além disso, estudos relatam que a sorção e a solubilidade são dependentes do tempo de imersão (Lopes et al., 2009) e do pH da solução (Örtengren et al., 2001, Almeida et al., 2010).

De acordo com a norma 4049/2000 da ISO, para que os compósitos sejam indicados como materiais restauradores devem apresentar sorção de água menor que 40  $\mu\text{g}/\text{mm}^3$  e solubilidade menor que 7,5  $\mu\text{g}/\text{mm}^3$  num período de 7 dias de armazenamento. Além da água, outros solventes podem resultar em efeitos deletérios nas matrizes dos compósitos (Okada et al., 2001; Gurdal et al., 2002), uma vez que constituem fontes intermitentes ou contínuas de degradação química (Lopes et al., 2009; Aguiar et al., 2005b). Embora estudos demonstrem comportamento similar quando um compósito é imerso em água ou saliva artificial (Ilie, Hickel 2009), a literatura ainda é escassa em estudos que avaliam o efeito da saliva artificial (da Silva et al., 2008) e enxaguatórios bucais (Almeida et al., 2010) na matriz resinosa, principalmente utilizando ciclos alternados de imersão.

Os enxaguatórios bucais são amplamente utilizados para prevenir e controlar cárie e doença periodontal (Gurdal et al., 2002) e, na maioria das vezes, são vendidos até mesmo sem prescrição odontológica. A formulação destes enxaguatórios contém água, agentes antimicrobianos, sais, conservantes e álcool em diferentes concentrações (Cavalcanti et al., 2005). Porém os efeitos desses componentes na matriz polimérica das resinas compostas ainda é alvo de bastante discussão (Almeida et al., 2010).

Particularmente, o álcool causa amolecimento da superfície do compósito (Aguiar et al., 2007, Malacarne et al., 2006; Benetti et al., 2009, Lopes et al., 2009; Aguiar et al., 2005b) por meio da remoção de monômeros da estrutura de polímero formada, além de

oligômeros e polímeros lineares (Asmussen, Peutzfeldt, 2001), ou então provoca uma abertura da estrutura do polímero, levando a diminuição da dureza a aumentando o desgaste do material (Aguiar et al., 2005b; Benetti et al., 2009).

Além do álcool como substância constituinte da maioria dos enxaguatórios (Gurdal et al., 2002), tem surgido no mercado produtos contendo peróxido de hidrogênio em baixa concentração (1,5%). Quanto aos efeitos do peróxido de hidrogênio na matriz dos compósitos, sabe-se que soluções ácidas podem provocar alterações na composição orgânica e inorgânica dos materiais resinosos (De Alexandre et al., 2006) . Especula-se que o alto poder oxidativo do peróxido de hidrogênio em contato com moléculas orgânicas, poderia ser capaz de provocar danos as ligações poliméricas, tornando o compósito mais susceptível ao amolecimento e a degradação (Turker et al., 2002; Lima et al., 2008). Além disso, alterações na fase inorgânica podem levar a diminuição das propriedades físicas do material (Lima et al, 2008). Porém, esses efeitos foram descritos somente quando utilizado o peróxido de hidrogênio em concentrações elevadas (Lima et al., 2008; De Alexandre et al., 2006).

Sendo assim, o objetivo neste estudo “*in vitro*” foi avaliar o efeito da distância entre a ponta do aparelho fotoativador e superfície de um compósito nanoparticulado sobre o grau de conversão, a sorção e a solubilidade, após imersão em diferentes enxaguatórios bucais.

# CAPITULO ÚNICO

## EFFECT OF LIGHT CURING TIP DISTANCE AND DIFFERENTS MOUTHRINSES ON THE SORPTION AND SOLUBILITY OF A NANOFILLED COMPOSITE

### ABSTRACT

The purpose of this study in vitro was evaluate the sorption ( $S_p$ ) and solubility ( $S_l$ ) of a nanofilled composite (Filtek™ Z350) cured in three curing tip distances (0mm, 3mm and 6mm) with LED. DC was measured and after that they were stored in four different immersion media (artificial saliva, Plax FeshMint, Plax Alcohol-Free and Plax Whitening) and submitted to sorption and solubility methodology, based on the ISO 4049 standard and five repetitions ( $n=5$ ) were made for each group. Specimens (6mm in diameter and 1mm thick) were prepared and initially the degree of conversion (DC%) of discs was obtained by using an FTIR spectrometer. After, the specimens were placed in a desiccator at 37°C and to be weighed until a constant mass ( $m_1$ ) was obtained. The discs were immersed separately into the 4 media for 30 days. Twice a day, the samples were immersed in 2 ml of three mouthrinses: Plax FreshMint, Plax Acohol-Free and Plax Whitening. A control group was maintained in artificial saliva. After the period the discs was reweighed ( $m_2$ ). The reconditioning in the desiccator was done until a constant mass ( $m_3$ ) was obtained. The dates of DC% was analyzed by analysis of variance (ANOVA) in split plots and the results showed statistical diference when photoactivated to 6mm from the tip of the curing unit. The sorption data were submitted to two-way ANOVA and Tukey's Test at a 5% level of significance and was observed that statistical difference ( $p<0,05$ ) was only cured when the distance of 6mm, but there was no difference in sorption between mouthrinses. The solubility date were analyzed by Kruskal-Wallis's Test ( $p=0,05$ ) and Dunn's Test, since a non-normal date distribution was observed. The values were negative, which means that there was mass gain. It may be concluded that the curing tip distance affect the degree of conversion and sorption only when cured to 6mm, however not influenced by the type of mouthrinse. The solubility test demonstrated negative data, masking the real solubility.

**KEY WORDS:** Composite; Solubility; Sorption

## **INTRODUCTION**

The nanofilled composites consist of a polymeric matrix of dimethacrylate monomers, such as bis-GMA, UDMA, and TEGDMA, inorganic filler particles and coupling agent<sup>1,2</sup>. However, the nanofilled composite that has a filler particle system that combines silica nanofillers with a primary particle size of 20 or 75 nm and zirconia-silica nanoclusters, 0.6-1.4  $\mu\text{m}$  in diameter<sup>3</sup>.

In order to obtain optimal physical properties and clinical performance in composite restorations, it is necessary for a dental composite to have the most possible quantity of its monomer converted to polymer during the polymerization reaction<sup>4,5</sup>. However, there are many factors that affect the amount of light energy received at the top and bottom surfaces of a resin composite restoration, resulting in ineffective polymerization, such as the design and size of the light guide, distance of the light guide tip from the dental composite, power density, exposure duration, shade<sup>4</sup> and opacity of the dental composite, increment thickness and material composition<sup>6-8</sup>.

Ideally the tip of the curing unit should be positioned as close to the surface of the material, however is a factor that is difficult to control, because it depends on the cavity size and cavity position<sup>4</sup>. When the distance is greater than 2 mm, the light dispersion of the light curing unit increases, and it becomes difficult to obtain effective polymerization. Thus, a decrease of conversion of the polymer formed, which may occur between different energy received at the top and bottom<sup>3</sup>.

Even being considered a direct way to assess the quality of polymerization, the degree of conversion does not give a complete characterization of polymer structure. Conversion is an average measure and does not take into account that areas of high and low conversion may demonstrate the same quantity of remaining double bonds as a more homogeneously polymerized material. Also, polymers differing in linearity and therefore having different crosslink densities may have similar conversion values<sup>9</sup>.

As a polymer-based material, the composites may suffer degradation inside the oral environment, resulting in alterations of the mechanical properties<sup>10,11</sup>. The degradation of resin composites is a complex mechanism that involves water sorption inside the material and

other related phenomena, such as thermal and mechanical cycling, crack propagation and attenuation, and it is mainly dependent on the composition of the polymeric matrix and features of its filler particle system<sup>1-3</sup>.

Theoretically, dental polymer should remain stable<sup>12</sup>. However, water sorption is a diffusion-controlled process, and the water uptake occurs largely in the resin matrix<sup>13</sup>. The water sorption by the polymer matrix could cause filler – matrix debonding or even hydrolytic degradation of the fillers<sup>14</sup>, and may affect composite materials by reducing their mechanical properties<sup>15</sup>. The hydrolytic degradation is a result of either the breaking of chemical bonds in the resin or softening through the plasticizing action of water<sup>3</sup>. When composites are immersed in solvent, some of the components, such as unreacted monomers or filler, dissolve and are leached out of the samples. This results in loss of weight and can be measured as solubility or leaching<sup>16</sup>. Several factors contribute to the process of elution from dental composites: unreacted monomers, chemistry of the solvent and size and chemical composition of the elutable species<sup>10</sup>. The release of these components may influence the initial dimensional change of composite<sup>10,16</sup>, the clinical performance<sup>14</sup>, the aesthetic aspect of the restorations<sup>13,17</sup>, and the biocompatibility of the material<sup>16</sup>.

Water, saliva, beverages or oral hygiene products, e.g. mouthrinses, may also result in deleterious effects on the dental composites matrixes<sup>19,20</sup>, because they constitute either intermittent or continuous sources of chemical degradation. The formulation of mouthrinses consists of water, antimicrobial agents, salts, preservers and, in some cases, alcohol<sup>21</sup>. However, the effects of such components on polymeric matrix remains the subject of wide discussion. Studies report that the use of alcohol-containing mouthrinses with a low pH may increase the sorption and solubility of composites<sup>16</sup>. Furthermore, due to the greater surface area to volume ratio of its filler particle system, the nanofilled resin composite may suffer a higher degradation than the hybrid type<sup>16,22</sup>.

In addition to the conventional products containing alcohol, mouthwashes containing hydrogen peroxide has been marketed. However, in this case, besides hydrogen peroxide at low concentration, these mouthwashes contain alcohol in its composition. It is known that acid solutions may cause changes in the organic composition of dental composites<sup>23</sup>. It is speculated that the high oxidative power of bleaching agents, in contact with organic molecules, could change the polymeric bonds and make the composite more susceptible to

degradation<sup>24</sup>. Furthermore, changes along the inorganic phase may decrease the material's physical properties, such as microhardness and roughness<sup>23,24</sup>.

Although some published studies<sup>1,2,3,11,13,16,25</sup> have investigated the sorption and solubility phenomena in composites, little information is available on the influence of mouthrinses with these properties<sup>16</sup>. Thus, the aim of this study was to investigate the effect of different distances photoactivation on the sorption and solubility of nanofilled composite using four different solutions. The tested hypotheses were: (1) there is difference among curing tip distances in relation to the phenomena of sorption and solubility, (2) there is difference among solvents tested in the sorption and solubility.

## **MATERIALS AND METHODS**

A nanofilled composite (Filtek Z350, 3M ESPE, St Paul, MN, USA) was analyzed. The composition of the composite is described in Table 1. Three mouthrinses, with the presence of alcohol or not and hydrogen peroxide in low concentration, were used in the current study: Plax Alcohol free (Colgate-Palmolive, São Bernardo do Campo, SP, Brazil), Plax FreshMint –alcohol containing 6%– (Colgate-Palmolive, São Bernardo do Campo, SP, Brazil) and Plax Whitening (Colgate-Palmolive, São Bernardo do Campo, SP, Brazil). Artificial saliva (Proderma Ltda, Piracicaba, SP, Brazil) was used as the control. The composition and characteristics of the solutions are described in Table 2.

The pH of all the immersion media was measured in triplicate using a pH meter (PROCYON model AS 720 (Procyon Instrum. Científica Ltda, São Paulo, SP, Brazil). To measure the pH, 20ml of each substance was added to a beaker, and the pH was obtained with a glass pH electrode 1.5cm in diameter. The concentration of phosphoric acid present in Plax Alcohol-Free was measured by a potentiometric titration triplicate. It was prepared a solution of a 0.4g NaOH and 100ml of water and then used the indicator phenolphthalein to neutralize the acid-base reaction. The concentration in mol/L was calculated by the neutralization reaction:



Table 1: Composition and lot of the nanofilled composite analyzed in this study

COMPOSITE	MANUFACTURE	COMPOSITION
Filtek Z350	3M ESPE, St Paul, MN, USA	Bis-GMA, Bis-EMA, UDMA, TEGDMA Filler: 59.5 vol% combination of aggregated zirconia/silica cluster filler with primary particles size of 5-20nm, and nonagglomerated 20 nm silica filler.

Table 2: Composition and pH of the media immersions analyzed in this study.

SOLUTION	MANUFACTURE	pH	COMPOSITION
Artificial Saliva	Proderma Ltda, Piracicaba, SP, Brazil	6,9	KCl, NaCl, MgCl, CaCl, nipacin, carboxymethyl, cellulose, sorbitol and deionized water
Plax Fresh Mint	Colgate-Palmolive Indústria e Comércio Ltda, São Bernardo do Campo, SP, Brasil	6,6	Water, Sorbitol, Alcohol (6%), Glycerin, Sodium, Lauryl Sulfate, Sodium Methyl Cocoyl Taurate, PVM/MA Copolymer, Aroma, Disodium Phosphate, Sodium Fluoride, Sodium Hydroxide, Triclosan, Sodium Saccharin, CI 47005, CI 42090
Plax Alcohol Free	Colgate-Palmolive Indústria e Comércio Ltda, São Bernardo do Campo, SP, Brasil	4,9	Water, Glycerin, Propylene Glycol, Sorbitol, PEG-40 Hydrogenated Castor Oil, Sodium Benzoate, Aroma, Phosforic Acid, Sodium Fluoride, Cetylpyridinium Chloride, Sodium Saccharin.
Plax Whitening	Colgate-Palmolive Indústria e Comércio Ltda, São Bernardo do Campo, SP, Brasil	3,8	Water, Sorbitol, Ethylic Alcohol (8%), Hydrogen peroxide 1,5%, Polaxamere 338, Polissorbate 20, Methyl salicilate, Menthol, Sodium saccharine, CI 42090

### Preparation of specimens

Cylindrical specimens were prepared in teflon ring molds (6.0 mm Ø and 1 mm height). A polyester strip was placed on a glass slab (Dentsply, Petrópolis, Rio de Janeiro,

Brazil) and teflon matrix. After filling the mold to excess, the material surface was covered with another polyester strip and a glass slide, and compressed with a device (500 g) for 20s to accommodate the resin better and remove the excess material. All the composite specimens were light-activated with LED set(Flash Lite, Discus Dental) for 20 seconds. Three curing tip distances were used in this study: 0mm, 3mm and 6mm. The polymerization was performed with the light tip positioned in a device distant from the top surface of the sample controlled by an electronic digital caliper (Mitutoyo, Tokyo, Japan). The irradiance for each distance was calculated from the power measured by a potentiometer (OPHIR, 10A-V2-SH; Ophir Optronics, Har – Hotzvim, Jerusalém, Israel) coupled to a microprocessor (NOVA; Ophir Optronics). After it was calculated in cm<sup>2</sup> area of the tip of the device. The irradiance in each group were cured was determined by the ratio between power and area of the tip of the device, expressed in mW/cm<sup>2</sup>. The measured values of irradiance and energy density are described in table 3.

Table 3: Power, irradiance and energy density of the LED Flash Lite 1401

<b>TIP OF DISTANCE</b>	<b>POWER (mW)</b>	<b>AREA(cm<sup>2</sup>)</b>	<b>IRRADIANCE (mW/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>ENERGY DENSITY (J)</b>
0mm	310	0,5024	618	12,36
3mm	240	0,5024	478	9,56
6mm	160	0,5024	319	6,38

### **Degree of Conversion (DC%)**

Spectra of the unpolymerized and polymerized specimens were recorded with an FTIR spectrometer model Spectrum 100 FTIR/UATR (Perkin Elmer, MA, EUA) equipped with an attenuated total reflectance crystal operating with 16 scans at a resolution of 4 cm<sup>-1</sup>. Standard increments of each resin composite were compressed between two polyethylene strips and two glass slides to produce a thin film. Five specimens were prepared for each distance. FTIR spectra of the polymerized specimens were recorded 24 hours after storage at 37°C in lightproof containers without the presence of water. The DC% was calculated from the ratio between the height of absorbance peaks of the aliphatic C=C bond (1638

cm<sup>-1</sup>) to the aromatic C=C bond (1608 cm<sup>-1</sup>) used as an internal standard obtained from the polymerized and unpolymerized specimens by the following equation:

$$DC (\%) = 100 \times [1 - (R_{\text{polymerized}}/R_{\text{unpolymerized}})]$$

where R = peak at 1638 cm<sup>-1</sup>/peak at 1608 cm<sup>-1</sup>.

### **Sorption (Sp) and Solubility (SI)**

The discs were randomly assigned to twelve groups (n=5) and placed in a desiccator containing freshly dried silica gel COD1911- 4mm (Dinâmica Química Contemporânea Ltda, Diadema, SP, Brazil) and transferred to an oven at 37°C (Q316B15, Quimis, Petrópolis, RJ, Brazil). After 24 hours, the discs were repeatedly weighed on an analytical balance Chyo JEX-200 (YMC Co, Ltd, Tokyo, Japan), until a constant mass (m<sub>1</sub>) was attained, that is, the disc mass variation was less than ± 0.1 mg. After final drying, the thickness and diameter of the discs were measured at four points with a digital caliper (MPI/E-101, Mitutoyo, Tokyo, Japan), and the volume (V) was calculated in mm<sup>3</sup>.

The discs were then individually placed in plastic vials and immersed in 1ml of artificial saliva at 37°C. Twice a day, the discs were immersed in 2ml of each mouthrinse for two minutes (12 hour intervals) and agitation in orbital rotational table (MA 140 CFT, Marconi, Piracicaba, São Paulo, Brazil). After immersion in the respective mouthrinses, the discs were immersed in artificial saliva. A control group was kept in artificial saliva at 37°C throughout the entire experiment. After thirty days, the discs were removed from the vials, washed in distilled water and weighed (m<sub>2</sub>). The discs were then placed in a desiccator and weighed daily until the mass variation was less than ± 0.1 mg (m<sub>3</sub>). The sorption (Sp) and solubility (SI) were obtained using the following formula:

$$SI = m_1 - m_3 / V$$

$$Sp = m_2 - m_3 / V$$

where m<sub>1</sub> is the conditioned mass prior to immersion in the solvent in µm; m<sub>2</sub> is the mass of the specimen after immersion in the solvent in µm; m<sub>3</sub> is the reconditioned mass in µm; V is the volume of the specimen in mm<sup>3</sup>. The units used in the formula were (µg/mm<sup>3</sup>).

## STATISTICAL ANALYSIS

After exploratory data analysis in order to evaluate the additivity of the model, homogeneity of variances and normality of errors, the degree of conversion was analyzed by analysis of variance (ANOVA) in split plots, the plots being represented by the distances and the subplots of photoactivation by the surfaces (top and bottom). Multiple comparisons were performed by Tukey's Test, considering the significance level of 5%. The sorption data indicated that they met the presuppositions of a parametric analysis. They were also submitted to two-way ANOVA and Tukey's Test at a 5% level of significance. The solubility data were analyzed by Kruskal-Wallis's Test ( $p=0,05$ ) and Dunn's Test, since a non-normal data distribution was observed. The statistical analysis was carried out by SAS 9.2 (SAS Institute, Cary, NC, USA, 2008).

## RESULTS

### Degree of Conversion (DC%)

Table 4 shows means and standard deviations of the DC%. The analysis of variance in split plot showed interaction between the surfaces and light curing tip distances ( $p=0.02$ ). There was no statistical difference in DC% for any of the surfaces, the distances between 0mm and 3mm. However, statistically lower values for both surfaces were observed when photoactivated to 6mm from the tip of the curing unit. The Tukey test showed that, regardless of distance, there was statistical difference between the values of DC% of the surface top and bottom ( $p<0.05$ ).

Table 4: Means and standard deviations of the degree of conversion in top and bottom surfaces

Surface	Distance		
	0mm	3mm	6mm
Bottom	45.86(2.34) Ab	44.74(2.36) Ab	41.86(2.43) Bb
Top	47.32(1.96) Aa	47.21(2.12) Aa	44.25(3.21) Ba

Means followed by distinct capital letters in the same row and distinct small letters in the same column are significantly different at  $p<0.05$ .

## Sorption

Table 5 shows the means and standard deviations of sorption. For the sorption was found statistical difference between the variables: distance of photoactivation and mouthrinses ( $p=0.01$ ). To the artificial saliva and Plax Alcohol-Free the sorption was not influenced by the distance of photoactivation. Furthermore, no statistical difference in sorption values between the solutions, when cured to 0mm. For Plax FreshMint and Plax Whitening the values of sorption were higher when photoactivated to 6mm. When photoactivated to 3mm, Filtek Z350 showed higher values of sorption when immersed in Plax Whitening. However, when cured to 6 mm in distance, the lower values of sorption were obtained when immersed in artificial saliva.

Table 5: Means and standard deviations of solvent sorption in  $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ .

Solution	Distance		
	0mm	3mm	6mm
Artificial Saliva	21.42(2.78)Aa	21.51(2.85)Aa	22.78(2.49)Aa
Plax Fresh Mint	22.04(2.96)Aa	22.56(2.83)Aa	26.87(2.66)Bb
Plax Alcohol-Free	22.07(3.45)Aa	22.44(3.09)Aa	24.62(2.60)Aab
Plax Whitening	21.46(3.62)Aa	24.64(3.57)Ab	28.46(2.36)Bb

Means followed by distinct capital letters in the same row and distinct small letters in the same column are significantly different at  $p<0.05$ .

## Solubility

The solubility data were analyzed by Kruskal-Wallis's Test ( $p=0,05$ ) and Dunn's Test, since a non-normal data distribution was observed. To artificial saliva and Plax Alcohol Free, there was no statistical difference between the curing tip distances. As for Plax FreshMint the difference in values was observed only when the photoactivated 6mm away. In contrast, for Plax Whitening no differences between 3mm and 6mm. Considering the analysis by the columns, it is observed that the distance 0mm no difference between the solutions; in 3mm, only Plax Whitening differ from the other solutions. Already in 6mm, there was no statistical difference between the mouthrinses, however, Plax Alcohol-Free had behavior similar to artificial saliva.

Table 6: Median and maximum and minimum values of solvent solubility in  $\mu\text{g}/\text{mm}^3$

Solution	Distance		
	0mm	3mm	6mm
<b>Artificial Saliva</b>	-3.70(-8.99; 0) Aa	-7.77(-14.16; -5.23) Aa	-8,58(-9.11; 0) Aa
<b>Plax Fresh Mint</b>	-6.35(-12.23; -5,56) Aa	-8.01(-9.54; 0) Aa	-14.78(-30.63; -2.89) Bb
<b>Plax Alcohol-Free</b>	-5.07(-16.10; 5.55) Aa	-7.81(-13.42; -2.69) Aa	-11.50(-13.56; -5.38) Aab
<b>Plax Whitening</b>	-9.95(-14.28; -2.61) Ab	-11.34(-12.94; -9.01) Bb	-15.81(-18.58; -5.12) Bb

Means followed by distinct capital letters in the same row and distinct small letters in the same column are significantly different at  $p < 0.05$ .

## DISCUSSION

For the DC%, regardless the distance, composite's bottom surface significantly presented lower DC% values when compared to those found in the top surface. Thus, the resin composite polymerization is not uniform<sup>26-30</sup>, which the top surface is less affected by the distance between the tip end of the device and the surface of the composite, because the intensity of light that reached the surface proved to be sufficient for an adequate degree of conversion and crosslinking<sup>31-35</sup>. However, on the bottom surface, the DC% can also be influenced by the thickness of the increment and the composite shade<sup>4,31</sup>. As these factors were standardized in the study, it is believed that with the increase in composite depth, a part of the scattered light energy was absorbed or its passage was complicated by the inorganic filler particles<sup>36</sup>, leading to a decrease in the DC%.

In addition, when the composite was cured at 6 mm distance, the monomer conversion values for both top and bottom surface were statistically lower when compared with the others distances<sup>37,38</sup>. Studies have shown that photoactivation at 6 mm from the tip end of the light curing unit to composite surface led to a decrease of 50% in the amount of irradiance reaching the materials's surface. Coincidentally, for the 6 mm distance, the

irradiance observed was  $319\text{mW}/\text{cm}^2$ , which corresponds to approximately half of the irradiance for the 0mm distance, which was  $618\text{mW}/\text{cm}^2$ . This light dispersion yielded to a loss of energy dose and probably promoted lower camphorquinone excitation<sup>29,39</sup> and polymer chain formation with lower crosslinks<sup>18</sup>. Thus, there will be more space for solvent molecules to diffuse inside the polymer network, leading the polymer more susceptible to the plasticization effect of water<sup>10</sup>.

The sorption and solubility can be affected by different factors, as variations in the composition and hydrophilicity of the resinous matrix<sup>25,40,41</sup>, size and distribution of filler particles<sup>1,3,41</sup> and mode of polymerization<sup>3,42</sup>. Studies have shown that sorption is material-dependent<sup>40,41</sup> and significant correlation has been found between sorption and filler particles/resin matrix. As in this study was only selected a composite, it is believed that the results of sorption and solubility are related with the storage time<sup>25</sup>, composition, pH<sup>16,43</sup> of the tested solutions and the degree of conversion of composite and crosslink formation<sup>3</sup>.

Under ISO 4049 recommendations, the composites should provide water sorption and solubility of less than  $40\mu\text{g}/\text{mm}^3$  and less than  $7.5\mu\text{g}/\text{mm}^3$ , respectively, for a storage period of 7 days. In this sense, the values of sorption and solubility obtained in this study were lower than those cited by the ISO, even for a period of 30 days, suggesting that 7 days may not be sufficient to assess the true values of solubility and sorption for the resinous materials.

For sorption, the first hypothesis was accepted, since the sorption values were higher when the composite was cured at 6mm. This result can be explained by the structure of polymer network formed<sup>10</sup> and a free volume theory. In the nanofilled composites, the absorbed solvent molecules diffuse through the polymer network formed and trapped in the polymer nanopores<sup>16</sup>. The amount of solvent absorbed is dependent on the physicochemical affinity among the groups by water and polymer free volume in the network, which depends on the crosslink density of the polymer network<sup>1</sup>.

Therefore, polymers with higher crosslink bonds are more resistant to degradation before the action of a solvent, because its absorption is reduced<sup>3,10</sup>, leading to a lower polymer expansion due to the reduction of free volume existing in the polymer structure and linear polymers formed<sup>39</sup>. This lower amount of crosslinking resulted in an increased polymer

permeability and, consequently, to a higher degree of swelling of the material<sup>3,39</sup>, especially when immersed in FreshMint Plax Whitening and Plax.

When specimens were photoactivated at 3mm away from the composite and immersed into PlaxWhitening, it was observed higher sorption compared to other solutions. Thus, the second hypothesis was accepted and, for the DC%, no statistical difference between distances 0 and 3mm was found. Probably the greatest sorption in this situation was related to the characteristics of PlaxWhitening. Measuring the pH of the immersion media confirmed that for all the solutions tested, this mouthwash had the lowest pH, probably due to the presence of hydrogen peroxide in its composition.

Regarding the effects of hydrogen peroxide in the composite matrix, it is known that acid solutions can change the composition of organic resinous material<sup>23</sup>, due to high oxidative power of hydrogen peroxide. Although previous studies<sup>23,24</sup> have assessed the effect 35% hydrogen peroxide, it is believed that even in low concentrations, is capable of causing damage to links polymer, yielding this material to be more susceptible to softening and degradation<sup>24,44</sup>.

For the sorption at the distance of 6mm, it is observed that there was statistical difference between the control group immersed in artificial saliva and Plax FreshMint. This result can be explained by the concentration of alcohol in the mouthwash composition. It is known that alcohol can cause softening of the matrix surface by removing the monomer structure of polymer<sup>42</sup>, or can promote an opening in the structure of the polymer, facilitating saliva diffusion<sup>16</sup> and decreasing its physical properties<sup>22,45</sup>.

However, when comparing the values of sorption at that distance, it was not observed a statistical difference among the mouthrinses. This probably occurred due to the difference in pH of solutions, ie, although Plax FreshMint presented a high alcohol content (6%) in its composition, which increases the possibility of composite softening<sup>16,22</sup>, the pH (6.6) is considered higher compared to Plax Alcohol Free(4.9).

Analyzing the composition the mouthwash, it can be observed that Plax Alcohol Free contains phosphoric acid, which decreased its pH. However, the manufacturer does not informed the concentration of this component. Therefore, by potentiometric titration in triplicate, one can verify that the concentration of the phosphoric acid present is 0.174 g/l. Even in small amounts, it is believed that the presence of free hydrogen groups reduced the pH of the solution and was able to alter the sorption and

hygroscopic phenomena. Possibly, the low pH resulted in the production of methacrylic acid as a result of the degradation process due to enzymatic hydrolysis<sup>43</sup>.

Almeida and col<sup>16</sup> showed that low pH mouthrinses may have a role in the polymer nanoparticle composites through the catalysis of ester groups from dimethacrylate monomers present in their compositons (Bis-GMA, Bis-EMA, UDMA and TEGDMA). The hydrolysis of these ester groups can form alcohol and carboxylic acid molecules which can accelerate the degradation of the composite, due to the low pH inside their matrixes<sup>16</sup>. On the other hand, the low pH has caused the erosion of the fillers particles, accelerating the detachment or release of ions from its surface<sup>10</sup>.

In this study, the solubility values were lower than the recommended by ISO 4049 (<7.5  $\mu\text{m}/\text{mm}^3$ ). However, other studies<sup>25,41</sup> showed negative values, regardless of the distance light curing and immersion media. This fact probably results from the hydrophilic nature of the nanofilled composite<sup>16,25</sup>, ie, was more susceptible to water sorption leading to mass gain<sup>25</sup>, which could mask the real solubility<sup>41</sup>. It does not mean that no solubility occurred, but rather that water sorption was greater than solubility<sup>12</sup>, because the final mass was greater than the original. Supposedly, some molecules of the solvent, the polymer chains are joined by hydrogen bonds, as occurs with water, and remained firmly adhered to the polar sites along the polymer network<sup>41</sup>, preventing the removal of all the solvent during the dissection.

Although this study attempted to simulate cycles alternating between saliva and mouthwash, the chemical degradation of the restoration surface *in vivo* is the result of complex reactions with different chemicals components. Clinically, the mouthwashes' effects on resin composites may be different according to some factors, such as acquired film, food inhabits, beverages, and oral care products, which cannot be reproduced *in vitro*. Those factors, acting together or in isolation, may interfere with the physical and mechanical properties of the materials, influencing the durability of the restorative treatment.

## CONCLUSIONS

Under the conditions of this *in vitro* study, it may be concluded that: (1) the distance light curing unit influenced the degree of conversion, especially when photoactivated to 6mm; (2)

the greater the distance light activation and pH, the higher the values of sorption; (3) the solubility test demonstrated negative data, masking the real solubility.

## **ACKNOWLEDGMENTS**

This study was supported by Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES and partially funded by the Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP (Grants: # 2007/02800-3).

## **REFERENCES**

1. Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G. Study of water sorption, solubility and modulus of elasticity of light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials*. 2003; 24:655-665.
2. Gonçalves L, Filho JD, Guimarães JG, Poskus LT, Silva EM. Solubility, salivary sorption and degree of conversion of dimethacrylate-based polymeric matrixes. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2008 May;85(2):320-5.
3. da Silva EM, Almeida GS, Poskus LT, Guimarães JG. Relationship between the degree of conversion, solubility and salivary sorption of a hybrid and a nanofilled resin composite. *J Appl Oral Sci*. 2008 Apr;16(2):161-6.
4. Aguiar FHB, Lazzari CR, Lima DANL, Ambrosano GMB, Lovadino JR. Effect of light curing tip distance and resin shade on microhardness of a hybrid resin composite. *Braz Oral Res*. 2005; 19(4): 302-6.
5. Yoon TH, Lee YK, Lim BS, Kim CW. Degree of polymerization of resin composites by different light sources. *J Oral Rehabil*. 2002 Dec;29(12):1165-73.
6. Caldas DB, de Almeida JB, Correr-Sobrinho L, Sinhoreti MA, Consani S. Influence of curing tip distance on resin composite Knoop hardness number, using three different light curing units. *Oper Dent*. 2003 May-Jun;28(3):315-20.
7. Price RB, Dérand T, Loney RW, Andreou P. Effect of light source and specimen thickness on the surface hardness of resin composite. *Am J Dent*. 2002 Feb;15(1):47-

53.

8. Soh MS, Yap AU, Siow KS Effectiveness of composite cure associated with different curing modes of LED lights. *Oper Dent.* 2003 Jul-Aug;28(4):371-7.
9. Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of selected components on crosslink density in polymer structures. *Eur J Oral Sci.* 2001 Aug;109(4):282-5.
10. Ferracane JL. Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks. *Dent Mater* 2006;22:211–22.
11. Curtis AR, Shortall AC, Marquis PM & Palin WM. Water uptake and strength characteristics of a nanofilled resin-based composite. *J Dent.* 2008; 36(3): 186-193.
12. Fabre HSC, Fabre S, Cefaly DFG, Carrilho MRO, Garcia FCP, Wang L. Water sorption and solubility of dentin bonding agents light-cured with different light sources. *J Dent.* 2007;35(3):253-8.
13. Toledano M, Osorio R, Osorio E, Fuentes V, Prati C, Garcia-Godoy F. Sorption and solubility of resin-based dental materials. *J Dent.* 2003; 31(1):43-50.
14. Söderholm KJ, Zigan M, Ragan M, Fischlschweiger W, Bergman M. Hydrolytic degradation of dental composites. *Journal of Dental Research* 1984;63:1248-54.
15. El-Hadary A, Drummond JL. Comparative study of water sorption, solubility, and tensile bond strength of two soft lining materials. *Journal of Prosthetic Dentistry* 2000;83: 356—61.
16. Almeida GS, Poskus LT, Guimarães JG, da Silva EM. The effect of mouthrinses on salivary sorption, solubility and surface degradation of a nanofilled and a hybrid resin composite. *Oper Dent.* 2010 Jan-Feb;35(1):105-111.
17. Schulze KA, Marshall SJ, Gansky SA, Marshall GW. Color stability and hardness in dental composites after accelerated aging. *Dent Mater.* 2003 Nov;19(7):612-9.
18. Asmussen E, Peutzfeldt A. Two-step curing: influence on conversion and softening of a dental polymer. *Dent Mater.* 2003 Sep;19(6):466-70.

19. Okada K, Tosaki S, Hirota K, Hume WR. Surface hardness change of restorative filling materials stored in saliva. *Dent Mater.* 2001 Jan;17(1):34-39.
20. Gürdal P, Güniz Akdeniz B, Hakan Sen B. The effects of mouthrinses on microhardness and colour stability of aesthetic restorative materials. *J Oral Rehabil.* 2002 Sep;29:895-901
21. Moran JM. Chemical plaque control-prevention for the masses. *Periodonto.* 2000 Oct;15:109-117.
22. Benetti AR, Asmussem E, Munksgaard EC, Dewaele M, Peutzfeldt, Leloup G, Devaux J. Softening and elution of monomers in ethanol. *Dent Mater.* 2009 25:1007-13.
23. de Alexandre RS, Sundfeld RH, Briso AL, Bedran-Russo AK, Valentino TA, Sundfeld ML. Effect of 10% carbamide peroxide dental bleaching on microhardness of filled and unfilled sealant materials. *J Esthet Restor Dent.* 2006;18(5):273-8;
24. Lima DA, De Alexandre RS, Martins AC, Aguiar FH, Ambrosano GM, Lovadino JR. Effect of curing light and bleaching agents on physical properties of a hybrid composite resin. *J Esthet Restor Dent.* 2008 Aug;20(4):266-75.
25. Lopes LG, Jardim Filho Ada V, de Souza JB, Rabelo D, Franco EB, de Freitas GC. Influence of pulse-delay curing on sorption and solubility of a composite resin. *J Appl Oral Sci.* 2009 Jan-Feb;17(1):27-31.
26. Thomé T, Steagall Jr W, Tachibana A, Braga SRM, Turbino ML. Influence of the distance of the curing light source and composite shade on hardness of two composites. *J Appl Oral Sci.* 2007; 15(6):486-91.
27. Imazatto S, McCabe JF, Tarumi H, Ehara A, Ebisu S. Degree of conversion of composites measured by DTA and FTIR. *Dent Mater.* 2001; 17(2):178-83.
28. Palin WM, Fleming GJ, Burke FJ, Marquis PM, Randall RC. Monomer conversion versus flexure strength of a novel dental composite. *J Dent.* 2003;31(5):341-51.
29. de Araújo CS, Schein MT, Zanchi CH, Rodrigues SA Jr, Demarco FF. Composite resin microhardness: the influence of light curing method, composite shade, and depth of cure. *J Contemp Dent Pract.* 2008 May 1;9(4):43-50.

30. Lindberg A, Peutzfeldt A, van Dijken JW. Effect of power density of curing unit, exposure duration, and light guide distance on composite depth of cure. *Clin Oral Investig*. 2005 Jun;9(2):71-6.
31. Aguiar FHB, Oliveira TRV, Lima DANL, Ambrosano GMB, Lovadino JR. Microhardness of different thicknesses of resin composite polymerizes by convectional photocuring at different distances. *Gen Dent*. 2008; 56(2):144-8.
32. Corciolani G, Vichi A, Davidson CL, Ferrari M. The influence of tip geometry and distance on light-curing efficacy. *Oper Dent*. 2008 May-Jun;33(3):325-31.
33. Correr-Sobrinho L, Lima AA, Consani S, Sinhoreti MAC, Knowles JC. Influence of curing tip distance on composite Knoop hardness values. *Braz Dent J*. 2000; 11(1):11-17.
34. Price RB, Felix CA, Andreou P. Effects of resin composite composition and irradiation distance on the performance of curing lights. *Biomaterials*. 2004 Aug;25(18):4465-77.
35. Cavalcanti AN, Mitsui FH, Ambrosano GM, Mathias P, Marchi GM. Effect of different mouthrinses on Knoop hardness of a restorative composite. *Am J Dent*. 2005 Dec;18:338-40.
36. Hubbezoglu I, Bolayir G, Doğan OM, Doğan A, Ozer A, Bek B. Microhardness evaluation of resin composites polymerized by three different light sources. *Dent Mater J*. 2007 Nov;26(6):845-53.
37. Felix CA, Price RBT. The effect of distance from light source on light intensity from curing lights. *J Adhes Dent*. 2003; 5(4):283-91.
38. Price RB, Derand T, Sedarous M. Effect of distance on the power density from two light guides. *J Esthet Dent*. 2000; 12(6):320-7.
39. Soh MS, Yap AUJ. Influence of curing modes on crosslink density in polymer structures. *J Dent*. 2004; 32(4):321-6.
40. Janda R, Roulet JF, Latta M, Rüttermann S. Water sorption and solubility of contemporary resin-based filling materials. *J Biomed Mater Res Part B: Appl*

Biomater 2007;82B:545-551

41. Malacarne J, Carvalho RM, Goes MF, Svizero N, Pashley DH, Tay FR, et al. Water sorption/solubility of dental adhesive resins. *Dent Mater.* 2006; 22(10):973-80.
42. Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of pulse-delay curing on softening of polymer structures. *Eur J Oral Sci.* 2001 Aug; 109 (4):282-5.
43. Ortengren U, Andersson F, Elgh U, Terselius B, Karlsson S. Influence of pH and storage time on the sorption and solubility behaviour of three composite resin materials. *J Dent.* 2001 Jan;29(1):35-41.
44. Türker SB, Biskin T. The effect of bleaching agents on the microhardness of dental aesthetic restorative materials. *J Oral Rehabil.* 2002 Jul;29(7):657-61
45. Aguiar FHB, Braceiro ATB, Ambrosano GMB, Lovadino JR. Hardness and diametral tensile strength of a hybrid composite resin polymerizes with different modes and immersed in ethanol or distilled water media. *Dent Mater.* 2005; 21:1098-1103.

## CONSIDERAÇÕES GERAIS

O desempenho clínico dos compósitos é, na maioria das vezes, dependente de suas propriedades mecânicas e resistência à degradação química por ácidos e outras substâncias orgânicas encontradas na cavidade oral (Almeida et al., 2010; Lopes et al., 2009). Um satisfatório grau de conversão do compósito pode estar associado a estrutura de polímeros com diferentes quantidades de ligações cruzadas (Asmussen & Peutzfeldt, 2001) e que podem ser influenciados pela distância entre a ponta da fonte ativadora e a superfície do compósito (Aguiar et al., 2005).

Durante o processo de polimerização há a formação de uma série de cadeias poliméricas que decorrem da quebra das duplas ligações de carbono formando radicais livres passíveis de formarem novas ligações com outros monômeros (Thomé et al., 2007). Porém, a completa polimerização não é fenômeno fácil de ser observado e o grau de polimerização dos compósitos, na maioria das vezes, se limita de 50% a 70% (Imazatto et al., 2001; Palin et al., 2003). Neste sentido, durante a avaliação do GC%, o maior valor observado limitou-se a 47,32%. Provavelmente, um dos motivos para este fato, pode ser devido ao menor tempo de fotoativação das amostras (20s), o que possivelmente acarretou em menor densidade de energia para excitar moléculas de canforoquinona, reduzindo a porcentagem de duplas ligações de carbono convertidas em ligações simples e formação de uma rede polimérica menos estabelecida (de Araújo et al., 2008; Lindberg et al., 2005).

Além do tempo de fotoativação, a distância entre a ponta do aparelho fotoativador e a superfície do compósito é outro importante fator clínico a ser considerado e variações dessa distância têm mostrado interferir diretamente na intensidade de luz que atinge o material (Aguiar et al., 2008) e, conseqüentemente, na profundidade de

polimerização e no grau de conversão (Corciolani et al., 2008; Correr-Sobrinho et al., 2000; Price et al., 2004).

Quanto ao DC%, os resultados mostraram que, independente da distância de fotoativação, a superfície base apresentou menores valores de GC% quando comparados aos valores encontrados na superfície topo. Desta maneira, a polimerização dos compósitos não é uniforme (Rode et al., 2007), em que a superfície topo é menos afetada pela distância entre a ponta do aparelho e a superfície do compósito. A intensidade de luz que alcançou essa superfície mostrou-se suficiente para um adequado grau de conversão polimérico e aumento na formação de ligações cruzadas (Aguiar et al., 2008; Rode et al., 2007). Entretanto, na superfície base, além da distância entre a ponta do aparelho e a superfície do compósito de fotoativação, o DC% também pode ser influenciado pela espessura do incremento e pela cor do compósito (Aguiar et al., 2005a; Aguiar et al., 2008). Como esses fatores foram padronizados no estudo, acredita-se que, com o aumento na profundidade do compósito, parte da energia luminosa foi dispersa, absorvida ou sua passagem foi dificultada pelas partículas de carga (Hubbezoglu et al., 2007), levando a reduções no GC%.

Além disso, somente quando fotoativado a 6 mm de distância, os valores de DC%, tanto para superfície topo como para base, foram estaticamente inferiores quando comparados as demais distâncias. Estudos (Feliz & Price, 2003; Price et al., 2000) mostraram que a fotoativação a 6 mm de distância da ponta do aparelho de luz para a superfície do compósito, levou a uma redução de 50% no valor da irradiância que alcança a superfície do material. Coincidentemente, quando se analisa os dados presentes na tabela 3, verifica-se que a 6 mm de distância a irradiância máxima observada foi de

319mW/cm<sup>2</sup>, o que corresponde a aproximadamente metade da irradiância quando fotoativado a 0mm de distância, a qual foi de 618 mW/cm<sup>2</sup>.

Essa dispersão de energia levou a uma perda de densidade energética e, provavelmente, a uma menor excitação de moléculas de canforoquinona (de Araújo et al., 2008; So & Yap, 2004) e, menor formação de cadeias poliméricas com menor quantidade de ligações cruzadas (Asmussen & Peutzfeldt, 2003). Com isso, haverá um maior espaço para as moléculas do solvente se difundirem no interior da rede polimérica, tornando o polímero mais susceptível ao efeito plastificador da água (Ferracane 2006).

A sorção e a solubilidade podem ser afetadas por diferentes fatores, como variações na composição e hidrofiliicidade da matriz resinosa (Lopes et al., 2009; Janda et al., 2007; Malacarne et al., 2006), tamanho e distribuição das partículas de carga (Sideridou et al., 2003; da Silva et al., 2008; Malacarne et al., 2006) e modo de polimerização (da Silva et al., 2008; Asmussen & Peutzfeldt, 2001). Diversos estudos têm mostrado que a sorção de água é material-dependente (Janda et al., 2007; Malacarne et al., 2006) e correlação significativa tem sido encontrada entre sorção e partículas de carga/matriz resinosa. Como neste estudo foi selecionado somente um compósito, acredita-se que os resultados de sorção e solubilidade estejam relacionados, com o tempo de armazenamento (Lopes et al., 2009), a composição e pH (Almeida et al., 2010; Örtégren et al., 2001) das soluções testadas e, principalmente com o grau de polimerização do compósito e formação de ligações cruzadas (da Silva et al., 2008).

Segundo as recomendações descritas pela norma ISO 4049:2000, os compósitos devem apresentar sorção de água menor que 40µg/mm<sup>3</sup> e solubilidade menor que 7,5 µg/mm<sup>3</sup> para um período de armazenamento de 7 dias. Dentro desse contexto, os valores de sorção e solubilidade obtidos neste estudo foram todos inferiores aos referidos pela

norma ISO, mesmo para um período de 30 dias, o que sugere que 7 dias possam não ser suficientes para avaliar os verdadeiros valores de sorção e solubilidade para materiais resinosos.

Analisando os dados de sorção, a primeira hipótese foi aceita, uma vez que os valores de sorção foram estatisticamente superiores, quando o compósito foi fotoativado a 6mm de distância. Esse resultado pode ser explicado pela estrutura da rede polimérica formada (Ferracane 2006) e pela teoria do volume livre (Sideridou et al., 2003). Nos compósitos nanoparticulados, as moléculas do solvente absorvidas se difundem através da rede polimérica formada e são aprisionadas nos nanoespaços do polímero (Almeida et al., 2010). A quantidade de solvente absorvida é dependente da afinidade físico-química dos grupos poliméricos pela água e do volume livre existente na rede, o qual depende da densidade de ligações cruzadas da rede polimérica (Sideridou et al., 2003).

Por isso, polímeros com maior quantidade de ligações cruzadas são mais resistentes a degradação frente a ação de um solvente, pois a sua absorção é reduzida (da Silva et al., 2008; Ferracane 2006), levando a uma menor expansão do polímero devido a redução do volume livre existente na estrutura polimérica. A suposta menor quantidade de ligações cruzadas existentes nos grupos fotoativados a 6mm, levou a formação de uma rede polimérica com baixa densidade de ligações cruzadas (Soh & Yap 2004). Essa menor quantidade de ligações cruzadas resultou em uma maior permeabilidade do polímero e, conseqüentemente, em maior grau de intumescimento do material (da Silva et al., 2008; Soh & Yap 2004) , principalmente quando imerso em Plax FreshMint e Plax Whitening.

Quando as amostras foram fotoativadas a 3mm de distância e imersas em Plax Whitening, observou-se maior sorção em relação as demais soluções. Assim, a segunda hipótese também foi aceita e, nesse caso, ao se relacionar com os dados obtidos para o

GC%, percebemos que não houve diferença estatística entre as distâncias 0 e 3mm. Provavelmente, a maior sorção nesta situação está relacionada às características do Plax Whitening. A mensuração do pH dos meios de imersão confirmou que, de todas as soluções testadas, este enxaguatório apresentou o menor pH, provavelmente devido a presença de peróxido de hidrogênio em sua composição.

Quanto aos efeitos do peróxido de hidrogênio na matriz dos compósitos, sabe-se que soluções ácidas podem provocar alterações na composição orgânica dos materiais resinosos (de Alexandre et al., 2006), devido ao alto poder oxidativo do peróxido de hidrogênio. Embora pesquisas anteriores (de Alexandre et al., 2006; Lima et al., 2008) tenham avaliado o efeito do peróxido de hidrogênio a 35%, acredita-se que, mesmo em baixa concentração, o peróxido de hidrogênio poderia ser capaz de provocar danos as ligações poliméricas, tornando o compósito mais susceptível ao amolecimento e a degradação (Lima et al., 2008; Turker & Biskin 2002).

Ao analisar os dados de sorção na distância de 6mm, percebe-se que houve diferença estatística entre o grupo controle imerso em saliva artificial e o Plax Fresh Mint. Esse resultado pode ser explicado devido a concentração de álcool na composição do enxaguatório. Sabe-se que o álcool pode causar amolecimento da superfície do compósito por meio da remoção de monômeros da estrutura de polímero formada (Asmussen & Peutzfeldt 2001), ou então tenha provocado uma abertura da estrutura do polímero, facilitando a difusão da saliva (Almeida et al., 2010) e diminuindo suas propriedades físicas (Benetti et al., 2009; Aguiar et al., 2005b).

Entretanto, quando se compara os valores de sorção nessa distância, não se observa diferenças estatísticas entre os enxaguatórios. Provavelmente, isto ocorreu em função da diferença de pH das soluções, ou seja, embora o Plax FreshMint tenha elevado índice de

álcool (6%) em sua composição, o que aumenta a possibilidade de amolecimento da matriz resinosa (Almeida et al., 2010; Benetti et al., 2009), seu pH (6,6) é considerado maior em relação ao Plax Alcohol Free (4,9). Analisando a composição dos enxaguatórios pode-se observar que o Plax Alcohol Free contém ácido fosfórico, o que, sugestivamente, diminuiu seu pH. Entretanto, o fabricante não menciona a concentração deste componente na composição do enxaguatório. Por isso, através de uma titulação potenciométrica triplicada, pode-se verificar que a concentração de ácido fosfórico presente é de 0,174g/litro. Mesmo em pequena quantidade, acredita-se que a presença de grupos de hidrogênio livre, diminuiu o pH da solução e foi capaz de alterar os fenômenos de sorção e expansão higroscópica. Possivelmente, o baixo pH ocasionou na produção de ácido metacrílico como resultado do processo de degradação devido a hidrólise enzimática (Örtengren et al., 2001).

Almeida e colaboradores (2010) mostraram que o baixo pH dos enxaguatórios pode ter uma ação na matriz polimérica dos compósitos nanoparticulados através da catálise dos grupos ésteres de monômeros dimetacrilatos presente em suas composições (Bis-GMA, Bis-EMA, UDMA e TEGDMA). A hidrólise desses grupos ésteres pode formar álcool e moléculas de ácido carboxílico os quais podem acelerar a degradação da resina composta, devido a redução do pH dentro de suas matrizes. Por outro lado, o baixo pH também poderia ter causado erosão superficial das partículas de carga, acelerando o descolamento ou a liberação de íons de sua superfície (Ferracane 2006).

Neste estudo, os valores de solubilidade foram todos inferiores ao recomendado pela norma ISO 4049(<7.5  $\mu\text{m}/\text{mm}^3$ ). Entretanto, assim como em outros estudos os valores foram negativos (Lopes et al., 2009; Malacarne et al., 2006), independente da distância de fotoativação e meios de imersão. Este fato decorre, provavelmente, da natureza

hidrofílica do compósito nanoparticulado (Almeida et al., 2010; Lopes et al., 2009), ou seja, o material foi mais susceptível a sorção, levando ao ganho de massa (Lopes et al., 2009), mascarando a real solubilidade (Malacarne et al., 2006). Não significa que nenhuma solubilidade ocorreu, mas que a sorção de solventes foi maior que a solubilidade (Fabre et al., 2007), pois a massa final foi maior que a inicial. Supostamente, algumas moléculas dos solventes, se aderiram as cadeias poliméricas através de pontes de hidrogênio, assim como ocorre com a água, e permaneceram firmemente aderidas aos sítios polares ao longo da rede polimérica (Malacarne et al., 2006), impedindo a remoção de todo o solvente durante a dissecação.

Embora este estudo tenha tentado simular ciclos alternados entre saliva e enxaguatórios, a degradação química da superfície das restaurações *in vivo* é resultado de reações complexas com diferentes substâncias químicas. Clinicamente, o efeito dos enxaguatórios nos materiais restauradores pode ser diferente, dependendo de outros aspectos não reproduzidos *in vitro*, tais como película adquirida, hábitos alimentares, bebidas e produtos de higiene bucal. Esses fatores, atuando em conjunto ou mesmo isoladamente, podem interferir nas propriedades físicas e mecânicas dos materiais restauradores. Outros estudos devem ser realizados para avaliar esses parâmetros, fazendo associações de agentes que podem ser agressores aos materiais restauradores, tentando simular as condições clínicas.

## REFERÊNCIAS

Abate PF, Zahra VN, Macchi RL. Effect of photopolymerization variables on composite hardness. *J Prosth Dent.* 2001; 86(6); 632-5

Aguiar FHB, Lazzari CR, Lima DANL, Ambrosano GMB, Lovadino JR. Effect of light curing tip distance and resin shade on microhardness of a hybrid resin composite. *Braz Oral Res.* 2005a; 19(4): 302-6.

Aguiar FHB, Braceiro ATB, Ambrosano GMB, Lovadino JR. Hardness and diametral tensile strength of a hybrid composite resin polymerizes with different modes and immersed in ethanol or distilled water media. *Dent Mater.* 2005b; 21:1098-1103.

Aguiar FHB, Oliveira TRV, Lima DANL, Ambrosano GMB, Lovadino JR. Microhardness of different thicknesses of resin composite polymerizes by convectional photocuring at different distances. *Gen Dent.* 2008; 56(2):144-8.

Aguiar FHB, Oliveira TRV, Lima DANL, Paulillo LAM, Lovadino JR. Effect of light curing modes and ethanol immersion media on the susceptibility of a microhybrid composite resin to staining. *J Appl Oral Sci.* 2007; 15(2):105-9.

Almeida GS, Poskus LT, Guimarães JG, da Silva EM. The effect of mouthrinses on salivary sorption, solubility and surface degradation of a nanofilled and a hybrid resin composite. *Oper Dent.* 2010 Jan-Feb;35(1):105-11.

Aravamudhan K, Rakowski D, Fan PL. Variaton of depth of cure and intensity with distance using LED curing lights. *Dent Mater.* 2006; 22(11): 988-94.

Asmussen E, Peutzfeldt A. Two-step curing: influence on conversion and softening of a dental polymer. *Dent Mater.* 2003 Sep;19(6):466-70.

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

Bagheri R, Burrow MF, Tyas M. Influence of food-simulating solutions and surface finish on susceptibility to staining of aesthetic restorative materials. *J Dent.* 2005; 33(5):389-98.

Benetti AR, Asmussem E, Munksgaard EC, Dewaele M, Peutzfeldt, Leloup G, Devaux J. Softening and elution of monomers in ethanol. *Dent Mater.* 2009 25:1007-13.

Berger SB, Paliolol ARM, Cavalli V, Giannini M. Characterization of water sorption, solubility and filler particles of light-cured composites resins. *Braz Dent J.* 2009; 20(4):314-8.

Cavalcanti AN, Mitsui FH, Ambrosano GM, Mathias P, Marchi GM. Effect of different mouthrinses on Knoop hardness of a restorative composite. *Am J Dent.* 2005 Dec;18:338-40.

Ciccione-Nogueira JC, Borsatto MC, Souza-Zaroni WC, Ramos PP, Palma-Dibb RG. Microhardness of composite resins at different depths varying the post-irradiation time. *J Appl Oral Sci.* 2007; 15(4):305-9.

Corciolani G, Vichi A, Davidson CL, Ferrari M. The influence of tip geometry and distance on light-curing efficacy. *Oper Dent.* 2008 May-Jun;33(3):325-31.

Correr-Sobrinho L, Lima AA, Consani S, Sinhoreti MAC, Knowles JC. Influence of curing tip distance on composite Knoop hardness values. *Braz Dent J.* 2000; 11(1):11-17.

da Silva EM, Almeida GS, Poskus LT, Guimarães JG. Relationship between the degree of conversion, solubility and salivary sorption of a hybrid and a nanofilled resin composite. *J Appl Oral Sci.* 2008 Apr;16(2):161-6.

de Alexandre RS, Sundfeld RH, Briso AL, Bedran-Russo AK, Valentino TA, Sundfeld ML. Effect of 10% carbamide peroxide dental bleaching on microhardness of filled and unfilled sealant materials. *J Esthet Restor Dent.* 2006;18(5):273-8;

de Araújo CS, Schein MT, Zanchi CH, Rodrigues SA Jr, Demarco FF. Composite resin microhardness: the influence of light curing method, composite shade, and depth of cure.

J Contemp Dent Pract. 2008 May 1;9(4):43-50.

Fabre HSC, Fabre S, Cefaly DFG, Carrilho MRO, Garcia FCP, Wang L. Water sorption and solubility of dentin bonding agents light-cured with different light sources. J Dent. 2007;35(3):253-8.

Felix CA, Price RBT. The effect of distance from light source on light intensity from curing lights. J Adhes Dent. 2003; 5(4):283-91.

Ferracane JL. Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks. Dent Mater 2006;22:211–22.

Gonçalves L, Filho JD, Guimarães JG, Poskus LT, Silva EM. Solubility, salivary sorption and degree of conversion of dimethacrylate-based polymeric matrixes. J Biomed Mater Res B Appl Biomater. 2008 May;85(2):320-5.

Gürdal P, Güniz Akdeniz B, Hakan Sen B. The effects of mouthrinses on microhardness and colour stability of aesthetic restorative materials. J Oral Rehabil 2002; 29:895-901.

Hubbezoğlu I, Bolayir G, Doğan OM, Doğan A, Ozer A, Bek B. Microhardness evaluation of resin composites polymerized by three different light sources. Dent Mater J. 2007 Nov;26(6):845-53.

Ilie N, Hickel R. Macro-, micro- and nano-mechanical investigations on silorane and methacrylate-based composites. Dent Mater. 2009; 25(6):810-9.

Imazatto S, McCabe JF, Tarumi H, Ehara A, Ebisu S. Degree of conversion of composites measured by DTA and FTIR. Dent Mater. 2001; 17(2):178-83.

Janda R, Roulet JF, Latta M, Rüttermann S. Water sorption and solubility of contemporary resin-based filling materials. J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater 2007;82B:545-551.

Lima DA, De Alexandre RS, Martins AC, Aguiar FH, Ambrosano GM, Lovadino JR. Effect

of curing light and bleaching agents on physical properties of a hybrid composite resin. *J Esthet Restor Dent.* 2008 Aug;20(4):266-75.

Lindberg A, Peutzfeldt A, van Dijken JW. Effect of power density of curing unit, exposure duration, and light guide distance on composite depth of cure. *Clin Oral Investig.* 2005 Jun;9(2):71-6.

Lopes LG, Jardim Filho Ada V, de Souza JB, Rabelo D, Franco EB, de Freitas GC. Influence of pulse-delay curing on sorption and solubility of a composite resin. *J Appl Oral Sci.* 2009 Jan-Feb;17(1):27-31.

Malacarne J, Carvalho RM, Goes MF, Svizero N, Pashley DH, Tay FR, et al. Water sorption/solubility of dental adhesive resins. *Dent Mater.* 2006; 22(10):973-80.

Mitra SB, Wu D, Holmes BN. An application of nanotechnology in advanced dental materials. *J Am Dent Assoc.* 2003 Oct;134(10):1382-90.

Moon HJ, Lee YK, Lim BS, Kim CW. Effects of various light curing methods on the leachability of uncured substances and hardness of a composite resin. *J Oral Rehabil.* 2004 Mar;31(3):258-64.

Moore BK, Platt JA, Borges G, Chu TM, Katsilieri I. Depth of cure of dental resin composites: ISO 4049 depth and microhardness of types of materials and shades. *Oper Dent.* 2008 Jul-Aug;33(4):408-12.

Okada K, Tosaki S, Hirota K, Hume WR. Surface hardness change of restorative filling materials stored in saliva. *Dent Mater* 2001; 17(1):34-9.

Ortengren U, Andersson F, Elgh U, Terselius B, Karlsson S. Influence of pH and storage time on the sorption and solubility behavior of three composite resin materials. *J Dent.* 2001 Jan;29(1):35-41.

Palin WM, Fleming GJ, Burke FJ, Marquis PM, Randall RC. Monomer conversion versus flexure strength of a novel dental composite. *J Dent.* 2003;31(5):341-51.

Polydorou O, Trittler R, Hellwig E, Kümmerer K. Elution of monomers from two conventional dental composite materials. *Dent Mater*. 2007 Dec;23(12):1535-41

Price RB, Derand T, Sedarous M. Effect of distance on the power density from two light guides. *J Esthet Dent*. 2000; 12(6):320-7.

Price RB, Felix CA, Andreou P. Effects of resin composite composition and irradiation distance on the performance of curing lights. *Biomaterials*. 2004 Aug;25(18):4465-77.

Rode KM, Kawano Y, Turbino ML. Evaluation of curing light distance on resin composite microhardness and polymerization. *Oper Dent*. 2007; 32(6): 571-8.

Schulze KA, Marshall SJ, Gansky SA, Marshall GW. Color stability and hardness in dental composites after accelerated aging. *Dent Mater*. 2003 Nov;19(7):612-9.

Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G. Study of water sorption, solubility and modulus of elasticity of light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials*. 2003; 24(4): 655-65.

Sideridou ID, Archilias DS. Elution study of unreacted Bis-GMA, TEGDMA, UDMA, and Bis-EMA from light-cured dental resins and resin composites using HPLC. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2005; 74(1):617-26.

Sideridou ID, Karabela MM, Vouvoudi ECh. Dynamic thermomechanical properties and sorption characteristics of two commercial light cured dental resin composites. *Dent Mater*. 2008;24(6):737-43.

Soh MS, Yap AUJ. Influence of curing modes on crosslink density in polymer structures. *J Dent*. 2004; 32(4):321-6.

Thomé T, Steagall Jr W, Tachibana A, Braga SRM, Turbino ML. Influence of the distance of the curing light source and composite shade on hardness of two composites. *J Appl Oral Sci*. 2007; 15(6):486-91.

Toledano M, Osorio R, Osorio E, Fuentes V, Prati C, Garcia-Godoy F. Sorption and

solubility of resin-based dental materials. J Dent. 2003; 31(1):43-50.

Türker SB, Biskin T. The effect of bleaching agents on the microhardness of dental aesthetic restorative materials. J Oral Rehabil. 2002 Jul;29(7):657-61

Vandewalle KS, Roberts HW, Rueggeberg FA. Power distribution across the face of different light guides and its effect on composite surface microhardness. J Esthet Restor Dent. 2008;20(2):108-17;

Yearn JA. Factors affecting cure of visible light activated composites. Int Dent J. 1985 Sep;35(3):218-25.

# APÊNDICE

## 1. METODOLOGIA ILUSTRADA

### 1.1. DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

Os fatores em estudo foram o compósito nanoparticulado Filtek Z350 (3M ESPE, St Paul, MN, USA), a distância de fotoativação entre a ponta do aparelho e a superfície da resina composta em 3 níveis (0mm, 3mm e 6mm) e meios de imersão em 4 níveis (saliva artificial, Plax Sem Álcool, Plax FreshMint e Plax Whitening) Figura 1A, B, C, D e E. As variáveis de resposta foram o grau de conversão (superfície topo e base) e valores de sorção e solubilidade.



**Figura 1 – A:** compósito nanoparticulado Filtek™Z350 (3M ESPE, St Paul, MN, USA); **B:** Saliva Artificial; **C:** Plax FreshMint; **D:** Plax Sem Álcool; **E:** Plax Whitening.

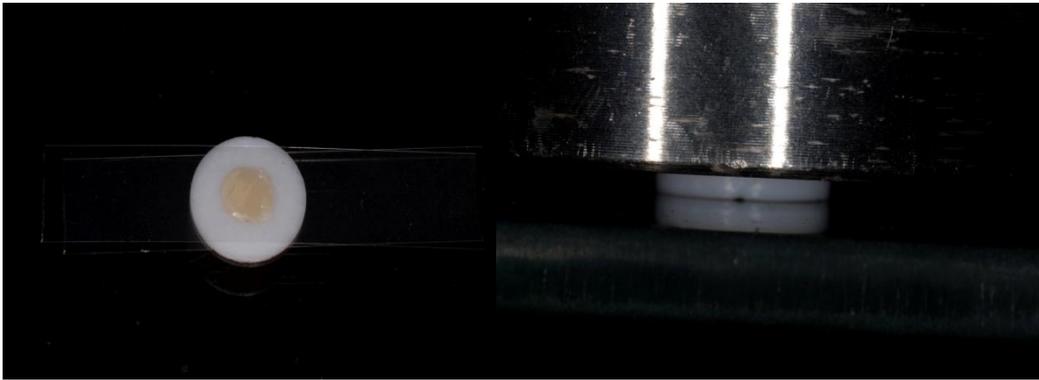
## 1.2. CONFEÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Sobre uma placa de vidro, foi colocada uma tira de poliéster (Dentsply, Petrópolis, Rio de Janeiro, Brasil) e uma matriz de teflon de 1mm de espessura e 6mm de diâmetro interno (Figura 2A). O compósito foi inserido no interior da matriz com o auxílio de uma espátula de titânio, em incremento único (Figura 2B e C).



**Figura 2A** – Matriz de teflon 6mm de diâmetro e 1mm de profundidade; **B:** compósito nanoparticulado a ser inserido em incremento único; **C:** tira de poliéster e matriz de teflon colocadas sobre uma placa de vidro.

Após o preenchimento da matriz de teflon com o compósito Filtek Z350™, outra tira de poliéster foi posicionada sobre o compósito, seguida de uma lamínula de vidro sobre a qual foi aplicada uma carga de 500g por 20 segundos, com o intuito de comprimir levemente o material e extravasar o excesso, obtendo uma superfície nivelada, lisa e de espessura padronizada (Figura 3ª, B, C).



**Figura 3A** – inserção do compósito na matriz em excesso; **B:** colocação de uma matriz de poliéster, uma lamínula de vidro e um peso de 500g por 20 segundos para compactar o material na matriz.

A lamínula de vidro foi então removida e a fotoativação dos espécimes foi realizada com o aparelho LED de segunda geração - Flash Lite 1401, o qual possui abertura de saída de luz de 8mm de diâmetro (Figura 4A e B).



**Figura 4A e B:** Aparelho fotopolimerizador LED FlashLite 1401, de segunda geração, com ponta de saída de luz de 8mm de diâmetro

A irradiância do aparelho para cada distância de fotoativação testada neste estudo foi calculada através da potência emitida pelo aparelho, mensurada por um potenciômetro (OPHIR, 10A-V2-SH; Ophir Optronics, Har – Hotzvim, Jerusalém, Israel) acoplado a um microprocessador (NOVA; Ophir Optronics). Após a obtenção dos valores de potência para cada distância experimental, foi calculada a área da ponta de saída de luz do aparelho em  $\text{cm}^2$ . A irradiância obtida para cada distância foi determinada pelo coeficiente entre o valor da potência e o valor da área da ponta de luz, expresso em  $\text{mW}/\text{cm}^2$ . Os valores de irradiância obtidos para as distâncias de 0mm, 3mm e 6mm foram,  $618 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ,  $478 \text{ mW}/\text{cm}^2$  e  $319 \text{ mW}/\text{cm}^2$ , respectivamente.

Para a padronização da distância de fotoativação, o aparelho fotoativador foi acoplado a um suporte, o qual possuía um paquímetro digital (Mitutoyo, Tokyo, Japão) que controlava as distâncias para cada grupo experimental em 0mm, 3mm e 6mm. Cada corpo de prova foi fotoativado por 20 segundos, segundo as recomendações do fabricante, com a ponta do aparelho posicionada perpendicularmente à superfície do material (Figuras 5).





**Figuras 5:** **A** - Aparelho fotoativador LED FlashLite 1401 acoplado ao dispositivo, o qual deixava a ponta do aparelho perpendicular a superfície do compósito. **B** – Paquímetro digital acoplado ao dispositivo que controlava as distâncias de fotoativação testadas neste estudo (0mm, 3mm e 6mm). **C** - Fotoativação do compósito para cada distância testada durante 20 segundos conforme recomendações do fabricante

Realizada a fotoativação, os corpos de prova foram retirados da matriz e os excessos laterais foram removidos com discos de lixa SofLex (3M ESPE, St Paul, MN, USA), de granulação média, acoplados a um motor em baixa rotação.

### 1.3. GRAU DE CONVERSÃO

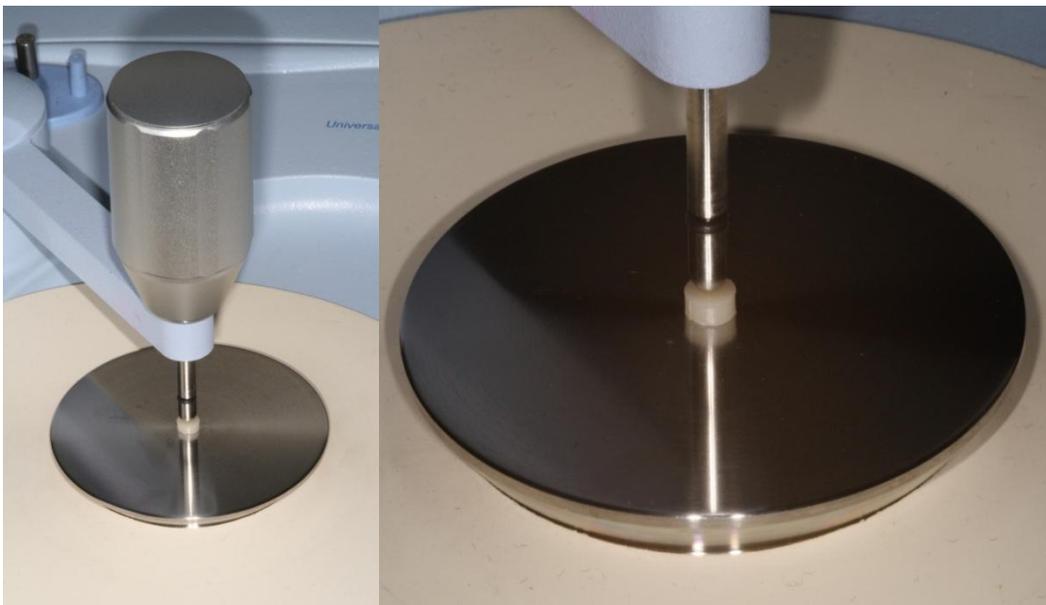
Para a mensuração do grau de conversão (DC) das 15 amostras polimerizadas ( $n=5$ ) nesta metodologia, foi necessária a obtenção do espectro de absorção dos materiais não polimerizados. O compósito foi inserido em matriz de 1mm de espessura e de 6mm de diâmetro, cobertos por matriz de poliéster entre duas lâminas de vidro, sob um peso de

500g durante 20 segundos, para assegurar a compactação do compósito não polimerizado na matriz.

Os espectros de absorção das amostras não polimerizadas foram obtidos através do espectrômetro Spectrum 100 FTIR/UATR (Perkin Elmer, EUA) que possui um elemento de refletância total atenuada acoplado - ATR, o qual possui um cristal horizontal de Seleneto de Zinco (Pike Technologies, Madison, WI, USA) no centro que funciona como substrato ativo para os raios infra-vermelhos.

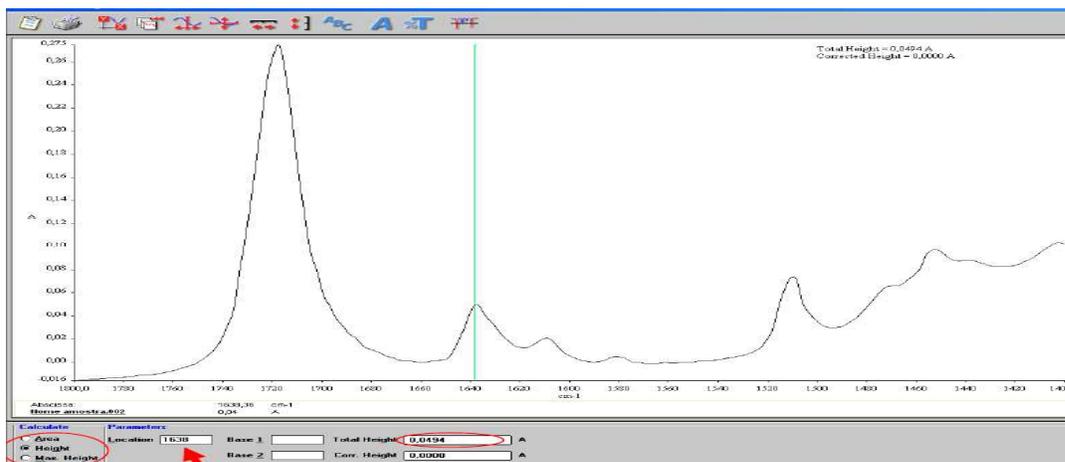
Assim, foram obtidos espectros infravermelhos, pelo método de absorvância, com auxílio do “software” Spectrum (PerkinElmer) presente em um microcomputador acoplado ao espectrômetro. O programa foi utilizado no modo de monitoramento da varredura, usando a apodização Happ-Genzel, com 16 varreduras por amostra e  $4\text{cm}^{-1}$  de resolução (Figura 6A e B).

Para análise do espectro do compósito Z350™, foi considerado o intervalo de  $1590$  a  $1660\text{ cm}^{-1}$ , para observações em  $1608$  e  $1638\text{ cm}^{-1}$ , sinalizando, respectivamente, as ligações vinílicas aromáticas do bisfenol e alifáticas do grupamento funcional metacrilato.



**Figura 6A e B** – Corpo de prova posicionado sobre o cristal de reflectância do aparelho FTIR, sob uma força de aproximadamente 98N exercida pela manivela do aparelho.

Após a análise inicial, foram mensurados os dados das amostras polimerizadas (Figura 7), utilizando-se os mesmos critérios para as amostras não polimerizadas.



**Figura 7** – Determinação dos valores de grau de conversão após determinação dos picos no gráfico.

O cálculo do grau de conversão foi baseado na proporção entre as duplas ligações de carbono alifáticas e aromáticas, usadas como padrão interno, nos estados polymerizados e não polymerizados. Durante a reação de polymerização, a absorbância das duplas ligações de carbono aromáticas permanece constante, enquanto que há redução da quantidade de duplas ligações alifáticas (-C=C-). A dupla ligação de carbono alifática absorve a energia no comprimento de onda de 1638 cm<sup>-1</sup>, enquanto que a aromática no comprimento de 1608 cm<sup>-1</sup>.

Para o cálculo, foi utilizada a técnica de baseline (Rueegeberg et al., 1990), traçado pelo próprio “software” Spectrum. A partir destes dados, foram mensurados alguns parâmetros pelo próprio “software”. A intensidade corrigida dos picos observados nos comprimentos de onda 1638 e 1608 cm<sup>-1</sup> foi utilizada na seguinte fórmula: R = intensidade em 1638cm<sup>-1</sup> / intensidade em 1608cm<sup>-1</sup>, sendo o grau de conversão (%) calculado da seguinte forma:

$$GC (\%) = \left( \frac{\left( \frac{1638\text{cm}^{-1}}{1608\text{cm}^{-1}} \text{ polimerizado} \right)}{\left( \frac{1638\text{cm}^{-1}}{1608\text{cm}^{-1}} \text{ não polimerizado} \right)} \right) \times 100$$

$$\text{Grau de conversão (\%)} = 100 - \text{Ligações duplas residuais (\%)}$$

#### 1.4. SORÇÃO E SOLUBILIDADE

Após a confecção das 60 amostras (n=5), o teste de sorção e solubilidade foi realizado de acordo com a norma ISO 4049/2000, no entanto com modificação nas dimensões e forma de ativação das amostras. Após a fotoativação, as amostras foram removidas da matriz e armazenadas secas em recipientes escuros, a 37°C por 24 horas. Seguidamente, os corpos de prova foram colocados em um dessecador com em sílica gel COD1911- 4mm (Dinâmica Química Contemporânea Ltda, Diadema, SP, Brasil), para remoção da água livre, como recomendado pela norma para materiais resinosos (Figura 8A e B).



**Figuras 8** – Dissecador a vácuo contendo sílica gel e amostras armazenadas separadamente em *ependorfes*.

Durante todo período de dissecação, os corpos de prova foram mantidos em estufa bacteriológica com temperatura controlada em 37°C e foram pesados periodicamente em uma balança analítica de alta precisão Chyo JEX-200(YMC Co, Ltd, Toquio, Japão) até a

obtenção de uma massa constante ( $m_1$ ), ou seja, até quando a perda de massa fosse menor ou igual a 0,1mg (Figuras 9A e B).



**Figuras 9** – Balança analítica digital Chyo JEX-200

Após estabilização da massa inicial, o diâmetro e a espessura iniciais foram medidos em quatro pontos equidistantes utilizando um paquímetro digital (Mitutoyo, Tokyo, Japão), sendo que tais medidas foram utilizadas para cálculo do volume das amostras em  $\text{mm}^3$  (Figuras 10A e B)



**Figura 10A** – Quatro aferições equidistantes da espessura dos corpos de prova através de um paquímetro digital. **B** – 4 aferições equidistantes do diâmetro dos corpos de prova

através de um paquímetro digital. Após obtenção das medidas era calculada uma média para mensuração do volume do corpo de prova.

Os discos foram colocados individualmente em “ependorfes” e imersos em 1ml de saliva artificial. Duas vezes por dia, os discos eram imersos em 2ml das soluções de enxaguatórios durante dois minutos (12 horas de intervalo entre cada imersão) e agitados em mesa de rotação orbital (CFT MA 140, Marconi, Piracicaba, São Paulo, Brasil). Depois da imersão nas soluções de enxaguatórios, os discos foram imersos novamente em saliva artificial. Um grupo controle foi mantido em saliva artificial a 37 ° C durante todo o experimento (Figura 11).



**Figura 11** – Corpo de prova imerso em 2ml de solução enxaguatória

Após 30 dias de imersão nas respectivas soluções, os discos foram retirados dos “ependorfes”, lavados em água destilada, secados e pesados (m2). Os discos foram novamente colocados no dessecador (Figura 12), contendo sílica gel a 37°, e pesados periodicamente até que a variação de massa fosse inferior a  $\pm 0,1$  mg, obtendo a massa final (m3).



**Figura 12** – Corpos de prova dentro dos respectivos ependorfes e pesados periodicamente até a obtenção de uma massa constante após o período de sorção.

Após a estabilização das massas, a sorção ( $S_p$ ) e solubilidade ( $S_l$ ) foram calculadas em  $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ , através das seguintes fórmulas:

$$S_l = \frac{m_1 - m_3}{V} \quad | \quad S_p = \frac{m_2 - m_3}{V}$$

Onde:

$m_1$  = massa inicial, antes da imersão nas soluções;

$m_2$  = massa após imersão nas soluções;

$m_3$  = massa após o segundo ciclo de dissecação;

$V$  = volume das amostras em  $\text{mm}^3$ .