

# Estudo quimiométrico qualitativo da polimerização de resina composta

*A qualitative chemometric study of resin composite polymerization*

Raimundo Rosendo PRADO JUNIOR<sup>1</sup>

José Machado MOITA NETO<sup>2</sup>

Regina Ferraz MENDES<sup>3</sup>

Daniela Moura PARENTE<sup>3</sup>

## RESUMO

**Objetivo:** O experimento objetivou avaliar o efeito que diferentes técnicas de polimerização produzem na cor da resina composta quando esta é submetida à pigmentação por solução de café.

**Métodos:** Corpos de prova de resina TPH *Spectrum* foram confeccionados, polimerizando-se a resina com equipamentos de luz halógena convencional, por dois períodos de tempo (10 e 40 segundos), a zero e dez milímetros de distância da superfície da resina. Após a confecção, alguns corpos de prova foram imersos em solução de café por 24 horas, e outros, por sete dias, para avaliar a suscetibilidade ao manchamento. Dez avaliadores classificaram os corpos de prova em ordem decrescente de manchamento.

**Resultados:** Os corpos de prova que foram polimerizados por 10 segundos mostraram-se mais suscetíveis ao manchamento pelo café que aqueles que foram polimerizados por 40 segundos. Os corpos de prova que ficaram imersos em café por sete dias mostraram-se mais suscetíveis ao manchamento pelo café que aqueles cujo período de imersão foi de 24 horas.

**Conclusão:** As variáveis tempo de polimerização e tempo de imersão em café foram determinantes na estabilidade de cor da resina composta estudada. Entretanto, a distância entre a ponta emissora da fonte de luz e a superfície da resina não se mostrou significativa quanto à estabilidade de cor.

**Termos de indexação:** resinas compostas; cor; pigmentação.

## ABSTRACT

**Objective:** An experiment was carried out to assess the effect produced by different polymerization techniques on resin composite color after it has been immersed in coffee.

**Methods:** Samples were manufactured using TPH *Spectrum* composite. It was polymerized for 10 or 40 seconds, with the light tip at one or zero millimeters from the resin surface, and afterwards the samples were immersed in coffee for 24 hours or 7 days. Ten different evaluators classified the samples according to their degree of staining.

**Results:** The samples that were polymerized for 10 seconds were more susceptible to staining than the ones polymerized by 40 seconds. Samples immersed in coffee for 7 days were more susceptible to staining than the ones immersed for 24 hours.

**Conclusion:** The variables polymerization time and immersion time were determinant in the staining susceptibility of the studied composite by coffee. However, there was no significant difference, irrespective of whether the resin was polymerized 10 or zero millimeters away from the resin surface.

**Indexing terms:** composite resins; color; pigmentation.

## INTRODUÇÃO

Para ser usada em Odontologia, a resina composta não polimerizada deve ser exposta à fonte de luz por determinado período de tempo para adquirir propriedades adequadas. A polimerização de monômeros metacrilatos resulta em uma estrutura rica em ligações cruzadas. No entanto, a conversão do monômero nunca é completa, e o polímero geralmente

contém quantidade considerável de ligações duplas não reagidas<sup>1</sup>. A tecnologia da fotopolimerização aumentou o risco da conversão sub-ótima de monômero em polímeros durante, pois inseriu variáveis como intensidade da fonte de luz, distribuição espectral, tempo e acesso de cura<sup>2,3</sup>.

O grau de polimerização é importante para propriedades físicas e mecânicas como resistência ao desgaste, dureza, estabilidade de cor, biocompatibilidade, taxa de sorção de água e solubilidade<sup>4,7</sup>. Segundo Mjör & Toffeneti<sup>8</sup>,

<sup>1</sup> Universidade Federal do Piauí, Centro de Ciências da Saúde. R. Wilson do Egito Coelho, 3655, Ininga, 64048-520, Teresina, PI, Brasil. Correspondência para / Correspondence to: RR PRADO JUNIOR (rosendo@ufpi.br).

<sup>2</sup> Universidade Federal do Piauí, Centro de Ciências da Natureza, Departamento de Química. Teresina, PI, Brasil.

<sup>3</sup> Universidade Federal do Piauí, Centro de Ciências da Saúde. Teresina, PI, Brasil.

o acúmulo externo de manchas, infiltração marginal, lesões secundárias de cárie e descoloração interna tornam uma restauração clinicamente inaceitável, sendo as principais razões de sua substituição.

Apesar de várias fontes geradoras de luz estarem em uso e testes, as lâmpadas halógenas convencionais ainda continuam em pleno uso<sup>9</sup>. Elas geram energia luminosa pelo aquecimento elétrico de um pequeno fio de tungstênio, produzindo luz, que é filtrada para resultar em uma luz azul, comprimento de onda ideal para estimular a canforquinona e desencadear o processo de polimerização<sup>10</sup>.

Os aparelhos fotopolimerizadores devem emitir intensidade luminosa de 400 a 600 mW/cm<sup>2</sup>, a fim de polimerizar adequadamente espessuras de até 2 mm de resinas compostas<sup>11</sup>. Porém, a polimerização brusca gera forças que tendem a criar fendas marginais devido à contração de polimerização. A distância entre a fonte luminosa e as camadas de resinas pode ser uma maneira eficiente de controlar a intensidade luminosa para que não haja esse efeito desastroso. Assim, as porções do material são expostas inicialmente a radiação de baixa intensidade, antes de atingir a fase de polimerização completa (ponto gel) e, subsequentemente, recebem radiação de intensidade ideal até preencher o preparo cavitário (técnica do pulso tardio).

Este estudo foi realizado para analisar os efeitos da distância da fonte luminosa, do tempo de polimerização e da presença de agentes extrínsecos sobre a estabilidade de cor de uma resina composta.

## MÉTODOS

Foi usada a resina composta híbrida TPH *Spectrum* cor A2 (Dentsply®, Petrópolis, Brasil) para confeccionar corpos de prova com 2 mm de espessura e 4 mm de diâmetro. Matrizes para confecção dos corpos foram colocadas sobre uma placa de vidro de 10 mm de espessura, revestida com tira de poliéster, e foram preenchidas com resina; depois, outra placa de vidro idêntica foi colocada sobre a outra superfície da matriz. A fotoativação foi então realizada com aparelho Foto CL-K200 (Kondortech®, São Carlos, Brasil) por duas técnicas diferentes: através ou não da placa de vidro. Obteve-se, assim, a distância de 10 mm entre a superfície da resina e a ponta do aparelho de fotopolimerização no grupo que foi polimerizado através da placa de vidro. Metade dos corpos de cada grupo foi irradiada por 10 segundos, e a outra metade por 40 segundos, em cada superfície. Os corpos de prova

foram então removidos da matriz, colocados em recipientes abrigados de luz e levados para umidificação por 24 horas, a temperatura constante<sup>12</sup> de  $37 \pm 1$  °C.

A solução de imersão para análise da pigmentação foi obtida manipulando-se 50 g de pó de café para 500 mL de água. Os períodos de observação foram de: 1) depois de 24 horas de imersão; 2) depois de uma semana de imersão. O grupo controle permaneceu em água destilada durante o período experimental<sup>13</sup>.

Desta forma, obteve-se:

Grupo controle (GC) – resina TPH imersa em água destilada;

Grupo 1 (G1) – resina TPH após fotoativação de 10 segundos a um centímetro de distância da superfície da resina e 24 horas de imersão em café;

Grupo 2 (G2) – resina TPH após fotoativação de 10 segundos a um centímetro de distância da superfície da resina e sete dias de imersão em café;

Grupo 3 (G3) – resina TPH após fotoativação de 40 segundos a um centímetro de distância da superfície da resina e 24 horas de imersão em café;

Grupo 4 (G4) – resina TPH após fotoativação de 40 segundos a um centímetro de distância da superfície da resina e sete dias de imersão em café;

Grupo 5 (G5) – resina TPH após fotoativação de 10 segundos a distância zero da superfície da resina e 24 horas de imersão em café;

Grupo 6 (G6) – resina TPH após fotoativação de 10 segundos a distância zero da superfície da resina e sete dias de imersão em café;

Grupo 7 (G7) – resina TPH após fotoativação de 40 segundos a distância zero da superfície da resina e 24 horas de imersão em café;

Grupo 8 (G8) – resina TPH após fotoativação de 40 segundos a distância zero da superfície da resina e sete dias de imersão em café.

A análise visual consistiu em submeter os corpos de prova à avaliação por 10 avaliadores, que os classificaram em ordem decrescente de alteração de cor, sempre em comparação com o respectivo grupo controle. Todos os dados foram transferidos para o programa SPSS 13 para análise estatística.

Inicialmente foi feita a identificação das variáveis independentes, que afetam a polimerização, e a avaliação da variável dependente, que expressa o resultado desejado, podendo esta ser avaliada de modo quantitativo ou qualitativo.

Uma avaliação qualitativa foi realizada pelos avaliadores pela ordenação subjetiva dos produtos obtidos.

Como o sistema requer uma discussão ampla de fatores que podem intervir no resultado, utilizaram-se os procedimentos estatísticos de análise multivariada.

Neste estudo, fez-se a aplicação de métodos estatísticos de otimização e de análise multivariada que, apesar de completamente distintos, integram-se à Estatística e, na Química, são estudados com a denominação de Quimiometria.

### Otimização

O planejamento fatorial utilizado envolve três variáveis: tempo de imersão, tempo de polimerização e distância entre a fonte de luz e a superfície da resina. Cada um destes fatores foi avaliado em dois níveis, correspondendo à realização de oito experimentos (Quadro 1). Cada um dos fatores avaliados recebeu uma codificação, sendo atribuído às variantes dos fatores um valor fictício, no caso, +1 e -1, conforme Quadro 1. Os experimentos planejados estão mostrados na Tabela 1.

### Análise multivariada

As técnicas multivariadas utilizadas para analisar os resultados foram a análise de componentes principais e a análise de agrupamento hierárquico.

#### *Análise de componentes principais*

Consiste em reescrever as coordenadas das amostras em outro sistema de eixo mais conveniente para a análise. São obtidos componentes principais em ordem decrescente de máxima variância, ou seja, o componente principal 1 detém mais informação estatística que o componente principal 2, e assim por diante. Também permite julgar a importância das próprias variáveis originais escolhidas, ou seja, quais variáveis originais são mais importantes estatisticamente. Assim, pode-se interpretar a distribuição dos pontos no gráfico de componentes principais e identificar as variáveis originais mais importantes na combinação linear dos componentes principais.

#### *Análise de agrupamento hierárquico*

Interliga as amostras pelas suas associações, produzindo um *dendrograma* no qual as amostras semelhantes, segundo as variáveis escolhidas, são agrupadas entre si: quanto menor a distância entre os pontos, maior a semelhança entre as amostras. Os dendrogramas representam a similaridade entre pares (ou grupos) de amostras.

**Quadro 1.** Três fatores e dois níveis usados no planejamento fatorial.

Variável	Fatores que afetam a polimerização	Negativo (-1)	Positivo (+1)
V1	Tempo de imersão (Ti)	24 horas	7 dias
V2	Tempo de polimerização (Tp)	10 segundos	40 segundos
V3	Distância (D)	1 cm	0 cm

**Tabela 1.** Oito condições experimentais utilizadas na polimerização.

Experimentos	Imersão	polimerização	distância
G1	+1	+1	+1
G2	+1	+1	-1
G3	+1	-1	+1
G4	+1	-1	-1
G5	-1	+1	+1
G6	-1	+1	-1
G7	-1	-1	+1
G8	-1	-1	-1

**Quadro 2.** Disposição dos corpos de prova em ordem decrescente de pigmentação por café, segundo a observação de 10 avaliadores.

Avaliadores	Seqüência decrescente de manchamento
AV1	G2 G5 G6 G1 G8 G4 G3 G7
AV2	G2 G5 G6 G1 G8 G4 G7 G3
AV3	G2 G5 G6 G8 G1 G4 G7 G3
AV4	G2 G5 G6 G8 G1 G4 G3 G7
AV5	G2 G5 G6 G1 G8 G4 G3 G7
AV6	G2 G1 G4 G5 G6 G8 G7 G3
AV7	G2 G1 G5 G4 G6 G3 G8 G7
AV8	G2 G1 G4 G5 G6 G7 G8 G3
AV9	G2 G1 G4 G5 G6 G3 G8 G7
AV10	G2 G5 G1 G4 G6 G3 G8 G7

**Quadro 3.** Resultado do planejamento fatorial em dois níveis.

Efeitos	Soma	Observações
V1	-5,2	O tempo de imersão tem importância menor. Ocorre menor manchamento para o menor tempo de imersão.
V2	14,0	O tempo de polimerização é o efeito mais importante. Menor manchamento ocorre no maior tempo de polimerização.
V3	38	A importância da distância é desprezível (tamanho do erro).
V1V3	4,2	
V2V3	-1,0	
V1V2	-3,2	
V1V2V3	-3,0	

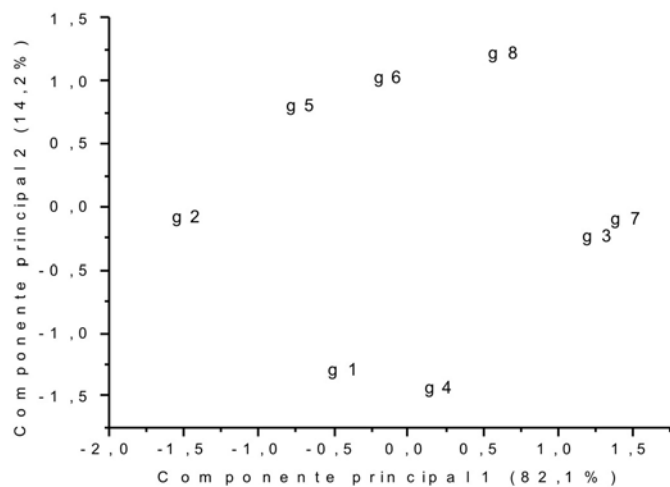


Figura 1. Gráfico dos componentes principais mais importantes estatisticamente.

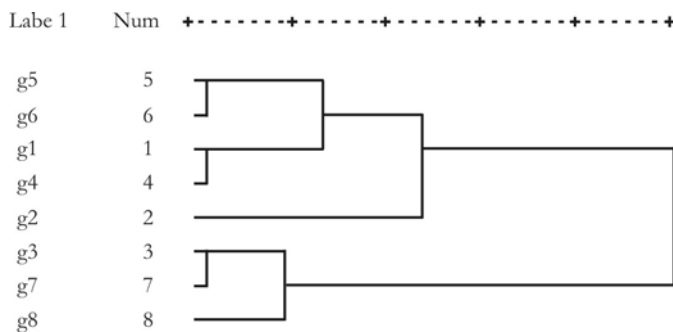


Figura 2. Dendrograma dos experimentos segundo a ordenação feita pelos dez avaliadores.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A cor A2 da resina composta foi selecionada para este estudo para minimizar os efeitos de colorantes sobre a fotopolimerização. Entre os fatores que influenciam a transmissão de luz estão espessura do material, presença e tamanho das partículas de carga e distância entre a ponta da fonte de luz e a superfície da restauração<sup>14</sup>. A espessura de dois milímetros dos corpos de prova foi escolhida porque estudos demonstram polimerização máxima e uniforme com intensidade de luz de 400mW/cm<sup>2</sup> e tempo de polimerização de 40 segundos<sup>15</sup>. Ao variar o tempo de polimerização e a distância da ponta da fonte de luz, verificou-se, de forma indireta, a influência dessas duas variáveis (tempo de polimerização e intensidade de luz) sobre o grau de polimerização da resina, por meio de sua suscetibilidade ao manchamento.

Cada experimento recebeu 10 avaliações, que variaram de 1 a 8, conforme sua ordem de manchamento (Quadro 3).

### Planejamento fatorial

Os resultados das combinações entre os fatores e os respectivos valores atribuídos pelo conjunto dos avaliadores são mostrados no Quadro 3. O sinal reflete o sentido da variação segundo a codificação mostrada no Quadro 1.

O Quadro 2 mostra que somente os efeitos V2 e V1 são significativamente diferentes de zero, sendo o efeito V2, que corresponde ao tempo de polimerização, o mais importante. Assim, menor manchamento ocorreu para maior tempo de polimerização.

De acordo com Um & Ruyter<sup>16</sup>, a análise por cromatografia líquida de alto desempenho revelou que corantes amarelos do café são pouco polares, portanto, pouco hidrofílicos. Isso faz com que o manchamento por café seja tanto devido à adsorção quanto à absorção de corantes, visto que ocorre também penetração em profundidade dos agentes na resina. O grau de polimerização é crítico para o desempenho clínico de qualquer sistema de resinas compostas, e depende não apenas do tipo de resina, mas também do método de polimerização. Se houver aumento no grau de conversão pela polimerização, ele pode ser atribuído ao aumento da mobilidade dos segmentos de polímeros individuais remanescentes nas reações em cadeia da matriz<sup>17</sup>.

Nessa perspectiva, quaisquer substâncias químicas residuais no sistema que pudessem causar alteração de cor deveriam ser usadas em reações adicionais, tornando compósitos mais polimerizados mais resistentes às alterações de cor iniciais. Park & Lee<sup>18</sup> afirmam que o aumento no grau de conversão leva à conversão de ligações duplas entre átomos de carbono em ligações simples. O grau de conversão indica a taxa de conversão das ligações C=C alifáticas no grupo metil-metacrilato em ligações C-C. Uma vez que o Bis-GMA tem dois grupos metil-metacrilato, pode-se presumir que a maioria das moléculas estará interligada quando a taxa de conversão for maior que 70%.

O efeito de V1 (tempo de imersão) foi menor, portanto, menor manchamento ocorreu para menor tempo de imersão. Ao estudar a pigmentação por corantes exógenos, Luce & Campbell<sup>19</sup> detectaram as maiores alterações após os 7 a 10 primeiros dias, resultados estes também coincidentes com os detectados neste trabalho.

Segundo Dietschi et al.<sup>20</sup>, a maior sorção de água pelas resinas compostas acontece durante os sete primeiros dias após o contato inicial com o meio. A descoloração tende, portanto, a seguir a evolução desse fenômeno. Essa é, em sua opinião, a explicação para alterações por eles observadas, as quais foram consideradas significativas após sete dias e não significativas para o período de três semanas.

A importância do fator distância nos níveis analisados mostrou-se desprezível, ficando dentro da margem de erro estatística. As interações dos efeitos ficaram em posições intermediárias, e podem ser mais bem explicadas com o estudo da análise exploratória de dados multivariados, feito a seguir.

#### *Análise de componentes principais*

Verifica-se na Figura 1 que o grupo 2 apresenta-se bem diferenciado dos demais e, de acordo com os critérios considerados mais relevantes segundo o planejamento fatorial, os dois fatores contribuíram para que fosse o grupo com o maior grau de manchamento da resina composta - 10 segundos de polimerização e sete dias de imersão em café. Houve concordância de 100% entre os avaliadores de que este foi o grupo de maior pigmentação pelo café.

Os grupos 1 e 4 ficaram na mesma área do gráfico, por mostrarem pigmentação semelhante. Isto porque as variáveis de cada grupo se compensaram: grupo 1- polimerização por 10 segundos e imersão em café por 24 horas; grupo 4- polimerização por 40 segundos e imersão por sete dias.

Já os grupos 5, 6 e 8 têm em comum o fato de terem sido polimerizados à distância zero, e os grupos 6 e 8, o fato de terem ficado sete dias no café, enquanto o grupo 5 ficou apenas 24 horas, mas foi polimerizado por 10 segundos, ao contrário dos demais. Assim, os efeitos produziram semelhante grau de manchamento.

Os grupos 3 e 7 foram os que apresentaram menor grau de manchamento. Ambos foram polimerizados por 40 segundos, sendo esse o fator mais importante, de acordo com o planejamento fatorial. Soma-se a isso o fato de terem ficado imersos na solução de café por apenas 24 horas e, sendo a distância um fator sem relevância, os dois fatores principais contribuíram para que estes grupos fossem classificados desta forma.

## REFERÊNCIAS

1. Ferracane JL, Mitchem JC, Condon JR, Todd R. Wear and marginal breakdown of composites with various degrees of cure. *J Dent Res.* 1997; 76(8): 1508-16.
2. Silikas N, Eliades G, Watts DC. Light intensity effects on resin-composite degree of conversion and shrinkage strain. *Dent Mater.* 2000; 16(4): 292-6.
3. Davidson-Kaban SS, Davidson CL, Feilzer AG, Gee AJ, Erdilek N. The effect of curing light variations on bulk curing and wall-to-wall quality of two types and various shades of resin composites. *Dent Mat.* 1997; 66(3): 727-30.

#### *Análise de agrupamento hierárquico*

O dendrograma que leva ao agrupamento dos experimentos (Figura 2) indica que as condições de execução foram, na prática, próximas, apesar da variação das condições diferentes (como no caso dos pares G5 e G6, G1 e G4 e também G3 e G7). Os resultados foram corroborados pelos achados na otimização e na análise de componentes principais.

## CONCLUSÃO

O tempo de polimerização e o tempo de exposição à solução de café foram fatores determinantes no grau de manchamento da resina composta. Quanto maior o tempo de polimerização e o tempo de exposição, menor o grau de manchamento da resina. A distância não mostrou efeito estatisticamente significativo para os níveis examinados (0 e 1 cm de distância).

## Colaboradores

R.R. PRADO JÚNIOR e R.F. MENDES participaram da concepção e desenho do artigo. D.M. PARENTE participou do desenvolvimento experimental e coleta de dados. J.M. MOITA NETO participou da análise e interpretação dos dados.

## Agradecimentos

A Jonathan Spottiswoode, pela tradução para inglês do resumo (abstract).

4. Pires JA, Cvitko E, Denehy GE, Swift EJ Jr. Effects of curing tip distance on light intensity and intensity and composite resin microhardness. *Quintessence Int.* 1993; 24(7): 517-21.
5. Vargas MA, Cobb DS, Schmidt JL. Polymerization of composite resins: argon laser vs conventional light. *Oper Dent.* 1998; 23(2): 87-93.
6. Ferracane JL. Elution of leachable components from composites. *J Oral Rehabil.* 1994; 21(4): 441-52.
7. Munksgaard EC, Peutzfeldt A, Asmussen E. Elution of TEGDMA and BisGMA from a resin and a resin composite cured with halogen or plasma light. *Eur J Oral Sci.* 2000; 108(4): 341-5.

8. Mjor IA, Toffeneti F. Placement and replacement of resin-based restorations in Italy. *Oper Dent.* 1992; 17(3): 82-5.
9. Caughman WF, Rueggeberg FA. Shedding new light on composite polymerization. *Oper Dent.* 2002; 27(6): 636-8.
10. Yap AUJ, Soh MS. Curing efficacy of a new generation high-power LED lamp. *Oper Dent.* 2005; 30(6): 758-63.
11. Caughman WF, Rueggeberg FA, Curtis JW. Clinical guidelines for photocuring restorative resins. *J Am Dent Assoc.* 1995; 126(9): 1280-6.
12. Silva RP. Cimentos de silicato. Estudo da translucidez relacionada a cor e tempo, em função das variações da proporção pó-líquido [tese]. Araraquara: UNESP; 1965.
13. Prado Júnior RR, Porto Neto ST. Estudo comparativo da estabilidade de cor de materiais estéticos. Efeito de materiais e tempo. *Rev Odonto UNESP.* 2000; 29(1-2): 31-41.
14. Tate WH, Porter KH, Dosch RO. Successful photocuring: Don't restore without it. *Oper Dent.* 1999; 24(2): 109-14.
15. Yap AU. Effectiveness of polymerization in composite restoratives claiming bulk placement: Impact of cavity depth and exposure time. *Oper Dent.* 2000; 28(3): 260-6.
16. Um CM, Ruyter IE. Staining of resin-based veneering materials with coffee and tea. *Quintessence Int.* 1991; 22(5): 377-86.
17. Khokhar ZA, Razzog ME, Yaman P. Color stability of restorative resins. *Quintessence Int.* 1991; 22(9): 733-7.
18. Park SH, Lee CS. The difference in degree of conversion between light-cured and additional heat-cured composites. *Oper Dent.* 1996; 21(5): 213-7.
19. Luce MS, Campbell CE. Stain potential of four microfilled composites. *J Prosthet Dent.* 1988; 60(2): 151-4.
20. Dietschi D, Gaetano C, Holz J, Meyer J. Comparison of the color stability of ten new generation composites: An in vitro study. *Dent Mater.* 1994; 10(6): 353-62.
21. Barros Neto B, Scarmínio IS, Bruns RE. Planejamento e otimização de experimentos. Campinas: Unicamp; 1995.
22. Moita Neto JM. Estatística multivariada: uma visão didático-metodológica. *Crítica Rev Filos Ens.* 2004; 1(1): 1.
23. Moita Neto JM, Moita GC. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. *Quím Nova.* 1998; 21(4): 467-9.

Recebido em: 9/12/2007

Versão final rerepresentada em: 20/3/2008

Aprovado em: 4/4/2008