



**Universidade Federal do Rio Grande do Norte**

**Centro de Ciência e da Saúde**

**Departamento de Odontologia**

**JOÃO MARCOS DE BRITO**

**CONVERSÃO DE SISTEMAS ADESIVOS EXPERIMENTAIS CONTENDO  
FOTOINICIADORES ALTERNATIVOS FOTOATIVADOS COM LED'S DE  
SEGUNDA E TERCEIRA GERAÇÃO.**

**NATAL RN**

**2014**

João Marcos de Brito

**CONVERSÃO DE SISTEMAS ADESIVOS EXPERIMENTAIS CONTENDO  
FOTOINICIADORES ALTERNATIVOS FOTOATIVADOS COM LED'S DE  
SEGUNDA E TERCEIRA GERAÇÃO.**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao Departamento de  
Odontologia da Universidade Federal  
do Rio Grande do Norte, como parte do  
requisito para obtenção do título de  
cirurgião – dentista.

**Orientador:** Prof. Dr Boniek Castillo Dutra Borges.

**NATAL RN**

**2014**

## CONVERSÃO DE SISTEMAS ADESIVOS EXPERIMENTAIS CONTENDO FOTOINICIADORES ALTERNATIVOS FOTOATIVADOS COM LED'S DE SEGUNDA E TERCEIRA GERAÇÃO.

### RESUMO:

**Objetivo:** avaliar o grau de conversão dos sistemas adesivos experimentais formulados com fotoiniciadores alternativos e o catalizador de polimerização difeniliodônio, quando fotoativados com LED's de segunda e terceira geração. **Metodologia:** foram utilizados quatorze sistemas adesivos experimentais contendo, canforoquinona, bis - aquil fosfínico (BAPO), fenilpropadiona (PPD), o catalizador difeniliodônio e o co - iniciador EDMAB, manipulados, tendo-se como solvente o etanol. O grau de conversão foi analisado por um aparelho de espectroscopia infravermelho acoplado a um dispositivo total atenuado. Uma gota de cada sistema adesivo (n=5) foi aplicada sobre o cristal de seleneto de zinco. Os quais foram volatilizados por 10 segundo a uma distância de 20 cm. Os sistemas adesivos foram fotoativados com os LED's coltene e bluephase durante 20 segundos a uma distância de 20 cm. O espectro de absorção dos sistemas adesivos polimerizados e não polimerizado foi obtido na região entre 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ , com 32 varreduras na resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Considerou-se o intervalo de 1590 a 1660 $\text{cm}^{-1}$  para observações da absorbância em 1608 a 1638  $\text{cm}^{-1}$ , as quais sinalizam, respectivamente os picos de absorção das ligações vilínicas aromáticas e alifáticas. Os resultados do DC (%) foram obtidos através da equação:  $DC = 100 \times \left[ 1 - \left( \frac{R_{\text{polimerizado}}}{R_{\text{não polimerizado}}} \right) \right]$ . **Resultados:** Para a maioria dos sistemas adesivos, o LED de terceira geração propiciou grau de conversão estatisticamente superior, com exceção dos sistemas adesivos contendo apenas CQ e CQ + difeniliodônio. Os sistemas adesivos fotoativados com os LED de segunda geração, os que continha CQ em sua composição apresentou um valor de conversão maior. Já os sistemas adesivos fotoativados com o LED de terceira geração, os fotoiniciadores com as seguintes formulações CQ + PPD + BAPO + difeniliodônio, BAPO + PPD + difeniliodônio, PPD + difeniliodônio e BAPO + difeniliodônio apresentaram uma maior conversão. **Conclusão:** Os LED's influenciam diretamente no grau de conversão dos sistemas adesivos alternativos, dependendo da composição do fotoiniciador.

**Palavras chaves:** Luzes de cura. Fotoiniciadores dentários. Adesivos dentários.

CONVERSION OF EXPERIMENTAL SYSTEM CONTAINING  
PHOTOINITIATORS ROUND WITH ALTERNATIVE PHOTOACTIVE LEDS  
SECOND AND THIRD GENERATION

**ABSTRACT:**

**Objective:** To evaluate the degree of conversion of experimental adhesive system formulated with photoinitiators and alternative catalyst for the polymerization difeniliodônico when photoactivated with LED's second and third generation. **Methodology:** phosphinic Aquil (BAPO), fenilpropadiona (PPD), the catalyst and co difeniliodônico - EDMAB initiator, manipulated, having ethanol as solvent adhesives containing fourteen experimental systems, camphorquinone, bis been used. The conversion degree was analyzed by infrared spectroscopy apparatus Dede coupled attenuated total device. A drop of each adhesive system (n = 5) was applied onto the selenide crystal. Which were volatilized for 10 second at a distance of 20 cm. The adhesive systems were photocured with coltene blueplese and LEDs for 20 seconds at a distance of 20 cm. The absorption spectrum of adhesive systems polymerized and unpolymerized was obtained in the region between 4000-650 cm<sup>-1</sup> with 32 scans at a resolution of 4 cm<sup>-1</sup>. Was considered as the interval 1590 to 1660cm<sup>-1</sup> to observations of absorbance at 1608 to 1638 cm<sup>-1</sup> which indicate respectively the absorption peaks of aromatic and aliphatic bonds vilinicas. The results of the DC (%) were obtained using the equation:  $DC = 100 \times [1 - ((R \text{ polymerized}) / (\text{uncured R}))]$ . **Results:** For most adhesive systems, LED third generation provided statistically higher degree of conversion, with the exception of adhesive systems containing only CQ and CQ + difeniliodônico. The light cured adhesive systems with second-generation LED, which contained the CQ in its composition had a value of greater conversion. Already adhesive systems photoactivated with LED third generation, photoinitiators with the following formulations CQ + PPD + BAPO + difeniliodônico, BAPO + difeniliodônico + PPD, PPD + difeniliodônico and BAPO + difeniliodônico. **Conclusion:** The LEDs directly influence the degree of conversion of the alternative adhesive systems, depending on the composition of the photoinitiator.

**Key words:** curing lights. Dental photoinitiators. Dental adhesives.

## INTRODUÇÃO

A ciência da fotoativação vem ganhando destaque nos últimos anos, destaque no que diz respeito ao mundo dos materiais dentários e também na confecção de novos sistemas adesivos. O processo de fotoativação por sua vez depende de vários fatores como o fotoiniciador a ser utilizado, os co – iniciadores e os aparelhos fotoativadores<sup>1</sup>.

Os fotoiniciadores agem absorvendo luz, e gerando radicais livres, os quais convertem monômeros em polímeros. Dentre eles se destaca a canforoquinona, foi desenvolvido por Dart e Nemck em 1971 e age por meio de abstração de hidrogênio sobre influência de amins terciárias. Um dos problemas deste fotoiniciador é causar amarelamento na estrutura da resina composta<sup>2</sup>. Outros fotoiniciadores estão sendo desenvolvidos para tentar compensar este problema de coloração causado pela CQ, como o PPD, que é um indicado como substituto da CQ, por não sofrer influência das amins terciárias e por desenvolver um menor estresse sobre a resina. Outro fotoiniciador que está sendo ultimamente estudado é o BAPO, ele foi desenvolvido a partir da canforoquinona e age por meio de alfa – clivagem. <sup>1,2</sup>.

Outro fator que influencia na fotoativação é o tipo de aparelho fotopolimerizador, onde se pode citar os LED (diodos emissores de luz) de segunda e de terceira geração (os monofásicos e os polifásicos respectivamente) e os convencionais a base de quartzo – turgênio – halogênio (QTH)<sup>3</sup>. O QTH é o mais utilizado, mas apresenta uma desvantagem que é produção de calor, diferente dos LED's que são aparelhos práticos e produz uma quantidade menor de calor. O LED de segunda geração, por sua vez, não tem a capacidade de ativar alguns fotoiniciadores e consequentemente pode haver problemas na reação de polimerização, podendo influenciar em varias propriedades das restaurações de resina composta.

O tipo de fotoiniciador ou a fonte de luz que foi utilizada podem influenciar em várias propriedades das restaurações. Um desses fatores seria o grau de conversão, que pode ser definido como a porcentagem de conversão de monômeros para polímeros, método importante para medir o desempenho de polimerização<sup>1,2</sup>. O qual é influenciado por alguns fatores, como a atividade da fotoiniciação dos fotoiniciadores e intensidade da irradiação das lâmpadas<sup>2</sup>.

Por fim, o objetivo deste estudo é avaliar o grau de conversão de sistemas adesivos experimentais formulados com fotoiniciadores alternativos e o catalizador de polimerização difeniliodônio, quando fotoativados com LED's de 2ª e 3ª geração.

## MÉTODOS E MATERIAIS

Quatorze sistemas adesivos experimentais, contendo os fotoiniciadores canforoquinona, bis – aquil fosfínico (BAPO), fenilpropadiona (PPD), o catalizador difeniliodônio, e o co – iniciador etil 4-dimetilamino benzoato (EDMAB) foram manipulados, tendo - se como solvente o etanol (peso 20%). A concentração e a composição de cada sistema adesivo estão descritos na tabela abaixo (tabela 1).

TABELA 1 - adesivos alternativos, sua composição e concentração.

Adesivos	Componentes	Concentrações respectivamente
Adesivo 01	CQ / EDMAB	1,2 % / 1,2 %
Adesivo 02	CQ/PPD/EDMAB	0,6 % / 0,6 % / 1,2%
Adesivo 03	CQ/BAPO/EDMAB	0,6% / 0,6 %/ 1,2%
Adesivo 04	CQ/PPD/BAPO/EDMAP	0,4 % / 0,4%/ 0,4%/ 1,2%
Adesivo 05	BAPO/PPD/EDMAB	0,6%, / 0,6% / 1,2%
Adesivo 06	PPD/EDMAB	1,2% / 1,2%
Adesivo 07	BAPO/EDMAB	1,2% / 1,2%
Adesivo 08	CQ / EDMAB	1,2 % / 1,2 % + 1% defeniliodônio
Adesivo 09	CQ/PPD/EDMAB	0,6 % 0,6 % / 1,2%+ 1% defeniliodônio
Adesivo 10	CQ/BAPO/EDMAB	0,6% / 0,6 %/ 1,2%+ 1% defeniliodônio
Adesivo 11	CQ/PPD/BAPO/EDMAP	0,4 % / 0,4%/ 0,4%/ 1,2%+ 1% defeniliodônio
Adesivo 12	BAPO/PPD/EDMAB	0,6%, / 0,6% / 1,2%+ 1% defeniliodônio
Adesivo 13	PPD/EDMAB	1,2% / 1,2%+ 1% defeniliodônio
Adesivo 14	BAPO/EDMAB	1,2% / 1,2%+ 1% defeniliodônio

CQ: canforoquinona; PPD: fenilpropodiona; BAPO: bis – aquil fosfínico; EDMAB: etil 4 – dimetil benzoato.

Uma gota de cada sistema adesivo de 5 $\mu$ l (n=5) foi aplicada sobre cristal de seleneto de zinco (FTIR). Como está demonstrado nas figuras 1 e 2

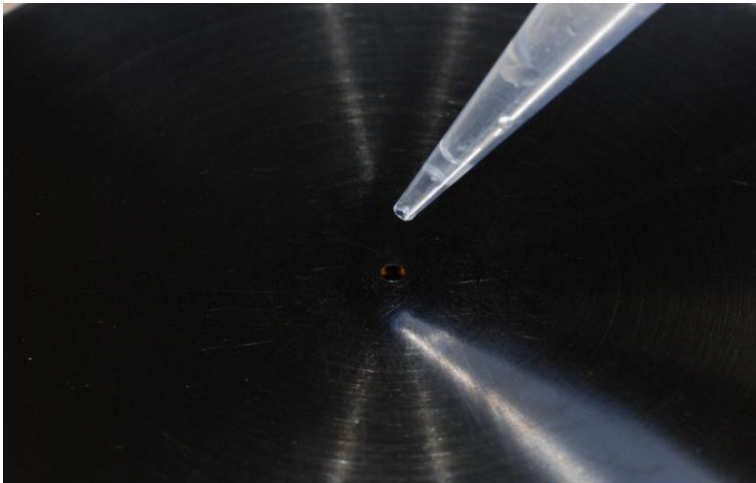


Figura 1: coleta de 5 $\mu$ l e despejado sobre o cristal de FTIR

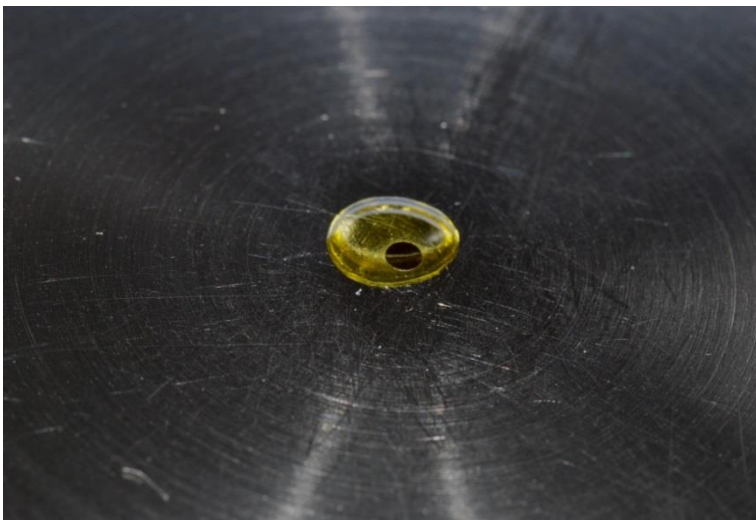


Figura 2: coleta de 5 $\mu$ l e despejado sobre o cristal de FTIR

Os sistemas adesivos foram volatilizados com jato de ar durante 10 segundos a uma distância de 20 cm. Após a volatilização do solvente, os sistemas adesivos foram fotoativados com os LED coltene POWERFUL, CORDELESS (segunda geração) e bluephase G2, ivoclar/Vivadent (terceira geração) durante 20 segundos a uma distância de 3 cm. Representado nas figuras 3 e 4.

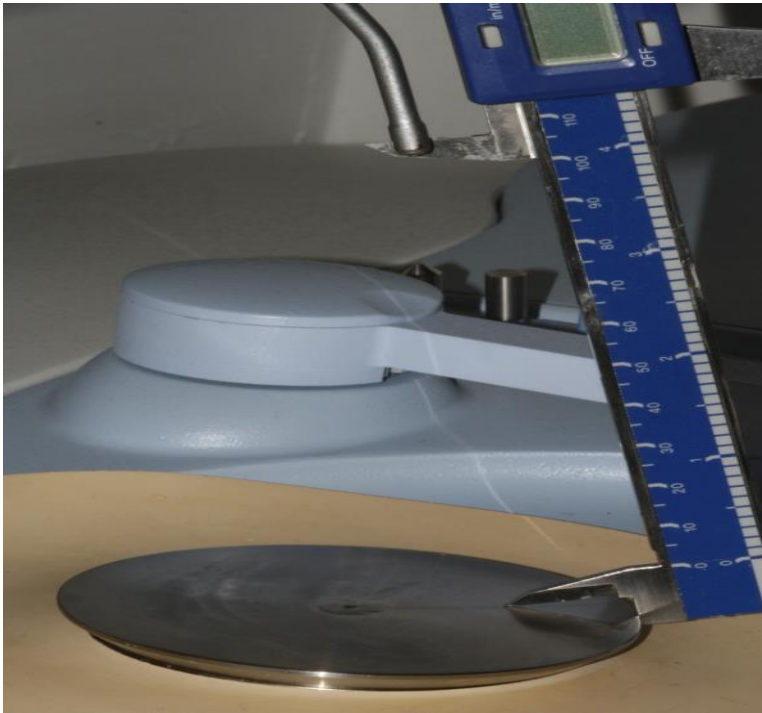


Figura 3: volatilização do sistema adesivo

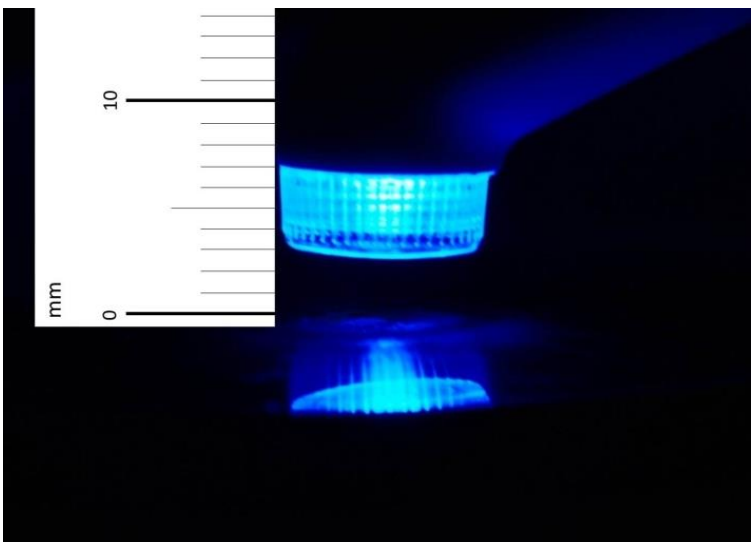


Figura 4: fotoativação por 10 segundos.



O grau de conversão foi analisado por meio do aparelho de espectroscopia infravermelha transformada de Fourier – FTIR (espectrum 100, PekinElmer, Sheton, CT, USA) acoplado a um dispositivo de flexão total atenuado – ATR (PerkinElmer, Sheton, CT, USA).

O espectro de absorção dos sistemas adesivos polimerizados e não polimerizados foi obtidos na região entre 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ , com 32 varreduras na resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Considerou-se o intervalo de 1590 a 1660  $\text{cm}^{-1}$  para observações da absorbância em 1608 a 1638  $\text{cm}^{-1}$ , as quais sinalizam, respectivamente os picos de absorção das ligações vilínicas aromáticas e alifáticas. Os resultados do DC (%) foram obtidos através da equação:

Na qual R representa a razão entre o pico de absorção em 1638 – 1608  $\text{cm}^{-1}$

$$DC = 100 \times \left[ 1 - \left( \frac{R_{\text{polimerizado}}}{R_{\text{nãopolimerizado}}} \right) \right]$$

## RESULTADOS

TABELA 2: grau de conversão (desvio padrão) (%) dos sistemas adesivos fotoativados com LED's de 2ª e 3ª geração

Sistemas adesivos	LED's de 2ª geração %	LED's de 3ª geração %
CQ / EDMAB	79,1(5,4) aA	69,2 (3,4) cdB
CQ/PPD/EDMAB	53,2 (8,1) bA	56,6 (7,3) fA
CQ/BAPO/EDMAB	34,8 (8,1) efgB	74,1 (6,4) bcdA
CQ/PPD/BAPO/EDMAP	39,6 (5,1) defB	66,0 (6,1) deA
BAPO/PPD/EDMAB	32,0 (7,3) fgB	77,9 (5,2 ) bcA
PPD/EDMAB	45,8 (3,4) bcdB	74,3 (6,1) bcdA
BAPO/EDMAB	32,2 (6,7) fgB	81,6 (6,1) bA
CQ/EDMAB	51,4 (7,8) bcA	44,8 (4,7) gB
defeniliodônio		
CQ/PPD/EDMAB	38,3 (7,0) defB	57,6 (5,6) efA
defeniliodônio		
CQ/BAPO/EDMAB	34,1 (5,3) efgB	59,5 (4,9) efa
defeniliodônio		
CQ/PPD/BAPO/EDMAP	29,3 (7,8) ghB	95,8 (1,2) aA
defeniliodônio		
BAPO/PPD/EDMAB	26,6 (5,6) ghB	93,5 (5,0) aA
defeniliodônio		
PPD/EDMAB	42,6 (6,4) cdeB	94,6 (2,1) aA
defeniliodônio		
BAPO/EDMAB	21,2 (7,4) hB	98,1 (1,0) aA
defeniliodônio		

CQ: canforoquinona; PPD: fenilpropodiona; BAPO: bis – aquil fosfínico; # Letras distintas na mesma linha indicam diferença estatisticamente significantes ( $p < 0.05$ ), letras maiúsculas: linhas, letras minúsculas: colunas

Para a maioria dos sistemas adesivos, o LED de terceira geração propiciou grau de conversão estatisticamente superior, com exceção dos sistemas adesivos contendo apenas CQ e CQ + defeniliodônio.

Para os materiais fotoativados pelo LED de segunda geração, o sistema adesivo contendo apenas CQ mostrou o maior grau de conversão, enquanto aquele contendo BAPO + defeniliodônio apresentou o menor grau de conversão.

Por sua vez, para os materiais fotoativados pelo LED de terceira geração, os adesivos contendo CQ + PPD + BAPO+ difeniliodônio, BAPO + PPD + difeniliodônio, PPD + difeniliodônio e BAPO + difeniliodônio mostraram os maiores valores de conversão, enquanto o material contendo CQ + difeniliodônio apresentou o menor valor.

## DISCUSSÃO

Os LED's são aparelhos emissores de luz que absorvem picos de bandas estreitas, são de tamanho prático e conduzem menos calor. Esses aparelhos influenciam diretamente no grau de conversão dos sistemas adesivos, a partir do comprimento de onda emitido por eles.<sup>1,6</sup>

Neste estudo se utilizou dois tipos de LED's o de segunda e terceira geração. Quando os sistemas adesivos foram fotoativados com LED's de terceira geração apresentaram estatisticamente maior grau de conversão do que o de segunda geração. Apesar dos LED's monofásicos emitirem uma alta intensidade de luz eles não conseguem promover a fotoativação de alguns fotoiniciadores e co-iniciadores. Esta dificuldade é revertida pelo de terceira geração, que consegue ativar estes co - iniciadores e fotoiniciadores e também por causa do comprimento da banda de luz<sup>3,4</sup>.

Quando os sistemas adesivos deste trabalho que foram ativados com o LED de segunda geração, os que tinham apenas a CQ e CQ + difeniliodônio na sua composição apresentaram um maior grau de conversão, isso é explicado por que o LED monofásico apresenta uma banda de radiação em torno de 460 nm e canforoquinona ter um espectro de absorção em 468 nm, desse modo o espectro de absorção da CQ é muito próximo do pico emissão do LED, com isso a conversão do monômero em polímero se torna ideal<sup>3,4</sup>. Esta conversão acontece também porque as amins terciárias tem a facilidade de ser liberada neste espectro de ação.<sup>6, 7, 8,9</sup>

O BAPO + difeniliodônio foi o que apresentou o menor grau de conversão dos fotoiniciadores fotoativados com o LED coltene, pois este fotoiniciador tem um espectro de absorção bastante inferior ao do LED de segunda geração, com isso não sendo eficiente para promover a conversão eficiente, além de que este tipo de fotoiniciador não é dependente de amins terciárias.<sup>3,12</sup>

No caso dos sistemas adesivos que foram fotoativados com o LED bluephase, os que continham em sua composição CQ + BAPO + PPD + difeniliodônio, BAPO + PPD + difeniliodônio, PPD + difeniliodônio e BAPO + difeniliodônio apresentaram maior grau de conversão, isso porque o BAPO apresenta um pico de absorção em torno de 365 a 416 nm e o PPD com pico de absorção de 400 nm, por sua vez o LED de terceira geração apresenta um espectro de radiação de 390 a 430nm com um pico de 410 nm, dessa forma o pico de absorção dos fotoiniciadores é próximo da do espectro de ação do LED, contribuindo para a maior conversão de monômeros em polímeros.<sup>3, 4, 10,16</sup>

Esse fotoiniciadores, BAPO e PPD, apresentaram um maior grau de conversão quando ativados com o LED de terceira geração, porque eles também não têm necessariamente a necessidade de terem amins terciárias para reagirem, pois o BAPO age por meio de clivagem, onde a clivagem promove a liberação de moléculas capazes

de iniciar a polimerização e o PPD age por abstração de prótons durante a fotoativação<sup>2,6, 13,14</sup>.

Já os sistemas adesivos contendo CQ + difeniliodônio na sua composição foi o que apresentou menor grau de conversão quando fotoativados com o LED de terceira geração, isso por que a faixa estreita do LED não age sobre espectro de absorção da CQ<sup>3</sup>.

## CONCLUSÃO:

O presente estudo demonstrou que o tipo de LED influencia diretamente no grau de conversão dos sistemas adesivos alternativos, dependendo da composição dos fotoiniciadores.

## REFERÊNCIAS:

- 1- Kunio I, Takeshi E. A review of the development of radical photopolymerization initiators used for designing light-curing dental adhesives and resin composites. *Dental Materials Journal* 2010;29: 481-501.
- 2- Kunio .I et al. UV-VIS spectra and photoinitiation behaviors of acylphosphine oxide and bisacylphosphine oxide derivatives in unfilled, light-cured dental resins. *Dental Materials Journal* 2008; 23: 765-774.
- 3- Hiroyuki A et al. Effect of various visible light photoinitiators on the polymerization and color of light-activated resins. *Dental Materials Journal* 2009; 28: 454-460.
- 4- Jae-seong S et al. Interaction of LED light with coinitiator-containing composite resins: Effect of dual peaks. *Journal of Dentistry* 2012; 40: 836-842.
- 5- Atai M. Watts DC. A new kinetic model for the photopolymerization shrinkage-strain of dental composites and resin-monomers. *Dental Materials*; 22: 785 -791.
- 6- . Jandta KD et al. depth of cure and compressive strength of dental composites cured with blue light emitting diodes (led s). *Estados Unidos: Dental Materials* 2000; 16: 41 – 47.
- 7- Schneider, L FJ. et al. Alternative photoinitiator system reduces the rate of stress development without compromising the final properties of the dental composite. *Dental Materials* 2009; 25: 566-572.
- 8- Schneider, L F J. et al. Effect of co-initiator ratio on the polymer properties of experimental resin composites formulated with camphorquinone and phenylpropanedione. *Dental Materials* 2010; 25: 369-375.
- 9- Schneider, L F J. et al. Influence of photoinitiator type on the rate of polymerization, degree of conversion, hardness and yellowing of dental resin composites. *Dental Materials* 2013; 24: 1169-1177.
- 10- Oliveira, K M C et al. Photoelastic evaluation of the effect of composite formulation on polymerization shrinkage stress. *Dental Materials* 2012 ;26: 202-208.
- 11- ElyC et al. Polymerization kinetics and reactivity of alternative initiators systems for use in light-activated dental resins. *Dental Materials* 2012; 28: 1199-1206.
- 12- Emami N. et al. Influence of light-curing procedures and photo-initiator/co-initiator composition on the degree of conversion of light-curing resins. *Journal Of Materials Science: MATERIALS IN MEDICINE* 2005; 16:.47-52.

- 13- Albuquerque PP A. et al. Color stability, conversion, water sorption and solubility of dental composites formulated with different photoinitiator systems. *Journal of dentistry* 2013; 4:67-72.
- 14- Porto IC C M. et al. Influence of the photoinitiator system and light photoactivation units on the degree of conversion of dental composites. *Restorative Dentistry* 2010;24: 475-487.
- 15- Shin D; et al. Degree of conversion and color stability of the light curing resin with new photoinitiator systems. *Dental Materials* 2009; 25: 1030-1038.
- 16- Uhl A; Mills R W.; Jandt K D.. Polymerization and light-induced heat of dental composites cured with LED and halogen technology. *Biomaterials* 2003; 24: 1809-1820.