

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE ARARAQUARA**

**MACIEL EUSTÁQUIO DA SILVA JÚNIOR**

**Quantificação da penetração de um corante orgânico  
em uma resina composta fotopolimerizada em variadas  
temperaturas de cura por LEDs azuis e uma lâmpada  
halógena**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação da Faculdade de Odontologia de Araraquara, da Universidade Estadual Paulista para obtenção do título de Mestre em Dentística Restauradora.

**Orientadora:**

**Profa. Dra. Rosane de Fátima Zanirato Lizarelli**

**Co-orientador:**

**Prof. Dr. Vanderlei Salvador Bagnato**

**ARARAQUARA**

**2006**

Silva Júnior, Maciel Eustáquio da

Quantificação da penetração de um corante orgânico em uma resina composta fotopolimerizada em variadas temperaturas de cura por LEDs azuis e uma lâmpada halógena / Maciel Eustáquio da Silva Júnior . – Araraquara : [s.n.], 2006.

201 f. ; 30 cm.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Odontologia.

Orientadora: Profa. Dra. Roseane de Fátima Zanirato Lizarelli

Co-orientador: Prof. Dr. Vanderlei Salvador Bagnato

1. Luz 2. Polímeros 3. Transferência de calor 4. Difusão  
5. Fluorescência I. Título.

**MACIEL EUSTÁQUIO DA SILVA JÚNIOR**

**QUANTIFICAÇÃO DA PENETRAÇÃO DE UM CORANTE  
ORGÂNICO EM UMA RESINA COMPOSTA FOTOPOLIMERIZADA  
EM VARIADAS TEMPERATURAS DE CURA POR LEDS AZUIS E  
UMA LÂMPADA HALÓGENA**

**COMISSÃO JULGADORA**

**DISSERTAÇÃO PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE**

Presidente e Orientador: Profa. Dra. Rosane de Fátima Zanirato Lizarelli  
2º Examinador: Prof. Dr. Walter Gomes de Miranda Júnior  
3º Examinador: Prof. Dr. Osmir Batista de Oliveira Júnior

Araraquara, 23 de março de 2006.

## Dados Curriculares

### Maciel Eustáquio da Silva Júnior

Nascimento	27 / 02 / 78 – Uberaba/MG
Filiação	Maciel Eustáquio da Silva Célia Guimarães da Silva
1997-2001	Graduação pela Faculdade de Odontologia da PUCPR
2002-2003	Especialização em Dentística Restauradora pela FOB/USP
2004-2006	Curso de Pós-graduação em Dentística Restauradora, nível de Mestrado, na Faculdade de Odontologia de Araraquara - UNESP

“Seguir por caminhos já  
percorridos só nos leva até  
onde outros já foram”

**Graham Bell**

## Dedicatória

Dedico este trabalho a uma pessoa que amo muito, e que esteve presente em todos os meus momentos de luta, superação e alegria, sempre com amor, companheirismo e paciência. Muito obrigado a **Dany** pelo que ela faz e pelo que fez em minha vida.

Aos meus pais, **Maciel e Célia**, por serem minha fonte de inspiração nesta profissão, por saberem dividir comigo tudo que aprenderam ao longo dos anos, pelo apoio, não só profissional, mas também emocional. Esta alegria de hoje seria impossível sem eles. Obrigado.

Às minhas irmãs **Anita, Nara e Carolina** pelo apoio incondicional, pela ajuda nos momentos difíceis e por me fazerem feliz ao saber que as inspiro a batalhar pelo melhor, sempre com dignidade e respeito.

À minha **Avó Maria e à minha prima Júlia**, responsáveis por manter a família sempre presente e unida.

Aos meus sogros **Dr. Flavio e D. Bete**, por me acolherem como filho e pelo apoio e confiança em todos os momentos desta caminhada.

Aos meus amigos **Atílio, Stefano Parenti, Stefano Guenca, Rodrigo, Amadeu e Leandro**. Agradeço a amizade sincera e duradoura e a ajuda nos momentos necessários.

Dedico ainda esta dissertação de Mestrado à memória do **Sr. Antonio Zapparolli**. Sem o seu apoio, com certeza, ela nunca teria

sido concretizada como o foi. Apesar de sua ida prematura para o reino dos céus (com certeza é o seu lugar), ele sempre se faz presente em minha vida e na de todos aqueles que aqui deixou. Sinceramente gostaria de dizer da minha felicidade de ter sido seu amigo, acreditando que seu exemplo perpassará gerações.

## **Agradecimentos Especiais**

Acima de tudo agradeço a **Deus**, responsável pela superação das minhas atribuições. Sempre pude sentir sua mão nas direções tomadas em minha vida.

Agradeço ao coordenador do Programa de pós-graduação em Dentística Restauradora **Prof. Dr. José Roberto Cury Saad**, pelo estímulo e competência em desempenhar uma tão responsável função.

Aos Profs. Drs. do departamento de Dentística Restauradora **Osmir, Salete, Neto, Marcelo, Sillas e Welington** por compartilharem comigo conhecimentos e pelo estímulo dado.

À minha orientadora **Profa. Dra. Rosane de Fátima Zanirato Lizarelli**, pelo apoio, estímulo e paciência. Pelo empenho e disponibilidade em produzir pesquisa científica de ponta. Pelo exemplo de determinação, garra e superação.

Ao **Prof. Dr. Vanderlei Salvador Bagnato** pela minha aceitação como pesquisador no **Centro de Pesquisa em Óptica e Fotônica (Cepof) do Instituto de Física de São Carlos/USP**. Local que, com certeza, é uma referência em produção científica. E também pelo compartilhamento de seu conhecimento único, imparcial e amplo e sem dúvida alguma sua dignidade.

Aos meus colegas de Mestrado **Fábio e Juliana**, por termos percorrido juntos esse caminho, sem que qualquer atribuição nos deixasse esquecer o companheirismo. São pessoas a quem admiro muito e para quem desejo sucesso. Além de colegas, posso considerá-los amigos.

Agradeço também aos **Profs. Dr. José Mondelli** (USP/Bauru), **Dr. Sérgio Roberto Vieira** (PUCPR), **Dr. Francisco Guedes Júnior** (UNESP - Araraquara), **Dra. Myrian Diniz** (UniLavras), não só pelas cartas de recomendação, mas também pela confiança depositada em mim, pelo incentivo e pela inspiração.

Aos colegas do **CePOF Denis, Clóvis, Alessandra, Fernando, Cristina, Lílian, Dirceu, Augusto** e em especial ao **Emery** e ao **Mardoqueu** pela contribuição direta neste trabalho. Todos eles representam o que há de melhor em capacidade de trabalho e de produção científica, o que me torna, com certeza, um privilegiado por ter podido compartilhar com eles momentos de sabedoria.

À direção desta tão conceituada instituição em nome de sua diretora **Profa. Dra. Rosemary Adriana Chierici Marcantonio**.

## **Agradecimentos**

Aos funcionários do departamento de Dentística Restauradora **Creuza, Conceição, Dona Cida e Adriana.**

Às funcionárias da Seção de pós-graduação desta faculdade **Mara, Rosângela, Vera e Silvia.**

Aos colegas de pós-graduação **Hugo Alvim, Wallisson, Adriano, Darlon, Carol, Rinaldo, Vítor e Daniel Malta.**

Ao **Prof. Dr. Romeu Magnani** pela elaboração da análise estatística deste trabalho.

À bibliotecária **Maria Helena** pela ajuda e disponibilidade.

## Sumário

1 Introdução.....	12
2 Revisão da literatura .....	16
2.1 Influência da alteração de temperatura no processo de fotopolimerização de resinas compostas e seus efeitos nas propriedades físico-químicas.....	17
2.1.1 Influência da temperatura de cura na polimerização de resinas compostas.....	19
2.1.2 Geração de calor decorrente da fotopolimerização de resinas compostas.....	42
2.1.3 Propriedades térmicas e alterações dimensionais das resinas compostas em função da temperatura.....	70
2.2 A utilização de equipamentos à base de diodos emissores de luz (LEDs) na fotopolimerização de resinas compostas.....	75
2.3 A utilização de corantes para avaliação da polimerização de resinas compostas.....	96
3 Proposição.....	105
4 Material e método.....	107
4.1 Aparelhos fotopolimerizadores .....	108
4.2 Resina composta utilizada.....	113

4.3 Temperaturas de cura avaliadas.....	114
4.4 Confeção dos corpos de prova.....	114
4.5 Obtenção das imagens dos corpos de prova.....	124
4.5.1 Obtenção das imagens médias.....	130
4.5.2 Análise da penetração da rodamina 6G através das imagens médias.....	133
4.6 Metodologia estatística.....	137
5 Resultado.....	138
6 Discussão.....	150
7 Conclusão.....	166
8 Referências.....	168
Apêndices.....	188
Resumo.....	198
Abstract.....	200

## 1 Introdução

Após décadas de uso da luz halógena como fonte básica de fotopolimerização de resinas compostas surge recentemente uma nova fonte de luz com princípios diferentes aos da lâmpada halógena e, por que não dizer, das demais fontes alternativas propostas ao longo dos últimos 10 anos como arco de plasma, por exemplo.

Certas características, principalmente as das lâmpadas halógenas, tais como o espectro de emissão mais amplo, a baixa durabilidade e a maior geração de calor, fizeram com que as fontes de luz à base de diodos emissores de luz (LEDs) se tornassem uma boa proposta para fotopolimerização de resinas compostas. Os fotopolimerizadores LEDs possuem várias características que os tornam extremamente viáveis para a cura de resinas compostas, como: maior vida útil com cerca de 100.000 horas de durabilidade, produção de luz apenas na região ótima de absorção do iniciador mais comumente utilizado nas resinas compostas e ausência de calor irradiado (MILLS<sup>72</sup>, 1995; FUJIBAYASHI et al.<sup>34</sup>, 1998; UHL et al.<sup>111</sup>, 2002; UHL et al.<sup>113</sup>, 2004). Essa última característica tem sido colocada como uma das maiores vantagens para o clínico, pois a ausência de emissão de comprimentos de onda na faixa do infravermelho evita que ocorra aquecimento excessivo nos procedimentos de longa duração, o que poderia resultar em danos às estruturas biológicas.

Existe porém um ponto importante que tem sido pouco considerado nessa transformação tecnológica de fotoativação: a influência da temperatura nas propriedades finais da resina composta fotopolimerizada.

O fator temperatura poderá afetar a cinética de polimerização em duas situações distintas. Uma delas seria a temperatura de cura, que é a temperatura em que os monômeros se encontram no momento da polimerização. E uma outra situação seria o calor de

polimerização que é a geração de calor decorrente do processo de fotoativação das resinas compostas.

Mesmo sendo a geração de calor pelo aparelho fotopolimerizador a fomentadora da idéia para o desenvolvimento deste trabalho, todo o experimento foi realizado utilizando a variação da temperatura de cura, que depende do ambiente externo e não da irradiância do aparelho ou da conversão da resina composta. A princípio, ao nosso ver, entendendo como a temperatura de cura influencia o processo de polimerização, seria nos permitido uma melhor compreensão desta modificação imposta pela utilização de uma fonte de fotopolimerização que eleve menos a temperatura durante o seu funcionamento.

Como toda reação química, a polimerização também é afetada dependendo da agitação térmica presente nas moléculas que as constituem. Portanto, variações de temperatura durante o processo de cura poderão modificar as propriedades da resina curada final e o seu arranjo molecular. Essa nova organização molecular decorrente da alteração da temperatura de cura pode gerar um polímero com diferentes características de incorporação de pigmentos em sua superfície. Esse último aspecto é de especial relevância tendo em vista, o papel das resinas compostas fotopolimerizáveis na odontologia estética restauradora. Entretanto, como em pesquisas realizadas por Wu<sup>126</sup> (1984), De Gee<sup>24</sup> et al. (1984) e Andrade<sup>4</sup> (2004), essa penetração de moléculas pode ser utilizada como um método de avaliação da polimerização dessas resinas compostas, pois a taxa de difusão de penetrantes dependem do volume livre do polímero formado, e este volume livre depende da forma de polimerização e do grau de conversão.

Diante da provável influência do fornecimento de energia térmica no processo de fotopolimerização, iremos nesse trabalho averiguar, através de uma metodologia diferente das tradicionais formas de avaliação tais como grau de conversão (FTIR) e microdureza, as

conseqüências da variação da temperatura de cura através da quantificação de penetração de um corante orgânico e fluorescente na massa da resina composta fotopolimerizada por dois equipamentos LEDs e uma lâmpada halógena.

## 2 Revisão da literatura

Nesta revisão da literatura serão abordados os estudos mais relevantes e importantes para a avaliação e discussão sobre o efeito da temperatura no processo de fotopolimerização da resina composta.

Embora existam poucos trabalhos publicados em que foram empregados corantes para avaliarem a efetividade de fotopolimerização de resinas compostas, serão abordadas aqui as principais pesquisas que compararam a performance de aparelhos LEDs com aparelhos halógenos, independentemente da forma de avaliação utilizada. Um tópico será dedicado apenas aos estudos que avaliaram a penetração de corantes na massa da resina composta.

### 2.1 Influência da alteração de temperatura no processo de fotopolimerização de resinas compostas e seus efeitos nas propriedades físico-químicas

Para melhor entendimento, podemos considerar que a temperatura de cura ( $T_{cura}$ ) de um polímero é a temperatura em que a massa monomérica se encontra imediatamente antes do início da polimerização, independente se esse processo é exclusivamente químico ou fotoativado, ou seja, toda a cinética de polimerização se iniciará em um valor já estabelecido de temperatura. Então, dentro do tópico 2.1.1 estarão os estudos relacionados a alterações de temperatura de cura de resinas compostas. Dentro deste tópico serão avaliados também os fatores inerentes à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ )\* do compósito, já que na maioria das vezes, a mensuração deste valor se apresenta atrelada aos estudos da  $T_{cura}$ .

---

\* Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ): é uma característica da resina já polimerizada e é uma temperatura que permite que a resina composta se deforme plasticamente uma vez submetida a ela (ANUSAVICE,<sup>6</sup> 1998).

Como a reação de conversão de monômeros em polímeros é um processo exotérmico, ocorrerá ainda um incremento de calor proporcional à taxa de reação e ao grau de polimerização. Essa elevação será ainda aumentada em decorrência da irradiância do aparelho fotoativador utilizado (LLOYD et al.<sup>61</sup>, 1986), o que se torna mais um fator de modificação da cinética de cura. Portanto todos os aspectos inerentes à geração de calor provocada pela fotoativação e a exotermia da reação decorrente do consumo de duplas ligações das resinas compostas também merecem ser estudados e serão discutidos no tópico 2.1.2.

As propriedades térmicas e as alterações dimensionais do compósito em função da temperatura, serão também analisadas e se encontram no tópico 2.1.3.

Este último tópico possui a função de abranger este estudo e auxiliar na elaboração de possíveis discussões.

### **2.1.1 Influência da temperatura de cura na polimerização de resinas compostas**

Em 1982, com o intuito de avaliar a contração volumétrica de alguns materiais restauradores durante a polimerização, Bandyopadhyay<sup>10</sup> submeteu as resinas compostas Adaptic (Johnson & Johnson), Finesse (Caulk), Replica (Hoyt Laboratories) e Silar (3M) a um teste em um dilatômetro de água. As avaliações foram realizadas em duas temperaturas distintas, 25 e 37°C, ou seja, os materiais foram quimicamente polimerizados nessa temperatura.

O resultado da análise demonstrou que a maior parte da contração ocorreu nos primeiros minutos e que ela acontece mais rapidamente a 37°C que a 25°C, Entretanto após um período de avaliação maior, o valor final de contração tendeu a se igualar. A 25 °C a contração variou de 2,59 % até 3,23 % e a 37°C variou de 2,86 % até 3,40 % (Gráfico 1). Este aumento da contração na maior temperatura avaliada pode estar relacionada ao maior grau de conversão atingido. A taxa de contração foi maior a 37°C do que a 25°C demonstrando que houve uma aceleração na reação de polimerização quando houve uma elevação da Tcura.

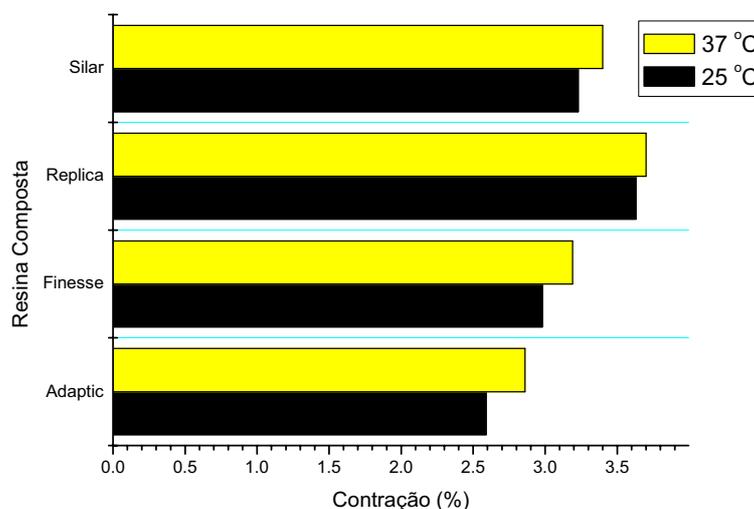


GRÁFICO 1 - Contração de polimerização de diferentes resinas compostas quimicamente ativadas a duas temperaturas distintas.

Wu<sup>126</sup> em 1984 avaliou o mecanismo de desgaste de uma resina composta quimicamente ativável (Adaptic, J&J) e outra fotoativável (Prisma Fil, Caulk) polimerizadas em temperaturas que variaram de 25 a 177°C. Baseando-se no princípio de que o ambiente oral tem uma importante função na aceleração do processo de desgaste da resina composta, os corpos de prova foram inseridos após a fotopolimerização, em 4 tipos de solventes (metanol, etanol, acetona e etil acetato), com diferentes parâmetros de solubilidade (9,1 até 14,5 cal/cm<sup>3</sup>) para simular uma condição verificada intra-oralmente. As propriedades físicas dos compósitos submetidos aos diversos ambientes químicos foram monitoradas utilizando resistência à compressão e à dureza Knoop (KHN). A penetração dos solventes dentro dos espécimes foi avaliada utilizando uma técnica de pigmentação por prata e mensuração em micrômetros valendo-se de um microscópio óptico.

A partir de seus resultados, Wu<sup>126</sup> observou que a elevação da Tcura dos compósitos elevou o grau de conversão, o que foi

demonstrado por análise de infravermelho por transformada de Fourier (Gráfico 2) e por calorimetria de varredura diferencial.

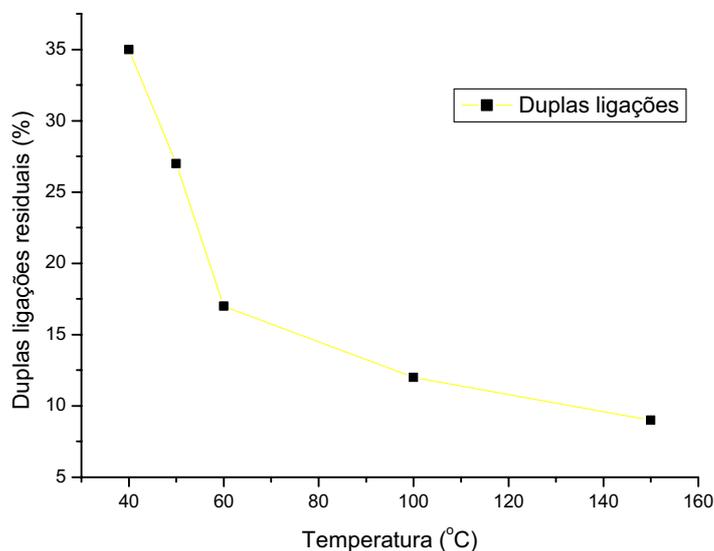


GRÁFICO 2 - Duplas ligações residuais em função da temperatura de cura.

Os resultados da taxa de difusão mostraram que materiais polimerizados a maiores temperaturas exibiram uma menor permeabilidade aos químicos e que, segundo Crank e Park<sup>21</sup> (1968), a taxa de difusão de penetrantes em polímeros vítreos depende fortemente do volume livre, que por sua vez depende do grau de polimerização. Aumentando o grau de polimerização ocorrerá uma diminuição do volume livre e, portanto, um retardo no processo de difusão. Altas T<sub>cura</sub> não diminuiram somente a taxa de difusão, mas também alteraram o mecanismo de difusão.

Os compósitos polimerizados a 100°C apresentaram duas vantagens sobre os compósitos polimerizados a 37°C: os valores iniciais de resistência à compressão e à dureza Knoop foram maiores e os valores residuais ou valores de equilíbrio das espécies amolecidas quimicamente foram considerados maiores.

Wu<sup>126</sup> ainda concluiu que a polimerização de qualquer resina não será completa se a  $T_{cura}$  for abaixo da temperatura de transição vítrea, então o grau de polimerização pode ser aumentado significativamente, aumentando a  $T_{cura}$ . Portanto, compósitos polimerizados a elevadas temperaturas apresentam uma maior resistência ao amolecimento químico e uma menor taxa de difusão desses químicos dentro dos compósitos.

Um outro aspecto relacionado às propriedades das resinas compostas dentais e de considerável importância para o assunto estudado é a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Segundo Anusavice<sup>6</sup> (1998) a  $T_g$  é uma característica da resina já polimerizada que permite a resina composta se deformar plasticamente, uma vez submetida a ela.

Quando há um aquecimento da amostra já polimerizada até ou além da  $T_g$ , ocorre uma quebra das ligações polares (forças de Van der Waals e London Forces) aumentando a mobilidade das cadeias de polímeros, podendo estas se moverem mais livremente uma das outras. Estas forças de interações interatômicas são formadas devido à adaptação da densidade de elétrons de cadeias adjacentes à cadeia principal, equilibrando a densidade de carga. Essas variações na densidade de elétrons existem por toda a cadeia e em diferentes tempos e locais.

Quanto maior o peso molecular do polímero, maior será a  $T_g$ , pois cadeias poliméricas longas possibilitam a formação de ligações polares e provavelmente um maior entrelaçamento. Portanto, quanto maior a  $T_g$  mais resistente será o polímero.

Quando a temperatura da resina polimerizada se aproxima da  $T_g$ , a expansão térmica aumenta e a resistência e o módulo de elasticidade diminuem, pois ocorre uma maior separação e desembaraço da cadeia além de promover rotação de segmentos desta cadeia. As ligações cruzadas dificultam o deslizamento da cadeia, entretanto cadeias

laterais longas diminuem a Tg, pois promovem a separação da cadeia principal diminuindo as ligações polares.

Como será visto nas revisões seguintes, a maioria dos trabalhos avaliados apresentam uma medição da temperatura de transição vítrea (Tg) atrelada ao estudo da Tcura devido à importância desse fator nas propriedades dos materiais. O estudo da Tg é importante em fotocalorimetria devido ao tamanho diminuto dos corpos de prova (cerca de 10 mg) o que impossibilita a realização de testes mecânicos e como o valor da Tg é um bom indicador das possíveis propriedades mecânicas, essa avaliação se torna de grande importância.

Em 1985 McCabe<sup>69</sup>, através de análise térmica diferencial (ATD), avaliou a polimerização de vários compósitos fotoativados e encontrou que a cor, a espessura, a temperatura de cura da amostra e a presença de porosidade influenciam o processo de fotopolimerização. Através de uma fibra óptica dupla, ligada a um aparelho halógeno (Heliomat, Vivadent, Liechtenstein) foi possível avaliar separadamente o calor produzido pela exotermia da reação e o produzido pela fonte de luz. Uma ponta da fibra foi colocada sobre um corpo de prova não polimerizado e a outra colocada sobre um corpo de prova previamente polimerizado. Os valores da exotermia e da irradiação foram obtidos pela diferença entre as duas medidas.

Amostras aquecidas e polimerizadas a 37°C atingiram um grau de conversão pré-estabelecido a partir de experimentos anteriores e considerado máximo pelo autor, em um menor tempo do que amostras polimerizadas a 23°C (Gráfico 3). Entretanto prolongando o tempo de exposição à luz fotoativadora desta amostra, foi possível igualar a conversão. O compósito de cor mais clara (Prisma-Fil Light) precisou de 12,04 segundos de exposição à luz para atingir um certo grau de conversão; já um compósito mais escuro (Prisma-Fil Gray-Brown) precisou de 20,20 segundos para atingir o mesmo parâmetro. A inclusão de 3% de porosidade na massa da amostra demonstrou ter um efeito

marcante na redução da efetividade de polimerização. A interposição de uma amostra polimerizada de 2,43 mm de espessura sobre uma amostra não-polimerizada de mesma espessura possibilitou verificar que apenas 90% da conversão máxima estipulada fosse atingida, mesmo após 90 segundos de iluminação, o que demonstra o efeito da atenuação da luz e o efeito isolante do compósito. O aumento de temperatura provocado pelas reações das 9 resinas compostas avaliadas variaram de 20-40°C e a geração de calor pareceu variar mais de um compósito para outro do que em função do tempo, já que o aparelho ativador era o mesmo. O autor sugere que o melhor comportamento da amostra a 37°C se deve ao aumento da temperatura de transição vítrea do compósito.

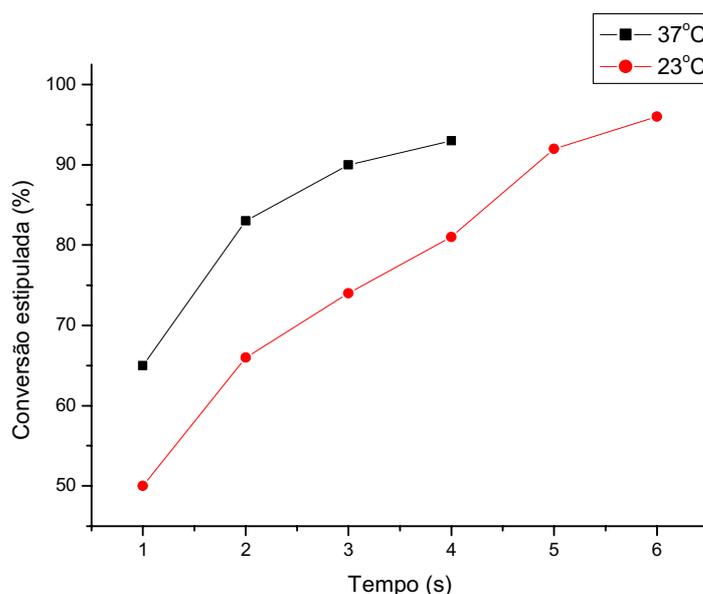


GRÁFICO 3 - Grau de conversão (pré-determinado) em função do tempo e da temperatura de cura.

Li et al.<sup>60</sup> (1996) avaliaram a influência da temperatura da pasta de resinas compostas fotopolimerizáveis na taxa de conversão e resistência ao dobramento. Neste experimento amostras de três resinas

compostas dentais (Heliomolar, Vivadent; Herculite, Kerr; P50, 3M) foram mantidas a 20, 37 e 60°C previamente à fotoativação com o aparelho VCL 400 (Demetron). O grau de conversão foi avaliado no topo e na base por espectroscopia de infra-vermelho por transformada de Fourier comparando-se a taxa de absorbância da ligação alifática C=C em 1636-1640  $\text{cm}^{-1}$  com C=C do anel aromático em 1607-1610  $\text{cm}^{-1}$  antes e após a polimerização.

Um maior grau de conversão, tanto no topo quanto na base, foi alcançado à medida em que se aumentou a temperatura de cura. E ainda, a 37°C e 60°C ocorreu uma aproximação entre os valores de conversão do topo e da base (Gráfico 4 - Legenda: HL – Heliomolar Universal, Vivadent; HC – Herculite – A3,5, Kerr; P50 Universal, 3M). Os autores atribuem esse resultado ao fato que uma maior temperatura da pasta de resina reduz a viscosidade da matriz, aumentando a mobilidade dos radicais durante o processo de fotopolimerização.

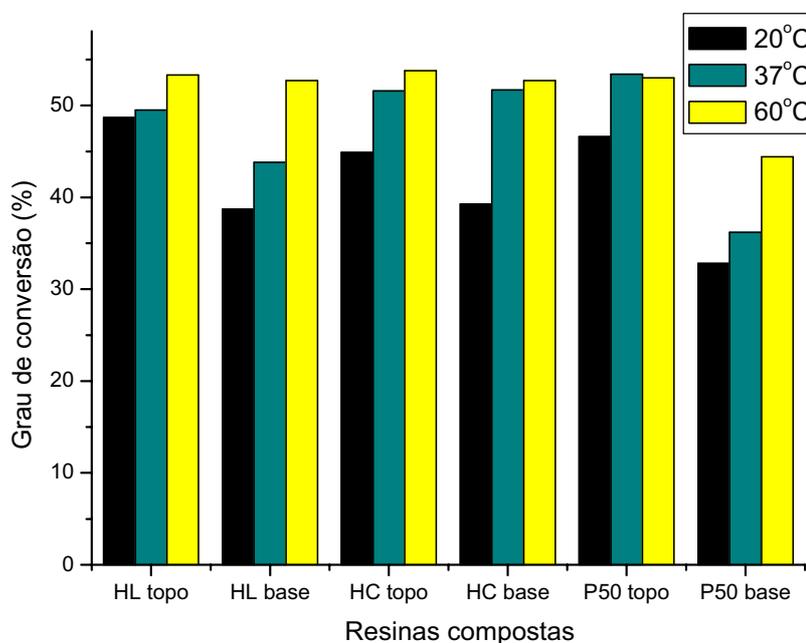


GRÁFICO 4 - Grau de conversão dos compósitos no topo e na base.

Para análise do dobramento, uma barra de resina (25 x 2 x 2 mm) polimerizada nas mesmas condições de temperatura, foi submetida ao teste em uma máquina de teste universal. Diferente do grau de conversão aguardou-se 2 tempos distintos de pós-cura para que o teste fosse realizado, 1 hora e 24 horas. Foram encontradas diferenças significantes entre as amostras avaliadas após 1h sendo que a resistência ao dobramento aumentou da seguinte maneira  $20^{\circ}\text{C} < 37^{\circ}\text{C} < 60^{\circ}\text{C}$ . Entretanto o teste realizado após 24 horas mostrou uma equiparação de valores, indicando uma maturação contínua da amostra.

Analisando materiais experimentais, em 1997 Lecamp et al.<sup>55</sup> realizaram um estudo sobre a influência da concentração do fotoiniciador (2,2-dimetil-2hidroxi-acetofenona), da temperatura de cura e da intensidade de luz na polimerização de um dimetacrilato. Para tal experimento foi utilizada análise por calorimetria exploratória diferencial em um fotocalorímetro (DSC 7 Perkin Elmer) (usualmente este experimento é referido somente como DSC, e será a abreviatura utilizada nesta revisão para Differential Scanning Calorimetry). A ativação da polimerização foi realizada com luz ultravioleta, do próprio aparelho, em diversas intensidades (0,2 - 2,7 mW/cm<sup>2</sup>) com as amostras mantidas em temperaturas distintas entre 30 e 60°C. O grau de conversão, a Tg e a entalpia da reação foram mensurados nas diversas condições estudadas.

Verificou-se então que a conversão aumentou de acordo com a elevação da temperatura de cura até cerca de 90°C; após este valor houve uma redução do grau de conversão. A reação cessou completamente somente quando a Tg do material foi alcançada (estado vítreo). A taxa de reação inicial e de grau de conversão final diminuíram quando a temperatura de cura ultrapassou a Tg. Provavelmente, nesse caso, pela evaporação de reagentes, degradação do fotoiniciador ou termopolimerização. De acordo com os autores a ocorrência da termopolimerização previamente à fotopolimerização provoca primeiramente o consumo dos metacrilatos, diminuindo a taxa de

conversão inicial e, secundariamente, provocando a contração da amostra, o que reduz o volume livre inicial e conseqüentemente a conversão final.

O aumento da intensidade de luz aumentou a conversão final, a taxa de conversão e a Tg. A utilização de maiores intensidades provocou uma maior conversão, não somente pela fluência de energia, mas também pela falta de um equilíbrio volumétrico, já que a taxa de contração é muito mais lenta que a taxa da reação química. Essa diferença gera um temporário excesso de volume livre, o que aumenta a mobilidade das duplas ligações residuais e permite que um maior grau de conversão seja alcançado em comparação com sistemas em equilíbrio volumétrico. Quanto maior a taxa de conversão maior é a diferença de volume. Em menores intensidades pode-se esperar que ocorra um menor excesso de volume livre, provocando uma precoce diminuição da conversão. Abaixo de 90°C, quanto maior for a taxa de conversão final, maior será o valor da Tg. A avaliação da influência da concentração do fotoiniciador (0,15 -1,5% em peso) foi realizada em duas temperaturas (30 e 50°C) e a uma intensidade fixa de 2,7mW/cm<sup>2</sup>. Independente do aquecimento provocado, 1% de iniciador foi o que provocou a maior conversão. Entretanto, o valor final de conversão sempre foi maior a 50°C do que a 30°C.

Realizando também estudos por fotocalorimetria, Lovell et al.<sup>64</sup> (1999) analisaram o comportamento da reação de co-polimerização do Bis-GMA/TEGDMA em função da intensidade da luz, da temperatura de polimerização e da composição. Foram realizados 3 experimentos distintos em um fotocalorímetro (DSC Perkin Elmer, Norwalk, CT, USA). O primeiro envolveu 3 polimerizações isotérmicas (25, 40 e 55°C) em 3 intensidades de luz u.v. (0,4, 1,5 e 2,9 mW/cm<sup>2</sup>) com a composição do comonômero de 50/50% Bis-GMA/TEGDMA. O segundo experimento foi realizado em uma temperatura fixa de 25°C e a uma intensidade de 2,6 mW/cm<sup>2</sup>. Entretanto a concentração de Bis-GMA variou de 0 a 100% em

peso. O terceiro experimento envolveu 8 polimerizações aonde o que variou, foi o tempo de exposição a luz (3-30 segundos), e a cinética de cura foi avaliada mesmo após o desligamento da luz (“no escuro”) e não somente durante o processo de fotoativação.

Esses experimentos demonstraram que a taxa máxima de polimerização e a conversão final foram significativamente afetadas pela mudança de intensidade de luz. A temperatura e a intensidade contribuíram independentemente para um aumento da conversão final. Entretanto o efeito das duas variáveis somadas mostrou que geram apenas um pequeno incremento na conversão final. Aumentando-se a temperatura de polimerização aumentou-se a taxa máxima de conversão, por exemplo, em amostras polimerizadas a uma intensidade fixa de luz de  $2,9 \text{ mW/cm}^2$ . A taxa máxima a  $25^\circ\text{C}$  ocorreu com 14% de conversão enquanto que a  $55^\circ\text{C}$  a taxa máxima ocorreu com 22% de conversão. A elevação da  $T_{\text{cura}}$  também promoveu um aumento da conversão na taxa máxima e um incremento da conversão final, assim como permitiu um atraso na autodesaceleração que, segundo os autores, foi devido à diminuição da viscosidade e do aumento da mobilidade monomérica. Esse aumento da mobilidade permite que a reação continue por períodos maiores, alcançando maiores conversões, antes que a propagação se torne difuso-limitada. Então, a reação ocorre em um ambiente menos restrito, assim como no sistema em que temos o Bis-GMA associado ao TEGDMA e não somente ele, pois a homopolimerização do Bis-GMA permitiu uma conversão de somente 32%, enquanto que o TEGDMA obteve uma conversão de 60%. Uma mistura de Bis-GMA/TEGDMA (75/25%) também obteve uma conversão de 60%.

O Bis-GMA possui uma alta viscosidade e uma alta taxa de reatividade comparado ao TEGDMA. Entretanto este último monômero possui uma alta taxa de contração volumétrica e uma falta de completa conversão de duplas ligações. A união desses dois monômeros permite produzir um polímero com características superiores à dos dois

monômeros isoladamente, pois a viscosidade desse sistema apresenta um papel importante na taxa de cura e na instalação da terminação difuso-controlada.

As polimerizações avaliadas “no escuro” demonstraram que reações ocorreram mesmo após a extinção da luz. Os radicais livres presentes quando a luz foi ativada continuaram a propagação e terminação. Entretanto, devido à baixa taxa de polimerização ocorreu somente um pequeno aumento na conversão.

Um extenso estudo sobre o processo de vitrificação de resinas amino-epóxicas foi realizado por Lange et al.<sup>54</sup> (2000) através de técnicas reológicas, calorimetria de varredura diferencial modulada e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier. A temperatura de cura variou entre 40 e 170°C.

Segundo os autores, a geleificação e a vitrificação, durante curas isotérmicas, podem ser detectadas através de mudanças nas propriedades mecânicas dinâmicas. A geleificação é considerada um evento distinto, bem caracterizado e irreversível que ocorre somente em certos graus de conversão. A vitrificação é um processo termo-reversível sendo que o seu processo de transição é gradual se estendendo por uma grande parte da cura em todas as temperaturas em que ela ocorre. O tempo de geleificação aumenta com a diminuição da  $T_{cura}$ , enquanto a vitrificação demonstra mínimas características em temperaturas intermediárias de cura.

Os autores verificaram nesse experimento que a seqüência de eventos que os sistemas em reação passarão, dependerá da  $T_{cura}$  e que a geleificação é observada antes da vitrificação em todas as temperaturas. A magnitude da transição de vitrificação diminuiu linearmente com o aumento da temperatura de cura.

No ano de 2000, Scherzer e Decker<sup>98</sup> avaliaram, em tempo real por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, o efeito da temperatura de cura na cinética de fotopolimerização de dois

diacrilatos, a influência da viscosidade na taxa de polimerização, o período de indução, a conversão final e a influência do fotoiniciador. Nesse experimento, a temperatura de cura variou de 25 a 160°C e os materiais utilizados foram o tripropileno glicol diacrilato (TPGDA) e um monômero diacrilato epóxico de alta viscosidade. A viscosidade dos espécimes foram avaliadas através de um viscosímetro (Haake Viscosimeter VT 500).

Foi verificado pelos autores que abaixo de 90°C o diacrilato epóxico apresentou um aumento na taxa de polimerização devido a uma queda na viscosidade. Entretanto, o TPGDA foi influenciado pelo incremento de temperatura somente quando utilizado com um certo fotoiniciador. Altas temperaturas reduziram a viscosidade da formulação, o que aumentou o grau de polimerização e, conseqüentemente, acarretou melhores propriedades finais para o produto, como por exemplo, a diminuição da migração de monômeros residuais ou aceleração do envelhecimento precoce devido a reagentes não-convertidos. Ainda foi proposto que a propagação e a terminação podem ser sensíveis aos efeitos da difusão associados ao ponto gel ou à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), pois a reação de propagação depende fortemente da mobilidade de segmentos do final das cadeias. A terminação é afetada pela redução da mobilidade dos radicais. Se a ( $T_g$ ) do polímero se igualar à temperatura de cura, a mobilidade e a propagação podem ser severamente restringidas, pois radicais podem ser aprisionados em posições inacessíveis. Depois da vitrificação, a reação pode cessar deixando grupos funcionais não reagidos. Os mecanismos de terminação podem mudar com a temperatura desde que a transferência de cadeia seja beneficiada pelas altas temperaturas. A  $T_g$  do polímero formado a partir do monômero diacrilato epóxico foi de 84°C, e o aumento de temperatura de cura geraram uma grande elevação na conversão final, mesmo após atingir valores superiores a  $T_g$ . Entretanto, a taxa de polimerização máxima aumentou até 85°C ocorrendo uma subseqüente

queda com a escalada de calor. Acima desse valor a terminação e a transferência de cadeia dominaram mais a polimerização, o que refletiu em uma marcada diminuição da taxa de polimerização máxima. A avaliação da cinética de polimerização da mistura dos dois monômeros demonstrou que a conversão e a taxa de polimerização aumentaram com a diminuição da viscosidade da formulação. Uma redução na viscosidade do diacrilato epóxico com a inclusão de 25 a 65% de TPGDA foi equivalente, em termos de viscosidade, a elevar a temperatura do diacrilato (somente ele) de 25 a 75°C. E para finalizar concluíram que gerar calor para um monômero previamente à ativação por luz, parece provocar mais efeitos em materiais mais viscosos.

Também analisando a cinética da polimerização, no ano de 2001 Lovell et al.<sup>65</sup> investigaram o efeito da taxa de cura nas propriedades mecânicas de uma formulação padrão de um compósito dental (BisGMA/TEGDMA 75/25 %). Inicialmente foram produzidos espécimes polimerizados em diversas temperaturas (10, 20, 37, 50 e 70°C) com uma intensidade de luz u.v. constante de 10 mW/cm<sup>2</sup> por 1000 segundos. A taxa de polimerização e a conversão final desses espécimes foram monitoradas por espectroscopia de infravermelho próximo. A T<sub>g</sub> e o módulo de elasticidade foram determinados em função da temperatura por análise mecânica dinâmica. Os autores, baseando-se em outros estudos (VAIDYANATHAN et al.<sup>116</sup>, 1992; MAFEZZOLI et al.<sup>70</sup>, 1994; LOVELL et al.<sup>64</sup>, 1999), acreditam que manipulando variáveis como intensidade e temperatura de cura é possível criar polímeros com conversões similares, porém com diferentes taxas de cura. Então foram reproduzidos novos polímeros variando o tempo de fotoativação (39, 85, 110 e 150 segundos) mantendo, porém, a T<sub>cura</sub> em 70°C, para que fosse possível obter conversões finais semelhantes aos outros, inicialmente fabricados, em diversas temperaturas (10, 20, 37 e 50°C respectivamente). A T<sub>g</sub> destas amostras também foram mensuradas.

Foi verificado que a constante cinética de polimerizações de dimetacrilatos exibiram um comportamento de polimerização do tipo Arrhenius, ou seja, aumentaram de acordo com a  $T_{cura}$ . Elevando a temperatura de cura de 10 para 70°C elevou-se a taxa de polimerização de  $0,0005 \text{ s}^{-1}$  para  $0,006 \text{ s}^{-1}$ . A conversão de duplas ligações foi elevada de 24 para 69%. A  $T_g$  aumentou de 41,5 para 69,2°C. A  $T_{cura}$  demonstrou possuir um efeito marcante na taxa de cura, já que o sistema BisGMA/TEGDMA apresenta uma polimerização difuso controlada, portanto o fornecimento de calor melhorou drasticamente a mobilidade do meio, permitindo que mais reações aconteçam antes do início da autodesaceleração

A  $T_g$  das amostras polimerizadas a 70°C em variados tempos com o intuito de igualar a conversão final foi similar quando o grau de conversão foi semelhante às amostras feitas inicialmente em variadas  $T_{cura}$ , sugerindo que as propriedades mecânicas são independentes da  $T_{cura}$ , mas fortemente dependente do grau de conversão de duplas ligações. A mobilidade do meio reagente bem como a taxa de formação da rede, dois fatores que são controlados pela  $T_{cura}$ , não afetaram a rede estrutural do polímero formado. Mesmo aumentando-se a intensidade, o que favoreceria a diminuição do comprimento da cadeia e conseqüentemente do peso molecular, não afetou o valor da  $T_g$ . Amostras polimerizadas a uma temperatura igual ou menor ao meio de armazenamento (10 e 20°C) produziram uma maior porcentagem de conversão pós-cura comparados a amostras fotoativadas a 50 e 70°C demonstrando a maior efetividade de cura quando há polimerização em temperaturas elevadas. Os dados se encontram na tabela 1 e no Gráfico 5, a conversão inicial refere-se ao momento imediatamente após a polimerização e a conversão final refere-se à amostra maturada (24h).

Tabela 1 - Propriedades mecânicas e cinéticas do sistema bis-GMA/TEGDMA

Temperatura cura	Taxa máxima conversão (s <sup>-1</sup> )	Conversão inicial	Conversão final	Tg (°C)
10°C	0.0005	23.8	41.5	45.2
20°C	0.001	36.2	52.4	51.5
37°C	0.002	48.4	54.1	59.9
50°C	0.0035	57.4	57.3	63.2
70°C	0.006	68.5	69.2	-

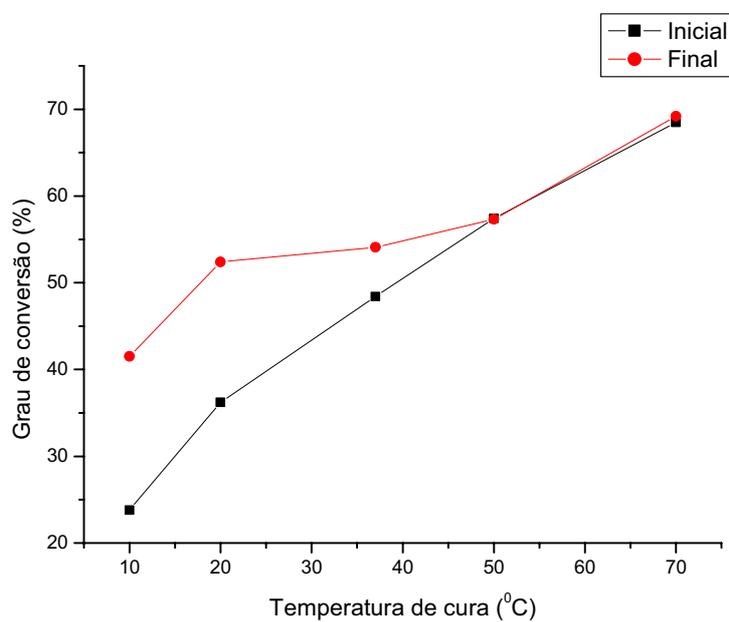


GRÁFICO 5 - Grau de conversão em função da temperatura de cura e momento da avaliação.

Lu et al.<sup>66</sup> (2001) investigaram se um material com uma alta Tg poderia ser obtido de um monômero fotopolimerizado em baixas temperaturas e ainda avaliaram os fatores que ditam a relação entre a Tg e a Tcura. Para isso foram utilizados três sistemas com diferentes graus de heterogeneidade estrutural. Os sistemas foram o St-co-DVB (mais homogêneo), trietileno glicol dimetacrilato (TEGDMA – heterogeneidade intermediária) e dietileno glicol dimetacrilato (DEGDMA; mais heterogêneo). Nesse experimento a Tcura das amostras variou de 25-95°C e todas as polimerizações foram realizadas dentro da câmara do espectrofotômetro infravermelho, para que desta maneira fosse possível controlar a temperatura de cura, mensurar a taxa de polimerização e a conversão final (FTIR). A Tg das amostras polimerizadas foram medidas através de um analisador mecânico dinâmico no intervalo de 0-200°C.

Observou-se que a diferença entre a Tg e Tcura foi significativamente maior em sistemas mais heterogêneos, que ainda apresentaram uma auto-aceleração mais pronunciada que o sistema homogêneo. Essas redes heterogêneas exibiram um padrão de cura que facilita a obtenção de altas Tg comparadas a sistemas homogêneos mesmo na mesma Tcura, pois contém regiões de alta mobilidade aonde a polimerização pode prosseguir prontamente quando levado até a Tg. Os microgéis que são tipicamente formados próximos aos sítios de iniciação rapidamente se tornam regiões de baixa movimentação de radicais, no entanto outros locais da rede formada, na qual sofreram uma menor polimerização, possuem um micro-ambiente muito mais móvel. Esse desenvolvimento de rede não-ideal causa uma distribuição não-homogênea de cadeias móveis e locais de volume livre, o que leva a uma larga distribuição de regiões de relaxamento. Portanto sistemas mais heterogêneos podem reagir mais em baixas Tcura e terem uma maior Tg média quando comparado com sistemas homogêneos. Porém, quando utilizado Tcura mais elevada, o efeito da ativação térmica foi mais importante para a evolução das propriedades mecânicas do que em

baixas temperaturas de cura porque nesta última situação o efeito da heterogeneidade dominou a formação da rede.

Kannurpatti et al.<sup>46</sup> (1998) consideram que a heterogeneidade estrutural é dependente da estrutura e do tipo do polímero e que a causa primária é a formação de microgéis por monômeros multifuncionais. Em uma mesma rede polimérica podem ser encontradas regiões de monômeros reagidos e regiões de monômeros não reagidos e aprisionados entre os microgéis. Dimetacrilatos são suscetíveis à ciclização o que resulta em um aumento na taxa de microgeleificação e, portanto um aumento da heterogeneidade. Dependendo do tamanho e do tipo do monômero, o polímero resultante pode apresentar ligações cruzadas, ciclos primários ou secundários o que também contribuiria para a heterogeneidade. Aumentando o tamanho dos agentes de ligação, a rede formada se torna mais homogênea, porém, para obter uma estrutura mais homogênea podem-se sacrificar algumas propriedades do polímero como resistência e Tg.

Em 2002, Rey et al.<sup>95</sup> também pesquisando a formação dos microgéis se propuseram a avaliar a heterogeneidade estrutural e as propriedades mecânicas de uma rede de vinil/dimetacrilato sintetizados a partir de uma polimerização térmica com radicais livres e demonstraram que monômeros multifuncionais limitam a difusão, a conversão final e a taxa de polimerização sendo que a característica mais importante deste monômero é a sua heterogeneidade espacial da rede devido à formação de microgéis. Os autores os definem como regiões de alta densidade de ligações cruzadas e dispersas em um ambiente de monômeros não reagidos e o centro do microgel pode ser definido como a parte inacessível da partícula onde espécies reativas localizadas nesta região estão aprisionadas e não podem participar das reações inter-microgel por causa da redução da mobilidade devido às ligações cruzadas. Este núcleo inacessível possui uma densa rede de ligações cruzadas e como conseqüência uma alta Tg. A região imediatamente ao redor desses

microgéis possui uma fina malha de ligações cruzadas e, portanto, apresentam uma baixa Tg.

A presença destes microgéis afetou fortemente a cinética da polimerização, a distribuição das ligações cruzadas e a morfologia resultante que está intimamente ligada ao comportamento mecânico. Os autores verificaram ainda que a cinética de polimerização é afetada pela temperatura de cura e pela estrutura dos comonômeros e que a heterogeneidade estrutural aumenta de acordo com a quantidade de agentes de ligação cruzada sendo que o uso de comonômeros menos flexíveis ou mais funcionais levam a um aumento na heterogeneidade da rede formada. Como conclusão atribuíram a fragilidade das redes poliméricas formadas a partir de dimetacrilatos, à formação e à aglomeração de microgéis, porque vitrificam antes do que regiões com fracas ligações cruzadas o que conseqüentemente gera uma flutuação no stress residual.

Um estudo interessante sobre a influência dos métodos de polimerização na densidade de ligações cruzadas em estruturas de polímeros foi realizado por Soh e Yap<sup>102</sup> (2004). Apesar de não ser um trabalho relacionado ao estudo da temperatura, é passível de discussão aqui por incrementar as avaliações sobre a formação da rede polimérica e suas conseqüências nas propriedades do material. Nesse trabalho os autores hipotetizaram que a técnica do pulso tardio resultaria em um polímero com baixa densidade de ligações cruzadas e que técnicas de polimerização com um lento início de polimerização estão associadas à formação de poucos centros de crescimento, o que poderia favorecer a formação de um polímero mais linear com poucas ligações cruzadas. Já uma polimerização padrão (contínua e rápida) iniciaria uma formação de muitos centros de crescimento resultando em uma estrutura com uma grande densidade de ligações cruzadas. Os processos de ativação foram: controle (C - 400 mW/cm<sup>2</sup> por 40 segundos), pulso tardio (PD - 100 mW/cm<sup>2</sup> por 10 segundos, espera de 3 minutos e 500 mW/cm<sup>2</sup> por 30

segundos), soft-start (SS - 200 mW/cm<sup>2</sup> por 20 segundos e 600 mW/cm<sup>2</sup> por 20 segundos), pulsado (PC - 400 mW/cm<sup>2</sup> por 20 segundos, espera de 20 segundos e 400 mW/cm<sup>2</sup> por 20 segundos). A fluência (dose) de energia utilizada foi de 16 J/cm<sup>2</sup> para todas as técnicas. O grau de densidade de ligações cruzadas foi medido pela temperatura de transição vítrea de 1 mm do compósito polimerizado Z100 (3M ESPE), usando um fotocalorímetro. Foi utilizado o teste de microdureza do polímero antes e após 24 horas de amolecimento em etanol como um método indireto de medição de grau de ligação cruzada.

Os autores consideram que as duplas ligações pendentes podem afetar a densidade de ligações cruzadas que ocorrem nos compósitos dentais pela reação com radicais em propagação para formarem uma ligação cruzada, um ciclo primário ou um ciclo secundário. Uma ligação cruzada se forma quando o radical reage com uma dupla ligação livre em uma cadeia diferente. O ciclo primário resulta da reação do radical com uma dupla ligação da própria cadeia. O ciclo secundário se forma quando o radical reage com uma dupla ligação em uma cadeia diferente e que já tenha feito ligações cruzadas.

A ciclização primária cria microgéis e leva a uma heterogeneidade na rede do polímero onde regiões de ligações cruzadas livres e regiões de microgéis altamente emaranhados coexistem. A ciclização promoverá uma alta conversão local por não diminuir a mobilidade do sistema tanto quanto a ligação cruzada, no entanto poderá levar a uma redução na efetiva densidade de ligações cruzadas, desde que os ciclos não contribuam substancialmente para a estrutura de rede geral. Uma redução na efetiva densidade de uma resina polimerizada acarretará uma diminuição na resistência mecânica, resistência à dissolução e também diminuição da Tg.

De acordo com a comparação de resultados de densidade baseados na Tg tivemos: C>PC>SS>PD. A comparação do resultado de microdureza após a imersão em etanol foi: PC>SS>C>PD (Gráfico 6).

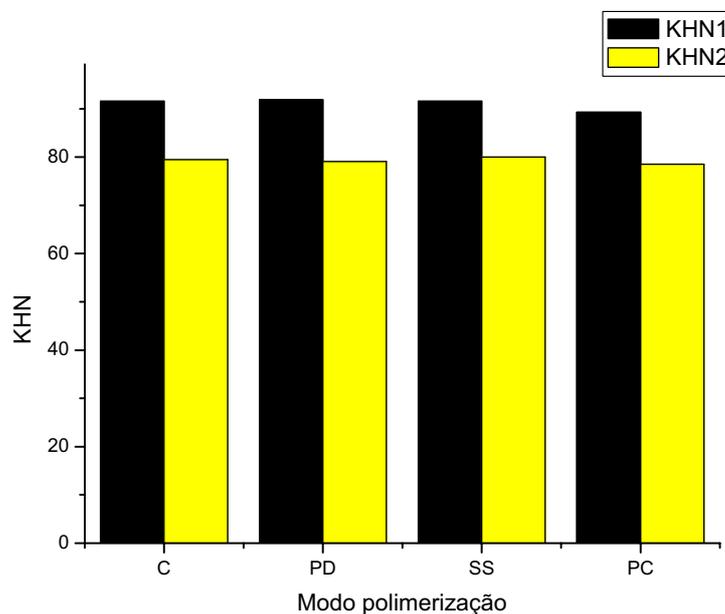


GRÁFICO 6 - Dureza Knoop de diversos modos de fotoativação.

Legenda:

KHN1 – Dureza imediatamente após a fotopolimerização;

KHN2 – Dureza após a inserção em etanol por 24 horas.

Foi sugerido que quanto mais volume livre um polímero tem, menor é a Tg. A quantidade de grupamentos livres tem um grande efeito na mobilidade da cadeia e limita o quão próximo à cadeia polimérica pode se agrupar. A técnica PD pode resultar em uma estrutura mais linear com menor densidade de ligações cruzadas, como observado pelo baixo valor da Tg atingido.

Ainda com relação à heterogeneidade estrutural e à formação de microgéis, Elliott et al.<sup>28</sup> em 2001 realizaram um detalhado estudo sobre a cinética de polimerização e concordando com o estudo anterior de Soh e Yap<sup>102</sup> (2004) observaram que a ciclização primária ocorre imediatamente no início da reação. Esta ciclização não contribui

para a rede estrutural geral, porém formam microgéis e contribuem para a heterogeneidade do polímero. Esses autores ainda verificaram que aumentando a taxa de iniciação, ocorre uma redução da taxa de ciclização primária, pois os radicais possuem uma vida curta e menos tempo para formarem um ciclo. E ainda: em um grau de conversão de 45% em um sistema constituído de bis-GMA/TEGDMA na proporção de 75/25%, cerca 11 e 33 % respectivamente das duplas ligações livres formarão um ciclo. A utilização de um monômero rígido como o bis-GMA diminuiu a extensão da ciclização e aumentou a densidade de ligações cruzadas no polímero, portanto melhores propriedades mecânicas podem ser obtidas se um monômero mais flexível for utilizado porque a criação de uma rede polimérica com muitas ligações cruzadas limitam a mobilidade do sistema reagente e a cura cessa antes que todas as duplas ligações sejam consumidas.

Complementando a discussão da cinética de polimerização Watts<sup>120</sup> (2005) afirmou que, assim como toda taxa de reação de processos químicos, a taxa de polimerização e também a de contração são fortemente dependentes da temperatura. Um incremento de energia térmica aumenta a taxa de relaxamento e protela o limite em que a polimerização por radicais livres se torna reduzida.

Retomando a revisão dos estudos sobre o efeito da temperatura de cura na polimerização de compósitos, no ano de 1994 Bennett et al.<sup>15</sup> avaliaram o efeito da distância da fonte de luz (0, 1, 3 mm) e a temperatura (22°C e 37°C) no grau de conversão de um compósito dental (APH, Caulk-Dentsply). Neste experimento as amostras foram polimerizadas por 40 segundos e o calor gerado pela reação foi mensurado. Após a fotopolimerização, a temperatura dos corpos de prova foi elevada de 0 a 250°C e após a normalização da temperatura as amostras foram novamente irradiadas e o calor provocado pela irradiância do aparelho foi avaliado. Pela diferença das temperaturas pode-se comparar o grau de conversão da amostra.

Ainda demonstraram que não houve diferença estatisticamente significativa no grau de conversão entre as amostras polimerizadas a 37°C nas distâncias avaliadas. Entretanto, houve diferenças entre as amostras polimerizadas a 22°C sendo que o grau de conversão médio a 37°C foi maior do que a 22°C.

Murdock e Latta<sup>78</sup> (2002) avaliaram o grau de conversão de duas cores (A2 e A4) do compósito TPH Spectrum polimerizados a 23°C e 37°C. Espécimes cilíndricas com 5 mm de diâmetro por 2 ou 6 mm de espessura foram polimerizadas de duas maneiras com um lâmpada halógena: 600 mW/cm<sup>2</sup> por 30 segundos e 300 mW/cm<sup>2</sup> por 30 segundos. A avaliação do grau de conversão foi feita por análise de infravermelho próximo, mensurando a conversão das duplas ligações na base do corpo de prova antes e após a fotopolimerização. Como resultado encontraram que a cor e a espessura da amostra foram fatores significantes para o grau de conversão ( $p > 0,05$ ). A polimerização a 37°C não aumentou a conversão em nenhuma condição avaliada.

Trujillo et al.<sup>109</sup>, 2004, utilizaram o infra-vermelho próximo para monitorar a influência do aquecimento externo na fotopolimerização de compósitos dentais e verificou que, independente da fonte de luz, a fotoativação efetuada em 54,5°C resultou em uma conversão mais elevada comparada com fotoativações realizadas a temperatura ambiente (23°C). Além dessa maior conversão, uma menor conversão pós-cura foi medida e uma maior equiparação de resultados foi encontrada entre os aparelhos avaliados que foram: o QHL 75 da Caulk, o LED Elipar FreeLight da 3M ESPE e a lâmpada de arco de plasma XPA 1000 da American Dental Technologies. O tempo requerido para alcançar um pré-estabelecido grau de conversão também foi reduzido em cerca de 80 a 90% quando se utilizaram maiores temperaturas de cura. A maior Tcura utilizada foi de 70°C.

O incremento da Tcura melhora o rendimento do sistema iniciador canforoquinona / amina terciária. Esta é a explicação que os

autores utilizaram pelos seus achados. Um outro fato ressaltado foi que esta elevação provê um comportamento de polimerização muito uniforme, independente da resina composta ou da fonte de luz utilizada, sendo que, em maiores  $T_{cura}$ , um plateau de conversão foi atingido com 20 segundos de ativação. O que ocorreu em um menor tempo do que em polimerizações realizadas na temperatura ambiente.

Utilizando monitoramento por espectroscopia de infravermelho Daronch et al.<sup>23</sup>, (2005) também avaliaram a influência do pré aquecimento de resinas compostas e concluiu que elevando-se a temperatura de cura eleva-se a conversão mesmo utilizando um menor tempo de exposição à luz. Nesse experimento além do aquecimento houve também uma diminuição da  $T_{cura}$  com valores iniciando em 3°C. O valor máximo avaliado foi de 60°C e a temperatura controle utilizada foi de 22°C. As fotopolimerizações da resina composta Esthet-X na cor A2 (Dentsply/cCaulk), foram feitas com o aparelho halógeno Optilux 501 da Demetron /Kerr com os tempos de ativação de 5, 10, 20 e 40 segundos. As mensurações do grau de conversão foram feitas no topo e a 2 mm de profundidade. O grau de conversão do topo variou 35,4 a 66,3% quando utilizadas as  $T_{cura}$  de 3°C e 60°C, respectivamente, e com 20 segundos de ativação. Esta variação na conversão representa um aumento de 87%. Na base a elevação da  $T_{cura}$  aumentou o grau de conversão em 99% com os valores variando de 31,6% de conversão (3°C) até 63,0 (60°C). O tempo de exposição de 20 segundos apresentou diferenças estatisticamente significantes em relação a 40 segundos, apenas nas medidas da base. Entretanto, comparado com 5 e 10 segundos sempre foi maior, independente da superfície, quando avaliadas em uma mesma  $T_{cura}$ . A redução do tempo de ativação das amostras aquecidas em cerca de 50 a 75% produziu resultados similares ao controle que foi 22°C por 20 segundos. Segundo os autores estes resultados foram possibilitados devido à diminuição da viscosidade do sistema, decorrente do aumento da mobilidade dos radicais, quando aquecidos e também

devido ao aumento da frequência de colisões de grupos ativos não-reagidos e radicais livres. Outro fator também atribuído foi o aumento do volume livre disponibilizando radicais aprisionados para reagirem.

Tanto no estudo de Trujillo et al.<sup>109</sup>, (2004) quanto no de Daronch et al.<sup>23</sup>, (2005) ambos fazem referências a um dispositivo desenvolvido por Friedman<sup>32,33</sup>, patenteado em 2001 e comercializado com o nome de Calset pela AdDent. Esse equipamento aquece a resina composta a temperaturas de 54 a 60°C anteriormente à inserção na cavidade, o que teoricamente aumentaria o escoamento do material, levando a uma melhora na adaptação e na redução da microinfiltração.

A viscosidade das resinas compostas segundo Lee et al.<sup>57</sup> (2006), diminui exponencialmente à medida que a temperatura é elevada. E além da temperatura, as propriedades reológicas são também influenciadas pela formulação do monômero e pela sua carga e seu volume.

### **2.1.2 Geração de calor decorrente da fotopolimerização de resinas compostas**

Independente da temperatura inicial de cura há sempre um incremento de calor a partir do momento em que se inicia a fotoativação decorrente da própria exotermia da reação e soma-se a ela a geração de calor decorrente da irradiância do aparelho. Podemos então verificar a ocorrência de duas situações distintas em que a alteração de temperatura pode influenciar o processo de fotopolimerização. Ambos possuem conseqüências distintas e, entretanto, não-independentes.

Segundo Watts<sup>120</sup> (2005) existe sempre um aumento na taxa de propagação da reação assim que a conversão monomérica aumenta. Este fenômeno é conhecido como auto-aceleração (ou efeito Trommsdorf-Norrish ou efeito gel). Esta auto-aceleração aumenta como conseqüência da elevação da viscosidade e da temperatura do meio reagente causado pela formação de moléculas poliméricas.

A geração de calor, sua magnitude e sua duração, provavelmente influenciarão a cinética de cura, as propriedades mecânicas e a morfologia dos polímeros, por isso os estudos relacionados com a geração de calor durante o processo de fotopolimerização serão abordados e discutidos nesse tópico.

Iniciamos então com Lloyd et al.<sup>61</sup> em 1986, que se propuseram a avaliar o aumento de temperatura produzido por fontes de luz e compósitos durante a cura através de um analisador térmico diferencial. Neste experimento o compósito (Heliosit, Vivadent) foi inserido em um anel translúcido de poli-tetra-fluor-etileno (PTFE) com profundidades de 1, 2, 3, 4, 5 mm de espessura contidos em uma matriz e também em um anel opaco de Nylon com 1 e 4 mm de profundidade. Ambas as matrizes possuíam uma dupla cavidade: em uma delas, a pasta já se encontrava polimerizada e na outra não, permitindo obter os valores do calor geral da reação o valor da exotermia da reação e do calor provocado pela irradiância. Os anéis de PTFE e nylon foram escolhidos, por possuírem uma difusividade térmica semelhante à da dentina (PTFE =  $1,04 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ ; nylon =  $1,29 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ ; dentina =  $1,83 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ ), permitindo a ocorrência de uma taxa de dissipação de calor similar. As medidas de temperatura foram tomadas na base do compósito após irradiação com 10, 20 e 30 segundos.

O valor de  $21,4 \pm 2,6^\circ\text{C}$  foi a temperatura máxima após 30 segundos de ativação em uma amostra de 1 mm de espessura e corresponde à soma da exotermia da reação com a irradiância em um anel de PTFE (Gráfico 7). O valor máximo obtido na matriz de nylon,  $21,8 \pm 2,5^\circ\text{C}$ , foi alcançado após 30 seg. com a amostra também de 1 mm de espessura (Gráfico 8). O maior valor alcançado somente pela irradiância foi de  $19,9 \pm 3,0^\circ\text{C}$ , com 30 segundos de ativação em uma amostra de 1 mm no anel de PTFE. Quando utilizado o anel de nylon nas mesmas circunstâncias tivemos  $20,6 \pm 2,5^\circ\text{C}$ . A exotermia da reação produziu o maior aumento com o anel de PTFE em duas situações,  $2,4 \pm 0,2^\circ\text{C}$

após 10 segundos de irradiação em uma amostra de 2 mm e  $2,4 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$  após 20 segundos com 4 mm de espessura. E com o anel de nylon o maior aumento decorrente da exotermia foi  $1,4 \pm 1,3^{\circ}\text{C}$  após 10 segundos com 1 mm de espessura.

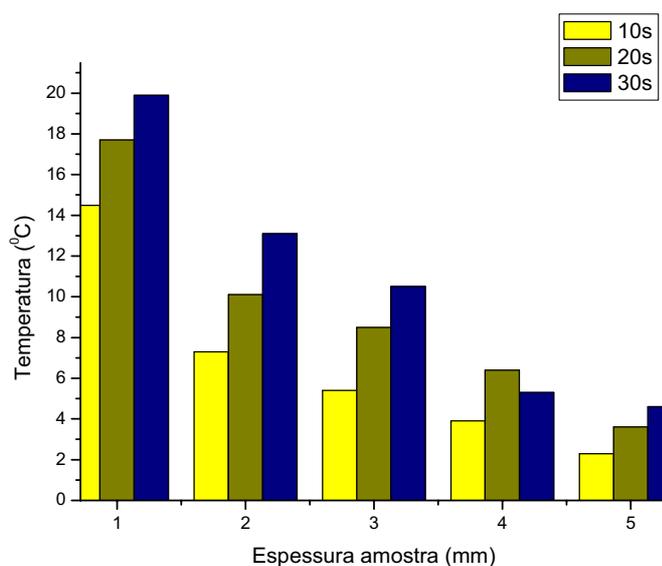


GRÁFICO 7 - Temperatura máxima produzida pela fonte de luz em anel de PTFE.

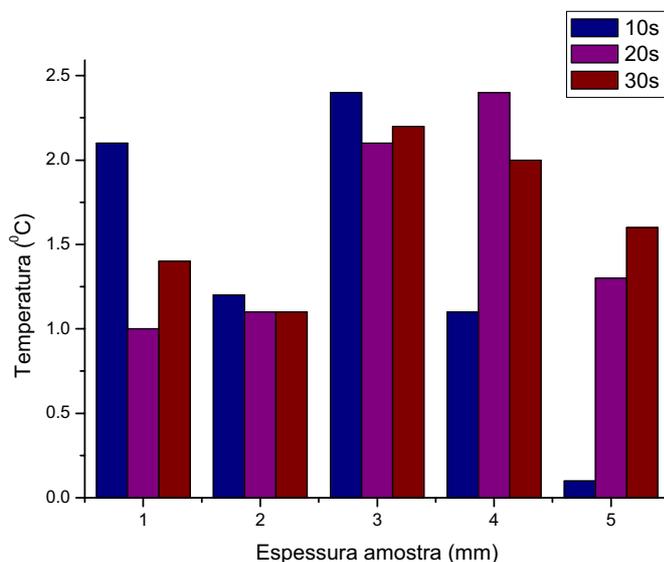


GRÁFICO 8 - Temperatura máxima produzida pela exotermia da reação em anel de nylon.

O pico de temperatura foi atingido sempre imediatamente antes do desligamento da luz. O calor gerado pela irradiância dominou o aumento de temperatura geral e diminuiu à medida que se aumentou a espessura da amostra (provavelmente porque nesse estudo o principal responsável pelo aumento de calor tenha sido a irradiância e devido às propriedades térmicas da resina composta fazerem-na funcionar como um isolante). Quando somente a exotermia foi avaliada as amostras mais espessas apresentaram um maior aumento. O anel de PTFE produziu valores mais elevados do que o opaco anel de nylon.

Já Strang et al.<sup>106</sup> em 1988 avaliaram “in-vitro” o aumento de temperatura produzido por 5 fontes de luz para fotopolimerização (e não somente uma como no estudo anterior), Aristolite (Litema); Command (Kerr); Heliomat (Vivadent); Luxor (ICI Dental); Visilux 2 (3M). O tempo de ativação foi de 30 segundos e as mensurações foram feitas a 1,5 mm da ponta do aparelho, com um termistor posicionado no interior de uma matriz de PTFE. Para avaliar a geração de calor na polimerização de uma

resina composta (P30, 3M), uma porção do compósito foi colocada ao redor do sensor de modo que todo ele ficasse envolto (os autores não citam nem intensidade do aparelho, nem quantidade de material utilizado).

Os resultados da máxima temperatura atingida somente pela irradiância (sem interposição de resina composta) foram: Aristolite – 10,5 (+/-0,3)°C; Command – 12,7 (+/-1,2)°C; Heliomat – 20,7 (+/-1,2)°C; Luxor – 23,2 (+/-0,7)°C; Visilux 2 – 12,1(+/-0,4)°C. Os resultados da irradiância somada com a exotermia foram: Aristolite – 10,8 (+/-0,8)°C; Command – 10,1(+/-1,0)°C; Heliomat - 14,8 (+/-0,9)°C; Luxor - 15,7 (+/-1,6)°C; Visilux 2 – 5,5 (+/-0,6)°C (Gráfico 9). A temperatura nesse experimento atingiu seu pico em cerca de 15 segundos e permaneceu constante até o final da ativação, fato similar quando ocorreu a polimerização do compósito. Uma significativa diminuição de temperatura foi verificada com a polimerização do compósito. ( $p < 0,001$  teste T).

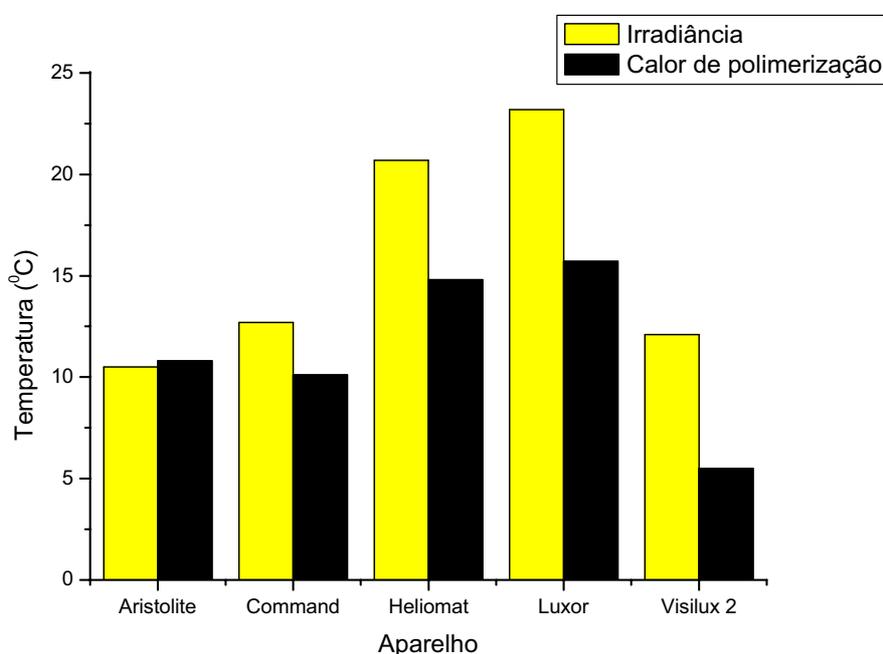


GRÁFICO 9 - Aumento de temperatura provocado pela irradiância e pelo calor de polimerização.

Masutani et al.<sup>71</sup> (1988) avaliaram o aumento de temperatura durante a polimerização de resinas compostas ativadas por diferentes fontes de luz. Para isso 5 compósitos dentais (Visio-dispers, ESPE; Visio-Fil, ESPE; Prisma-Fil, L.D. Caulk; Command, Sybron/Kerr; Experimental, I.C.I.) foram polimerizados utilizando diferentes fontes de luz (Elipar, ESPE, 597 mW/cm<sup>2</sup>; Prisma Lite, L.D. Caulk, 327 mW/cm<sup>2</sup>; Command, Sybron/Kerr, 282 mW/cm<sup>2</sup>; Command II, Sybron/Kerr, 214 mW/cm<sup>2</sup>; Coe-lite, I.C.I., 565 mW/cm<sup>2</sup>). As amostras foram irradiadas por 60 segundos e após a estabilização da temperatura, foi feita uma segunda irradiação para que as temperaturas da exotermia, da irradiação e a soma das duas fossem medidas.

O pico durante a primeira medição (soma da exotermia com a irradiância) variou de 8,3°C, com o aparelho Command polimerizando o compósito Prisma-lite, até 22,0°C com Coe-lite polimerizando Visio-dispers. O tempo requerido para atingir o pico variou de 18 segundos com Visio-Fil polimerizado pelo Coe-Lite, até 60 segundos com Prisma-Lite polimerizado pelo Command. O aumento provocado pela irradiância (segunda medição) variou de 3,1°C com Prisma-Lite até 8,9°C com Command. As resinas que apresentaram as maiores elevações de temperatura necessitaram do menor tempo para alcançar o pico de temperatura. As maiores temperaturas atribuídas à exotermia da reação foram alcançadas com as lâmpadas de maiores intensidades (Coe-Lite e Elipar), porém o aparelho que apresentou o maior aumento médio foi Command.

Além de avaliarem o aumento de temperatura provocado por aparelhos halógenos, Hansen e Asmussen<sup>37</sup> (1993) o correlacionaram com o tempo de exposição e com a profundidade de polimerização através de análise de regressão. Neste estudo foram empregadas 10 unidades fotopolimerizadoras, sendo elas novas, usadas e intencionalmente danificadas. Para avaliação do aumento de temperatura em função do tempo, foi utilizada uma resina composta (Silux Plus, 3M) já

polimerizada (para que não ocorresse interferência da exotermia da reação), inserida em uma cavidade numa matriz de teflon com 4,0 mm de altura por 3,6 mm de diâmetro. Foram feitas medidas no topo e 3,2 mm abaixo da superfície utilizando uma sonda ligada a um galvanômetro com os aparelhos ativados por 60 segundos.

Para as unidades consideradas melhores (o autor não cita intensidade e nem potência) o galvanômetro acusou um aumento imediato e rápido de temperatura na porção superior da amostra. Já na base isso se deu um pouco mais lentamente. Os valores registrados para estes aparelhos foram superiores aos aparelhos considerados ruins, tanto no topo quanto na base, sendo que o aparelho considerado mais eficiente apresentou um aumento de 29°C na superfície do corpo de prova após 60 segundos de ativação e 12,3 °C na base. Um outro dado interessante em relação às lâmpadas avaliadas foi que, nos 20 segundos iniciais, cerca de 64 +/- 3% da temperatura máxima já havia sido atingida na superfície e 57 +/- 6% na base.

Para avaliação da profundidade de polimerização, a resina composta foi polimerizada por 40 segundos em uma cavidade cilíndrica preparada em molares extraídos com diâmetro de 4,5 mm por 8-10 mm de profundidade. A análise foi feita através do "scrape test" e os aparelhos que apresentaram o maior aumento de temperatura foram os que atingiram uma maior profundidade de polimerização. Entretanto, um pequeno aumento na profundidade de polimerização foi seguido de um desproporcional aumento na temperatura. Portanto, o aumento de temperatura, provocado por lâmpadas halógenas, é inerente à efetividade do aparelho (intensidade) e do tempo (fluência), por isso as unidades que aqueceram mais foram as que obtiveram melhor profundidade de polimerização.

Shortall e Harrington<sup>100</sup> (1998) mediram o aumento de temperatura produzido por duas unidades de luz (Optilux 401, Demetron, 710 mW/cm<sup>2</sup>; Luxor, ICI, 350 mW/cm<sup>2</sup>) em diferentes distâncias do sensor

(0, 2, 4 e 6 mm) e também mediram na base de um corpo de prova de 2 mm de diversas resinas compostas (Herculite XRV Dentin A2, A3,5 e C2, Kerr; Herculite XRV Enamel A2, A3,5 e C2, Kerr; Charisma A2, A3,5 e C2 Kulzer; Pertac-Híbrid A2, A3,5 e C2). O tempo de ativação foi de 60 s e o sensor e a resina composta estavam inseridos em uma matriz de nylon. Foram feitas duas medições de temperatura de polimerização, para que fosse possível saber o aquecimento provocado pela irradiância e pela exotermia da reação.

Os autores constataram que à medida que se aumentou a distância da ponta do aparelho em relação ao sensor, houve uma menor geração de calor. O aparelho que produziu maior aumento foi o que apresentou maior intensidade. Luxor gerou 4,87 (+/-0,21)°C a 0 mm e 2,03 (+/-0,06)°C a 6 mm. Optilux produziu 11,2 (0,00)°C a 0 mm e 3,73 (+/-0,06)°C a 6 mm. Os resultados se encontram na Tabela 2.

A cor do compósito não foi um fator significativo na geração de calor apesar de que as resinas de esmalte registraram uma elevação maior do que as de dentina devido à maior translucidez e, possivelmente, devido a uma taxa de polimerização mais rápida. Entretanto a marca comercial (formulação) foi um fator importante. A maior temperatura de polimerização foi do compósito Pertac Híbrid A2 com Optilux, a menor foi com o Herculite Dentin A2 polimerizado pelo aparelho Luxor. A maior elevação provocada pela irradiação apenas, foi com o Pertac-Híbrid A2, irradiado pelo Optilux (3,5°C). A menor foi 1,0°C com Herculite Enamel C2 com o aparelho Luxor. A elevação provocada somente pela irradiação sem a interposição da resina (2 mm), excedeu o aumento produzido durante a polimerização do incremento de mesma espessura.

Tabela 2 - Aumento de temperatura e tempo para atingir o pico de temperatura

Aparelho	Resina composta	Cor	Temperatura		
			(°C) (Não polimerizado)	Tempo (s)	Temperatura (°C) (polimerizado)
Luxor	H. Dentin	C2	2,9	19,9	1,3
		A2	2,4	17,7	1,0
		A3,5	2,6	19,3	1,2
Optilux	H. Dentin	C2	3,4	14,5	1,8
		A2	3,5	13,1	1,7
		A3,5	3,4	13,1	1,5
Luxor	H.Enamel	C2	3,2	14,7	1,0
		A2	3,5	13,7	1,2
		A3,5	3,7	15,7	1,4
Optilux	H.Enamel	C2	4,0	11,1	1,7
		A2	4,0	11,5	1,7
		A3,5	3,9	12,2	1,7
Luxor	Charisma	C2	3,7	16,4	1,6
		A2	3,9	15,4	1,5
		A3,5	3,4	16,8	1,3
Optilux	Charisma	C2	4,3	12,8	2,1
		A2	3,8	12,3	2,1
		A3,5	4,3	14,0	2,2
Luxor	Pertac	C2	3,2	19,5	1,5
		A2	3,1	20,0	1,6
		A3,5	3,0	19,4	1,5
Optilux	Pertac	C2	6,9	17,7	3,2
		A2	7,1	19,5	3,5
		A3,5	6,1	17,5	2,9

Devido ao efeito isolante da estrutura dental, principalmente da dentina, Hannig e Bott<sup>36</sup> (1999) avaliando o aumento de temperatura intra-pulpar provocado por diversos aparelhos na polimerização por 40 segundos de uma resina composta separada da câmara pulpar por 1 mm dentina, encontrou valores que variavam de 2,89 +/- 0,3 até 7,83 +/-0,86 °C entretanto, Loney e Price<sup>63</sup> (2001) encontraram valores medidos a 3 e 6 mm da ponta de lâmpadas halógenas, sem nenhuma interposição, que variavam de 6.9 +/- 0.8 até 26.4 +/- 1.4 °C, valores estes substancialmente elevados comparados com o estudo anterior e utilizando aparelhos similares.

Ao contrário dos estudos anteriores, que utilizavam sensores adaptados à ponta de aparelhos e/ou nos materiais restauradores, Vaidyanathan et al.<sup>116</sup> (1992) realizaram por calorimetria exploratória diferencial (DSC – Differential Scanning Calorimetry), análise termogravimétrica e análise termomecânica, um excelente estudo de caracterização termoanalítica de compósitos dentais polimerizáveis por luz. Desta maneira foi possível obter informações como o calor de polimerização, o coeficiente de expansão térmica linear (CETL), as alterações dimensionais em faixas selecionadas de temperatura, porcentagem de carga em peso, temperatura inicial de decomposição do compósito, temperatura pico de decomposição e temperatura final de decomposição (que é a temperatura na qual todos os componentes voláteis se evaporam). As resinas utilizadas consistiam de 8 marcas comerciais de resinas restauradoras e compósitos experimentais baseados no sistema Bis-GMA/TEGDMA em 3 proporções distintas (80/20, 55/45, 30/70 respectivamente). Dois sistemas adesivos também foram avaliados.

A mensuração do calor gerado durante a polimerização foi feita da seguinte maneira: primeiramente mediu-se a escalada da temperatura durante a reação de cura utilizando um fotopolimerizador halógeno (Elipar Highlight, 3M ESPE), após a estabilização da

temperatura procedeu-se a uma nova fotoativação e novamente mensurou-se a temperatura. Através da verificação da diferença de valores durante e após a cura obteve-se o calor de polimerização (J/g). Para os compósitos avaliados foram encontrados resultados que variavam de 21,75 até 46,90 J/g.

Os resultados apresentados pelo DSC demonstraram que tanto a exotermia da reação quanto a emissão de luz do aparelho geram calor, porém o maior aumento é dependente do aparelho e não da exotermia e, além disso, este aumento de temperatura é inversamente proporcional à quantidade carga (peso), já que esta liberação de calor é originada da reação entre os componentes orgânicos.

Através da análise termogravimétrica demonstrou-se que a temperatura inicial de decomposição variou de 320°C até 342°C e a temperatura final de decomposição de 416°C até 463°C.

A análise termomecânica revelou alguns dados interessantes. Durante o processo de aquecimento da resina para avaliação das alterações dimensionais, observou-se que em um dado período ocorre uma diminuição do coeficiente de expansão térmica devido à pós-cura do compósito ou à cura secundária, sendo que em alguns casos houve um coeficiente de expansão térmico negativo, ou seja, ocorreu uma contração ao invés de uma expansão. Este comportamento também foi verificado pelo DSC.

Foi observado que a exotermia da reação foi quase instantânea, ocorrendo logo após a ativação da luz. Próximo aos 30 s, o pico foi atingido e se manteve constante até a extinção da luz. Um aumento de até 12°C ocorreu e durou cerca de 15 s. A média de temperatura deste estudo ficou em 5,4 +/- 2,5 °C, sugerindo um possível comprometimento pulpar. Houve diferenças de valores encontrados entre os pacientes e, segundo os autores, podem estar relacionadas com a posição da lâmpada polimerizadora e o tamanho da cavidade.

Também utilizando o DSC, Lee e Um<sup>56</sup> (2001) investigaram a reação cinética de cura de 5 cimentos resinosos duais (Bistite, Tokuyama; Dual Cement, Vivadent; Scotchbond Dual Cement, 3M; Duolink, Bisco; Duo Cement, Coltene) quando polimerizados no modo químico e no modo fotoativado, (fotopolimerizador halógeno XL-1000, 3M). No modo fotoativado houve mensuração da geração de calor provocado pela exotermia da reação e pela irradiância do aparelho utilizando amostras não polimerizadas e polimerizadas. Várias espessuras de lâminas de porcelana (1, 2 e 4 mm) também foram utilizadas com o intuito de investigar a atenuação da luz e a cinética da reação. As avaliações foram feitas usando análise térmica, análise termogravimétrica e calorimetria de varredura diferencial podendo desta maneira obter informações como a porcentagem de carga em peso, o calor da reação (exotermia provocada apenas pela reação), a taxa máxima de geração de calor, o pico do fluxo de calor e a decomposição térmica.

O início da decomposição térmica dos cimentos resinosos ocorreu entre 300 e 320°C e o final entre 400 e 480°C. O calor de cura dos cimentos ativados quimicamente ficou entre 33,9 e 58,7 J/g. No modo fotopolimerizado o calor de polimerização ficou entre 37,5 e 60,1 J/g. O calor de polimerização dos cimentos Bistite, Scotchbond e Duolink foi maior quando ativados por luz do que quando ativados quimicamente, entre os cimentos Dual Cement e Duo Cement não houve diferença estatisticamente significativa entre os modos de polimerização. A taxa máxima de exotermia com a ativação química foi de 0,089 a 0,581 W/g/s, com o Duo Cement apresentando a maior. No modo de ativação por luz a taxa aumentou sendo de 1,81 a 4,25 W/g/s, com o Dual Cement apresentando a maior. O tempo do pico de fluxo de calor no modo químico foi de 56,2 até 246,0 segundos. Com a utilização da luz o tempo caiu para 6,5 a 12,9 segundos. A fotopolimerização apresentou uma velocidade de cura 5 a 20 vezes maior do que no modo químico. O tempo

necessário para atingir o pico do fluxo de calor aumentou em 1,51, 1,87 e 3,24 vezes quando a fotopolimerização foi feita através de lâminas de porcelana com 1, 2 e 4 mm respectivamente. Análise de correlação demonstrou uma relação inversa entre o calor de cura e a porcentagem de carga em peso, ou seja, aumentando a quantidade de carga e conseqüentemente diminuindo a porção resinosa ocorreu uma diminuição do calor gerado pela reação. Uma relação inversa foi observada entre o pico do fluxo de calor e o tempo em que ocorreu este pico. Uma relação positiva ocorreu entre o pico do fluxo de calor e o calor de cura no modo fotoativado.

Utilizando uma forma de análise diferente das anteriores, Hussey et al.<sup>43</sup> (1995) verificaram as mudanças de temperatura “in-vivo” durante a polimerização de uma resina composta (Herculite XRV, KERR) em cavidades classe III e IV utilizando a técnica de termografia infravermelha. Essa técnica se baseia na termodinâmica do corpo para sua termoregulação em que, para que ocorra o balanço com o meio ambiente, comprimentos de onda entre 2 e 20  $\mu\text{m}$  com o pico entre 8 e 12,5  $\mu\text{m}$  são emitidos pelo ser-humano, então utilizando um detector sensível a esta faixa é possível captar estas alterações. Neste experimento o detector foi posicionado pelo lado vestibular do dente e o aparelho fotopolimerizador (o autor não menciona o aparelho) pelo lado palatino. O tempo de ativação da luz foi de 40 segundos e o número de cavidades eram 10, sendo uma para cada paciente.

Hofmann et al.<sup>41</sup> (2003) determinaram a cinética da contração e o aumento de temperatura de resinas compostas quando irradiadas por dois protocolos de polimerização (alta intensidade e “soft start”) com duas lâmpadas halógenas, Astralis 10 (A10) e Optilux 501 (OL). A contração foi avaliada pela técnica do disco deflector. A fotopolimerização foi da seguinte maneira: A10 HiPo 10 s 1300  $\text{mW}/\text{cm}^2$ ; A10 Pulse 10 s 150-700  $\text{mW}/\text{cm}^2$ , 3 períodos de 2 s a 1300  $\text{mW}/\text{cm}^2$  alternando com 2 s a 700  $\text{mW}/\text{cm}^2$ . OL Boost 10 s 1140  $\text{mW}/\text{cm}^2$ ; OL

Ramp 10 s 50-1140 mW/cm<sup>2</sup> e 10 s 1140 mW/cm<sup>2</sup>. Os compósitos avaliados foram Filtek A110 (3M ESPE), Filtek Z250 (3M ESPE), Herculite XRV (KERR), InTen-S (Ivoclar-Vivadent), Solitaire 2 (Heraeus Kulzer), Tetric Ceram (Ivoclar Vivadent). A temperatura foi medida com termosensores inseridos no centro do compósito, foram feitas 3 medidas com fotoativação, a segunda foi descartada para que uma possível reação exotérmica não pudesse interferir no resultado. A primeira refere-se ao calor da reação como um todo, a terceira corresponde ao calor da irradiação apenas e a diferença entre os valores das duas medidas corresponde ao calor produzido pela exotermia apenas.

Os protocolos de alta intensidade produziram um imediato início de contração, enquanto que com o soft-start a contração iniciou mais tarde e progrediu mais lentamente. OL Ramp iniciou mais tarde e depois progrediu mais rapidamente que A10 pulse que por sua vez apresentou diversas fases de aceleração e diminuição da contração entre 10 e 20 s. Os compósitos InTen-S, Tetric Ceram e Z250 apresentaram características de cura mais rápida, ou seja, início precoce e progressão rápida da contração, antes que Herculite XRV, Filtek A110 e Solitaire 2. A contração final foi menor com o InTen-S, Filtek A110 e Z250, intermediária com o Herculite XRV e Tetric Ceram e a maior foi do Solitaire 2. Para todos os materiais a alta intensidade produziu uma contração mais rápida que soft-start. OL Ramp resultou em uma contração mais rápida que A10 pulse somente com Herculite XRV, Solitaire 2, Filtek A110. A taxa de contração é muito mais dependente do protocolo de aplicação do que a formulação do compósito. A contração final não variou muito após 60 minutos de observação para um mesmo compósito, independente do protocolo utilizado.

Com o protocolo de cura de alta intensidade, o aumento de temperatura durante a polimerização progrediu rapidamente e alcançou um valor maior do que o observado com o soft-start. A maior foi com Solitaire 2, a mais rápida com InTen-S. Os valores-pico causados

somente pela irradiação coincidem com o final da ativação. O valor pico causado pela exotermia da reação foi alcançado antes do final da ativação. Protocolos soft-start produziram menos calor durante a fase de baixa intensidade de emissão. O aumento de temperatura de polimerização é dependente, além da intensidade, da taxa de polimerização, que é proporcional à taxa de contração.

A efetividade de cura e geração de calor das resinas compostas foram avaliadas por Kleverlaan e De Gee<sup>47</sup> (2004). As resinas compostas InTen-S (Ivoclar-Vivadent), Tetric Ceram (Ivoclar-Vivadent) e Filtek Z250 (3M ESPE) foram polimerizadas por 10 segundos com as lâmpadas halógenas de alta intensidade, Astralis 10 (Ivoclar-Vivadent) de 1100 mW/cm<sup>2</sup> e Optilux 501 (Demetron) de 1000 mW/cm<sup>2</sup>. A efetividade da polimerização foi avaliada com o teste de dureza Vickers (VHN) em amostras com 3 mm de espessura por 8 mm de diâmetro. As medições de efetividade de cura foram feitas em amostras com 6 mm de profundidade por 4 mm de diâmetro. A geração de calor foi avaliada com a inserção de um termistor na base de uma cavidade com 2 mm de profundidade por 3 mm de largura, as medições foram realizadas em temperatura ambiente (23 +/- 1°C). Foram feitas duas medições de geração de calor, uma durante a polimerização e outra após 10 minutos do término desta, permitindo separar o calor provocado pela exotermia da reação e pela irradiação do aparelho.

O equipamento Optilux 501 gerou polímeros com uma maior dureza de superfície do que Astralis 10, provavelmente devido à maior conversão conseguida. O resultado da avaliação da dureza Vickers foi o seguinte, VHN topo Z250>Tetric>InTen-S, base Z250>InTen-S>Tetric, e é coincidente com a quantidade de carga dos compósitos: Z250 82% em peso, Tetric Ceram 79% e InTen-S 74%. Não houve diferença estatisticamente significativa entre os aparelhos no teste de profundidade de cura. Optilux gerou menos calor do que o Astralis 10 em todas as situações com valores picos de temperatura variando de 11,2 a 13,5°C e

14,0 a 16,0°C respectivamente. A explicação para isso segundo os autores, está no fato de que o Astralis 10 possui uma maior intensidade de emissão na faixa de 380-480 nm do que o Optilux e com um pico de emissão em 455 nm contra 495 nm do Optilux. A absorção de luz avaliada para a resina Tetric Ceram mostrou que há uma maior absorção em menores comprimentos de onda. O calor provocado somente pela luz foi de 8,2 a 12,1°C. Portanto esse estudo demonstrou que aparelhos com intensidades similares apresentaram uma eficiência de cura comparável, porém houve uma diferença na geração do calor, enfatizando que não somente a intensidade é importante na elevação da temperatura decorrente da irradiância, mas também o espectro de emissão.

É curioso saber como uma lâmpada com um pico de emissão deslocado para direita do pico de absorção da canforoquinona, conseguiu produzir um polímero mais duro, gerando menos calor do que uma lâmpada com maior intensidade e com um pico deslocado para a esquerda.

Asmussen e Peutzfeldt<sup>7</sup> (2003) hipotetizaram que pequenos aumentos de temperatura provocados pelo calor de polimerização poderiam acarretar significativo aumento de dureza, pois em alguns estudos anteriores foi encontrado que a resina composta polimerizada apresentava uma menor dureza a 0,5 mm de profundidade do que a 1,0 ou 2,0 mm. Consideraram isto um fato interessante já que a transmissão da luz diminui à medida que ela caminha no interior da massa. Uma possível explicação para a maior dureza seria o calor de polimerização desenvolvido pelas conversões das duplas ligações. Nas porções mais profundas do espécime o aumento de temperatura é maior do que nas partes superficiais devido à reduzida condução de calor para o meio adjacente. Portanto a dureza da sub-superfície deveria aumentar à medida que se aumentasse o tamanho do espécime.

Neste estudo foram confeccionados corpos de prova com espessura de 6 mm por 3, 4 e 6 mm de diâmetro. A exotermia da reação

foi averiguada por um dispositivo adaptado ao centro do corpo de prova e as amostras foram irradiadas com uma lâmpada halógena (XL 3000, 3M) durante 20 s. A forma de análise foi através da medida de dureza Wallace em que, quanto maior o valor menos rígido é o material.

A análise de variância demonstrou que não houve diferença estatisticamente significativa na profundidade de 0,5 mm entre os diferentes diâmetros. A profundidade que apresentou uma menor dureza em relação a 0,5 mm de profundidade foi 3,0 mm para o espécime de 3,0 mm de diâmetro, 3,5 mm para o espécime de 4 mm e 4,0 mm para 6,0 mm de diâmetro.

O aumento de temperatura durante a polimerização de resinas compostas foi mais pronunciado para espécimes maiores, portanto o grau de conversão em espécimes mais volumosos provavelmente será aumentado. E a influência da temperatura pareceu ser mais significativa em casos aonde o grau de conversão foi relativamente mais baixo.

Outras hipóteses aventadas seriam a reflexão da luz na superfície interna da matriz, possibilitando uma melhor conversão em maiores profundidades e a taxa de polimerização reduzida em sub-superfícies, pois polimerizações muito rápidas produzem cadeias com comprimento reduzido e conseqüentemente um reduzido módulo de elasticidade. Contudo, se houver uma grande quantidade de ligações cruzadas o módulo de elasticidade poderá aumentar.

Com a introdução dos LEDs no mercado de aparelhos fotopolimerizadores, e devido à menor geração de calor, vários estudos começaram a empregá-los para compará-los com as lâmpadas halógenas, principalmente.

Então, em 2001, Knezevic et al.<sup>49</sup>, avaliaram o grau de conversão e o aumento de temperatura durante a polimerização das resinas compostas Tetric Ceram A2 (Ivoclar-Vivadent), Pertac II A2 (ESPE), Valux Plus A2 (3M) e Degufill Mineral A2 (Degussa) provocado

pelas lâmpadas halógenas, Heliolux GTE ( $600 \text{ mW/cm}^2$ ) e Elipar Highlight operando no modo soft-start ( $100 \text{ mW/cm}^2$  por 10 s e  $700 \text{ mW/cm}^2$  por 30 s) e o LED protótipo Superbright de  $12 \text{ mW/cm}^2$ .

A medição de temperatura foi feita na superfície e a 1 mm de profundidade do compósito não polimerizado durante a ativação por 40 s. O grau de conversão foi mensurado em amostras com 0,1 mm de espessura colocadas acima e abaixo de 1 mm de uma camada, já polimerizada, de resina composta.

Os resultados demonstraram que o grau de conversão foi maior para todos os materiais polimerizados com o Heliolux GTE e Elipar Highlight (Tabela 3). O melhor resultado foi atingido com o Pertac II polimerizado por ambas as lâmpadas halógenas ( $70,39 \pm 1,73\%$  na superfície e  $67,33 \pm 3,14\%$  a 1 mm profundidade para o Heliolux GTE;  $68,34 \pm 1,05\%$  na superfície e  $68,45 \pm 1,08\%$  para o Elipar Highlight) O pior resultado foi encontrado com o LED ( $58,89 \pm 1,30\%$  na superfície e  $59,00 \pm 1,52\%$  a 1 mm de profundidade). O compósito com o pior resultado de conversão foi Valux Plus, que também apresentou o menor aumento de temperatura ( $14,0 \pm 2,0$  superfície e  $6,8 \pm 0,44$  na base com Heliolux GTE;  $12,6 \pm 0,89$  e  $7,4 \pm 1,14$  com Elipar;  $7,6 \pm 1,14$  e  $5,4 \pm 1,14$  com LED). De forma geral, o maior aumento de temperatura foi apresentado pelo Heliolux GTE seguido do Elipar Highlight. O aparelho LED apresentou um resultado menor e estatisticamente significativo comparado com os outros aparelhos. Não houve diferença estatisticamente significativa entre o grau de conversão no topo e na base produzidos por um mesmo aparelho, entretanto houve uma diferença quando se comparou os dados entre os aparelhos. No Gráfico 10 se encontram os resultados de aumento de temperatura na superfície e no topo das resinas compostas quando polimerizadas com o Elipar Highlight e com o LED Superbright.

Tabela 3 - Aumento de temperatura decorrente do calor de polimerização (legenda: TC – Tetric Ceram, Vivadent; PII – Pertac II, ESPE; VP – Valux Plus 3M; DM – Degufill Mineral)

Material	Heliolux GTE		Elipar Highlight		Superbright	
	Superfície	1 mm	Superfície	1 mm	Superfície	1 mm
TC-A2	15,6	7,6	16,2	7,2	7,8	3,8
PII-A2	17,6	8,2	13,8	7,2	9,4	4,8
VP-A2	14,0	6,8	12,6	7,4	7,6	5,4
DM-A2	16,8	8,6	14,2	8,2	8,2	4,2

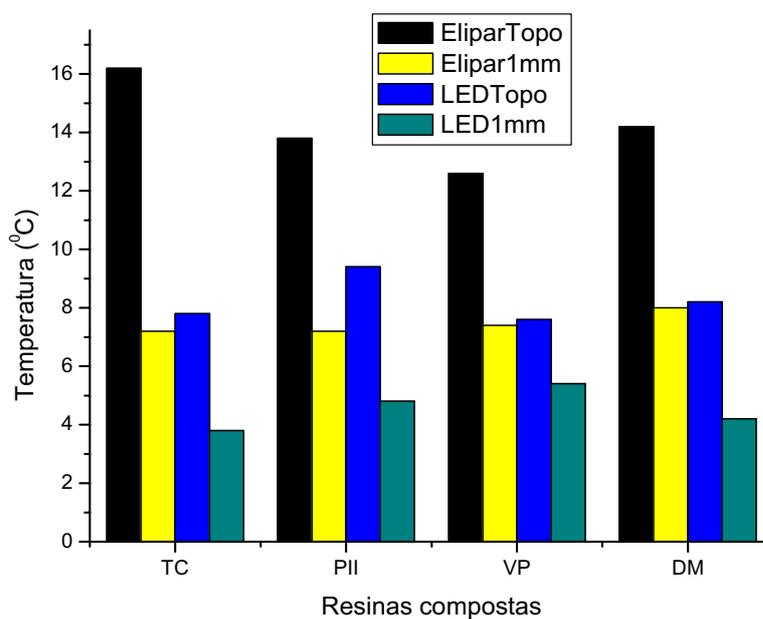


GRÁFICO 10 - Aumento de temperatura na superfície e no topo das resinas compostas quando polimerizadas com o Elipar Highlight e com o LED Superbright.

Com o desenvolvimento de aparelhos LEDs com maiores intensidades, Hofmann et al.<sup>40</sup> (2002) se propuseram a comparar a performance de dois aparelhos LEDs com uma lâmpada halógena para polimerização de resinas compostas (Herculite XRV, Kerr; Filtek Z250, 3M ESPE; Definite, Degussa) em relação à produção de estresse de contração e aumento de temperatura. Utilizando um disco deflector e um termistor foi possível avaliar simultaneamente essas propriedades. A dureza Knoop na base do corpo de prova de 1,5 mm de espessura 24 horas após a irradiação também foi mensurada a fim de se avaliar a efetividade de cura.

Os aparelhos utilizados foram: a lâmpada halógena Elipar Trilight no modo contínuo (40 s a 800 mW/cm<sup>2</sup>) e no modo rampa (5 s a 100 mW/cm<sup>2</sup> e aumento exponencial até 800 mW/cm<sup>2</sup> por 10 s e 25 s a 800 mW/cm<sup>2</sup>); o aparelho LED Elipar FreeLight, usado no modo contínuo (40 s a 320 mW/cm<sup>2</sup>); e no modo rampa (aumento exponencial até 320 mW/cm<sup>2</sup> por 10 s e 30 s a 320 mW/cm<sup>2</sup>) e outro equipamento LED Luxomax AP (1s a 80 mW/cm<sup>2</sup> e 39 s a 160 mW/cm<sup>2</sup>). O espectro de emissão dos aparelhos foi medido e o resultado foi o seguinte, Elipar apresentou uma faixa de emissão entre 418 e 507 nm, FreeLight 453 a 479 nm e Luxomax 456 a 481 nm. Para verificar o aumento de temperatura foram realizadas 3 medições: uma durante a reação de polimerização, outra após 60 minutos e outra após 65 minutos do fim da primeira fotopolimerização. Somente a primeira e a última foram consideradas, possibilitando que desta maneira se desmembrasse os valores da exotermia e da irradiação.

A diferença entre a temperatura máxima de polimerização e a temperatura no final do período de irradiação foi maior para os LEDs do que para a lâmpada halógena. Fenômeno que foi observado para o maior aumento de temperatura causado pela exotermia da reação. Os compósitos apresentaram um aumento na seguinte ordem Z250>Herculite XRV>Definite. O aparelho Elipar provocou o maior aumento de

temperatura de polimerização (15,5-18,6°C) seguido do FreeLight (8,2-12,4°C) e do Luxomax (6,2-9,5°C). Não houve diferença estatisticamente significativa entre os modos de cura tipo rampa e contínua mesmo que a ativação tipo rampa tenha atrasado a geração de calor provocado pela irradiância. A geração de calor, por irradiação do Elipar (11,0 - 12,9°C), foi consideravelmente maior comparado com o FreeLight (2,9 - 3,5°C) e com o Luxomax (1,4 - 1,5°C). A exotermia da reação foi maior com o Elipar, exceto quando a resina Z250 foi utilizada, pois não houve diferença estatisticamente significativa entre ele e o FreeLight.

A contração mais rápida foi observada com o Elipar, seguido do FreeLight e do Luxomax. As polimerizações no modo rampa produziram uma menor taxa de contração, sendo que a ordem foi a seguinte Elipar>FreeLight>Luxomax. Entretanto, não provocaram uma menor contração final do que o modo contínuo. Os compósitos polimerizados pela lâmpada halógena apresentaram um rápido aumento na taxa de contração após o término da polimerização, indicando que estava ocorrendo uma expansão promovida pela geração de calor provocada pela irradiação. O desligamento da luz provoca um aumento da taxa de contração devido à diminuição da geração de calor e conseqüente diminuição da expansão. Esse comportamento não foi verificado com os aparelhos LEDs.

A menor dureza foi provocada pelo Luxomax em todas as resinas comostas. A Z250 apresentou uma dureza similar para todos os modos de cura. Herculite XRV apresentou uma menor dureza comparado apenas aos outros modos de cura somente quando o aparelho Luxomax foi utilizado. O compósito Definite apresentou uma maior dureza de acordo com o aparelho na seguinte ordem Elipar>FreeLight>Luxomax, independente do modo de cura.

Definite possui um fotoiniciador diferente da canforoquinona, o que pode explicar o resultado inferior da dureza Knoop e do aumento de temperatura com os aparelhos LEDs, já que devido ao estreito espectro

de emissão, um fotoiniciador que absorva luz fora da faixa de emissão pode não ser corretamente ativado.

Com relação ao fenômeno observado durante o desligamento da luz, um outro estudo que apresentou um resultado semelhante o que segundo o autor, também foi atribuído ao aquecimento provocado por aparelhos halógenos, foi realizado por Mondelli et al.<sup>75</sup> em 2003. Nesse trabalho foram determinadas as intensidades das forças geradas durante a contração de polimerização de 17 resinas híbridas fotoativadas com um aparelho halógeno (Dentsply – 500 mW/cm<sup>2</sup>).

Os resultados demonstraram forças entre 5,616 N e 10,03N. Entretanto todos os gráficos apresentaram uma curva de Força x Tempo na forma de “S”, que demonstra uma alteração na taxa de contração após o encerramento da ativação.

Tarle et al.<sup>107</sup> (2002) avaliaram o grau de conversão e o aumento de temperatura em três diferentes compósitos de cor A3 (Filtek Z250, 3M; Tetric Ceram, Ivoclar-Vivadent; Pertac II, ESPE), quando iluminados por uma fonte de luz experimental (Superbright LED, 9 mW/cm<sup>2</sup>), uma lâmpada de arco de plasma (Appolo 95 E, 1370 mW/cm<sup>2</sup>) e uma lâmpada halógena (Elipar II, 560 mW/cm<sup>2</sup>). O tempo de iluminação foi de 20 e 40 s para o LED e para o Elipar II; para o Appolo 95 E os tempos foram 1,2 e 3 s e 1,5 s com 150 W potência seguido de mais 2,5 s com 300 W. A análise do grau de conversão foi realizada através de espectroscopia de infravermelho com transformação de Fourier na superfície e na base de um corpo de prova de 2 mm de espessura. O aumento de temperatura foi medido em uma amostra de 4 x 4 x 4 em uma matriz de Teflon, com um termistor introduzido na porção central da amostra e conectado a um computador.

O grau de conversão variou de 54,9 +/- 1,3% (Z250, 40 s, superfície) a 65,4 +/- 2,4% (Pertac II, 40 s, superfície) com o LED e de 60,0 +/- 2,5% (Z250, 20 s, superfície) até 73,5 +/- 1,4% (Pertac II, 40 s, superfície) com a lâmpada halógena. O Appolo apresentou para todos os

tempos de polimerização uma conversão que variou de 53,8 +/- 2,2% (Z250, 3 s, base) até 69,7 +/- 5,5% (Pertac II, rampa, superfície), não houve diferenças significantes para o grau de conversão entre os tempos de polimerização deste aparelho, porém o tipo rampa obteve o melhor resultado. O compósito que apresentou melhor grau de conversão foi o Pertac II e o melhor desempenho de aparelho foi do Elipar II.

O LED apresentou um aumento de temperatura que variou de 3,6 +/- 0,9°C (Tetric Ceram, 20 s) até 7,8 +/- 0,8°C (Pertac II, 40 s). O Elipar II variou de 9,2 +/- 1,8°C (Tetric Ceram, 40 s) até 14,0 +/- 5,0 °C (Pertac II, 20 s). O Appolo variou de 2,6 +/- 0,8 °C (Z250, 3 s) até 6,2 +/- 3,2 °C (Pertac II, pulsado), o aumento foi medido até 20 segundos contados a partir do início da polimerização com o intuito de captar alterações decorrentes da terminação das ligações cruzadas. O aumento de temperatura com a lâmpada halógena foi significativamente maior ( $p < 0,05$ ) do que com os outros aparelhos. O arco de plasma apresentou o pico de temperatura em cerca de 15 s após o início da fotoativação e os valores foram comparados aos resultados do LED. O resultado do aumento de temperatura provocado pelo arco de plasma demonstra que uma alta intensidade não leva a uma maior geração de calor, considerando o tempo de ativação avaliado deste aparelho. Os resultados de aumento de temperatura obtidos com os LEDs foram quase iguais aos do arco de plasma, mesmo tendo este um intensidade cerca de 152 vezes maior.

Um grau de conversão significativamente maior foi alcançado ( $p < 0,05$ ) pela lâmpada halógena depois de 20 e 40 s de polimerização nas duas profundidades avaliadas, comparando com o LED e com o Appolo. Na profundidade de 2 mm os LEDs azuis foram incapazes de polimerizarem adequadamente, em algumas circunstâncias. O compósito Z250 apresentou um resultado similar entre 20 e 40 segundos provavelmente devido aos seus componentes orgânicos, entre eles o UEDMA e o Bis-EMA, de grandes massas moleculares e poucas

duplas ligações, o que permite uma polimerização mais eficaz em um menor tempo de polimerização por camada.

Os autores consideram que lâmpadas halógenas são mais eficientes nos espectros vermelho e infravermelho, e ligeiramente energéticas na região de absorção da canforoquinona (470 nm). Luz vermelha produz mais calor que a violeta, significando que a temperatura aumenta sem haver um significativo aumento da fotopolimerização, já que qualquer emissão abaixo de 430 nm ou acima de 500 nm não será utilizada, podendo afetar a cinética da reação.

Uhl et al.<sup>112</sup> (2003) analisaram o aumento de temperatura provocado por aparelhos halógenos e por LEDs durante a polimerização de três diferentes compósitos, Z100 (3M ESPE), Durafill (Kulzer) e Solitaire 2 (HeraeusKulzer), em duas cores, A2 e A4. As dimensões das amostras foram de 2 mm de espessura por 4 mm de largura e o tempo de polimerização foi de 40 s. Os equipamentos utilizados foram: o aparelho halógeno Translux CL (Heraeus Kulzer) que possuía uma intensidade de 1.144 mW/cm<sup>2</sup> e um pico de emissão de 510 nm; aparelho halógeno Trilight (3M ESPE) que possuía duas intensidades de emissão, 660 mW/cm<sup>2</sup> contínuos e outra que apresentava um aumento exponencial da intensidade até 660 mW/cm<sup>2</sup> nos primeiros 20 segundos e o pico de emissão era de 495 nm. Aparelho LED protótipo com 638 mW/cm<sup>2</sup> de intensidade e pico de 457 nm. Aparelho LED FreeLight (3M ESPE) com intensidade de 270 mW/cm<sup>2</sup> e pico de 463 nm. Uma medida interessante realizada pelos autores foi a intensidade somente dos 4 mm centrais da ponta de emissão cujos valores foram 1.720, 1.524, 1.074 e 624 mW/cm<sup>2</sup> respectivamente, o que demonstra uma maior intensidade de emissão no centro da ponta emissora que na sua totalidade. O aumento de temperatura foi avaliado de duas maneiras: uma utilizou um termistor colocado na base do corpo de prova e a outra utilizou uma câmera infravermelha de alta resolução.

Os fatores aparelho ( $p < 0,0001$ ), compósito ( $p < 0,0001$ ) e cor ( $p = 0,0014$ ) tiveram uma influência estatisticamente significativa na temperatura de polimerização. Translux gerou o maior aumento de temperatura seguido do Trilight, LED protótipo e FreeLight. Os compósitos polimerizados com os LEDs atingiram a máxima temperatura em cerca de 20 segundos, os aparelhos halógenos levaram cerca de 40 segundos. Compósitos com cores mais claras tenderam a alcançar maiores temperaturas que o mesmo compósito com cor mais escura se polimerizado com LEDs. Entretanto compósitos com cores mais escuras tenderam a alcançar temperaturas mais altas se polimerizados com lâmpadas halógenas. A câmera infravermelha demonstrou que há um aumento mais rápido de temperatura na região próxima da fonte de luz do que na porção mais profunda do compósito e que cores mais claras alcançaram temperaturas de polimerização mais altas do que cores escuras. Isto pode ser explicado pela maior transmitância da luz no comprimento de onda de 470 nm, os LEDs emitem mais luz no comprimento de onda de 460 nm do que os aparelhos halógenos, permitindo que uma maior porção de resina inicie a sua polimerização conjuntamente, elevando a temperatura de polimerização justificando o aumento de temperatura mais rápido dos compósitos ativados por LEDs.

O maior aumento de temperatura provocado pelo aparelho Translux pode ser justificado pelo seu espectro de emissão com maiores comprimentos de onda. Os LEDs apresentaram um espectro mais estreito e com pico de emissão próximo ao pico de absorção da canforoquinona.

Yap e Soh<sup>128</sup> (2003) quantificaram e compararam a emissão térmica de diferentes fontes de luz polimerizadoras, ativadas em diversos modos. A geração de calor foi registrada por um termômetro digital posicionado a 3 e 6 mm da ponta do aparelho com o uso de espaçadores de acrílico claros, que possuem uma baixa condutividade térmica. Os aparelhos utilizados foram as lâmpadas halógenas: Max, Dentsply-Caulk;

Elipar Trilight, 3M ESPE; Astralis 10, Ivoclar-Vivadent e os aparelhos LEDs: Elipar FreeLight, 3M ESPE; E-light, GC; CoolBlu, Dental systems.

O aumento a 3 mm foi maior que a 6 mm. Com aparelhos LEDs o aumento variou de 4,1 a 12,9°C, enquanto a lâmpada halógena demonstrou uma variação de 17,4 a 46,4°C. A 6 mm, o aumento de temperatura foi de 2,4 a 7,5°C com os LEDs e 12,7 a 25,5°C com halógeno. O calor gerado pelo LED FreeLight foi consideravelmente maior que o gerado pelos outros dois aparelhos LEDs. Entre os aparelhos halógenos, os modos de cura que empregaram maiores intensidades geraram um maior emissão térmica. A menor temperatura dos aparelhos halógenos foi observada com o aparelho Max que possui a menor intensidade de emissão. Astralis no modo high power (1.200 mW/cm<sup>2</sup> por 10 segundos) não apresentou um aumento de temperatura relevante. Entretanto, no modo ECS (1.200 mW/cm<sup>2</sup> por 30 segundos) o perigo de um dano pulpar irreversível é eminente, já que o valor atingido foi de 46,4°C. O aparelho halógeno com o segundo maior pico de emissão foi o Trilight com 26,7°C a 3 mm de distância e 19,8°C com 6 mm.

Ozturk et al.<sup>87</sup> (2004) avaliaram o aumento de temperatura durante a polimerização dos adesivos com seus respectivos compósitos Clearfil SE Bond e Clearfil AP-X, Kuraray ; EBS-Multi e Pertac II, ESPE. 3 lâmpadas halógenas foram utilizadas: (Hilux, 500 mW/cm<sup>2</sup>, Express Dental; Optilux 501, Demetron, 850 mW/cm<sup>2</sup>; Power PAC 1.200-1.500 mW/cm<sup>2</sup>, Elipar FreeLight, 3M ESPE 400 mW/cm<sup>2</sup>) e 1 aparelho LED (Elipar Free light, 3M ESPE, 400 mW/cm<sup>2</sup>). As medições foram feitas em uma matriz de teflon com 5 mm de diâmetro e 3 mm de profundidade. Embaixo da matriz foi posicionado um disco de dentina de 1 mm de diâmetro. Os valores foram tomados abaixo do disco de dentina, primeiramente só com o sistema adesivo e só depois com a resina. O maior aumento de temperatura foi feito com o adesivo EBSM e o Power PAC (5,16°C) seguido pela polimerização do Pertac II com Optilux (3,83°C). A temperatura com EBSM-Multi foi significativamente maior que

o Clearfil SE Bond (Teste-t Student,  $p = 0,001$ ). Não houve diferença estatística significativa entre os compósitos ( $p=0,051$ ). Em todas as situações a temperatura iniciou sua escalada imediatamente após a ativação. Os aumentos provocados pelo Hilux (1,27 – 2,83°C para o adesivo; 1,86 – 2,85°C para a resina composta) foram significativamente menores que o Optilux e Power PAC. O menor aumento foi proporcionado pelo LED (1,16 – 2,08°C para o adesivo e 1,13 – 2,59 °C para a resina composta).

Knezevic et al.<sup>50</sup> (2005), avaliaram a influência da intensidade de luz de diferentes unidades polimerizadoras, no aumento de temperatura de uma resina composta durante a fotoativação (Tetric Ceram, Ivoclar-Vivadent). Os aparelhos utilizados foram os aparelhos halógenos Elipar Trilight, ESPE e Astralis 7, Ivoclar-Vivadent e também o LED Lux-o-Max. O espectro de emissão dos aparelhos eram respectivamente 400-515 nm, 400-520 nm e 440-495nm. Vários modos de emissão foram empregados e as medições foram feitas em uma matriz com 4 x 4 x 4 mm. A sonda de temperatura foi inserida no corpo de prova, a 1 mm de profundidade. As mudanças de temperatura foram avaliadas até 20 segundos após a luz ser desligada.

Depois de 10 s o maior valor encontrado foi de 10,8 +/- 1,47°C com o modo Standard do Elipar Trilight (800mW/cm<sup>2</sup>), o menor foi 2,6 +/- 1,51°C com Lux-o-Max. Após 20 s os resultados foram com os mesmos aparelhos respectivamente, 13,5 +/- 1,38°C e 5,8 +/- 2,77°C. Após 40 segundos da polimerização do compósito, o maior valor obtido (13,5 +/- 1,21°C ) foi com o modo standard do Elipar Trilight e o segundo maior (11,8 +/- 3,06°C) foi com o modo exponencial do mesmo aparelho (100 a 800 mW/cm<sup>2</sup> em 15 s e 800 mW/cm<sup>2</sup> por 25 s). Com o modo de alta intensidade com o Astralis 7 (11,6 +/- 0,77 mW/cm<sup>2</sup>, 750 mW/cm<sup>2</sup>). O menor valor foi com Lux-O-Max, 5,2 +/- 1,92°C. O pico foi atingido nos 20 segundos iniciais, sendo esse valor dependente da intensidade de luz, de

20 a 30 segundos a temperatura permaneceu a mesma, ou teve pequenos aumentos variando de 1 a 2°C.

Os resultados demonstraram que o aumento de temperatura é influenciado pela intensidade de luz. A irradiação pós-cura não provocou um aumento adicional de temperatura, mas aumentou o calor total aplicado no dente. E os autores observaram que a geração e a transmissão de calor dependerão de vários fatores como: tipo de aparelho, intensidade, tipo e diâmetro da ponta, tempo e modo de ativação, distância do sensor, espessura de estrutura dental e também da metodologia de mensuração, principalmente “in vitro”.

Utilizando uma câmera para escaneamento de infravermelho (Thermovision 900), Al-Qudah et al.<sup>2</sup> (2005) mostraram que há uma diferença de geração de calor entre materiais sendo, que a amostra de 4 mm de diâmetro por 2 mm de espessura de uma resina composta do tipo Flow denominada Revolution (Kerr) elevou a temperatura em até 43,1 °C após a fotopolimerização com uma lâmpada halógena (Spectrum Curing Light, Dentsply - 530 mW/cm<sup>2</sup>). Este maior aumento pode ser atribuído a sua menor quantidade de carga em peso (60 %) o que implica em uma maior quantidade de parte orgânica. Quando a resina composta compactável SureFil (Dentsply) foi empregada a menor escalada de temperatura foi observada (22,4°C), já que possui a maior quantidade de carga com 82 %. A resina composta híbrida Spectrum (Dentsply) registrou 32,8°C e o compômero Dyract AP (Dentsply) 22,4°C. O pico de temperatura foi atingido entre 5 e 10 segundos do início da ativação em todas as amostras e a partir deste ponto observou-se uma queda de temperatura.

Stansbury et al.<sup>105</sup> (2005) revisaram os conceitos relacionados ao processo de polimerização, sua cinética e desenvolvimento das propriedades químicas e mecânicas. Analisaram a correlação entre o desenvolvimento da rede polimérica baseada na conversão e a evolução do stress de contração. Dentre inúmeras

considerações, foi hipotetizado que um aumento da temperatura do espécime durante a fotoativação (calor de polimerização) irá reduzir a contração e temporariamente o módulo de elasticidade, o que, conseqüentemente, diminuirá o stress de contração. Esse aumento segundo os autores é proveniente da exotermia da reação e da irradiação da lâmpada fotopolimerizadora. A diminuição da taxa de contração está aparentemente correlacionada com a expansão térmica que ocorre devido à geração de calor durante o processo de cura, sendo que em altas taxas de cura as maiores reduções de contração coincidem com picos de geração de calor. Altas taxas de cura podem produzir polímeros com altas conversões e com contração final menor do que polímeros produzidos em baixas taxas de conversão. Uma possível explicação para isso seria a quantidade de calor gerado durante a conversão em polímero que permitiria a formação de uma rede estrutural polimérica em um estado mais expandido. Isso implica dizer que, súbitas diferenças estruturais podem ser introduzidas em polímeros dentais como conseqüência do modo de fotopolimerização utilizado e da temperatura experimentada.

### **2.1.3 Propriedades térmicas e alterações dimensionais das resinas compostas em função da temperatura**

Uma característica importante a ser analisada é a difusividade térmica que é a taxa na qual um corpo com uma temperatura não uniforme alcança o equilíbrio térmico. O valor da difusividade térmica controla a taxa de tempo de mudanças de temperatura, quando calor passa por um material (ANUSAVICE,<sup>6</sup> 1998). Essa propriedade é importante para caracterizar a resposta térmica transiente de uma restauração submetida a um estímulo térmico passageiro.

Para o esmalte, a difusividade é de  $0,0042 \text{ cm}^2/\text{s}$  e é muito maior do que a da dentina que é de  $0,0026 \text{ cm}^2/\text{s}$  (BROWN et al.<sup>18</sup>, 1970). Watts et al.<sup>122</sup> (1987) mensuraram a difusividade térmica de alguns

compósitos, Heliomolar (0,0025 cm<sup>2</sup>/s), Prisma Fil (0,0023 cm<sup>2</sup>/s), Herculite (0,0028 cm<sup>2</sup>/s), Palfique (0,0026 cm<sup>2</sup>/s), P-10 (0,0064 cm<sup>2</sup>/s) e Belfirm (0,0056 cm<sup>2</sup>/s) e observou que eram semelhantes à difusividade térmica da dentina.

Alguns anos antes Watts et al.<sup>121</sup> (1983) já haviam avaliado a difusividade térmica de alguns compósitos dentais e tinham concluído que a taxa de difusão depende da quantidade e tipo de cargas cerâmicas sendo que alguns compósitos dentais possuem uma difusividade maior que o esmalte e a dentina. Os valores de difusão térmica ( $\alpha$ ) e a respectiva densidade se encontram na Tabela 4.

Tabela 4 - Valores de difusão térmica ( $\alpha$ ) e a respectiva densidade das resinas compostas

Material	$\alpha \times 10^3$ (cm <sup>2</sup> /s)	Densidade (g/cm)
Sevriton	1,25 (0,02)	1,10 (0,03)
Isopast	1,55 (0,05)	1,38 (0,02)
Silar	2,10 (0,06)	1,54 (0,07)
Visiodispers	2,20 (0,06)	1,60 (0,04)
Fotofil	2,87 (0,05)	2,32 (0,04)
Prismafil	2,11 (0,05)	2,20 (0,02)
Adaptic	6,70 (0,20)	2,02 (0,04)
Miradapt	2,32 (0,05)	2,13 (0,03)
Concise	6,25 (0,25)	2,05 (0,07)
Profile	2,11 (0,05)	2,21 (0,03)

Avaliando o coeficiente de expansão térmica linear (CETL) de 12 resinas compostas em um dilatômetro, Hashinger e Fairhurst<sup>38</sup> (1984) verificaram que esta característica é dependente da temperatura avaliada, sendo que todas as amostras analisadas apresentaram um aumento do CETL até 65°C. Após esse valor houve uma queda rápida no

coeficiente de expansão térmica linear até 100°C provavelmente devido à retomada do processo de cura das amostras já polimerizadas quando a Tg foi atingida. Portanto, não existe um valor fixo do CETL para dada resina composta estudada.

Kwon et al.<sup>53</sup> (2002) avaliaram o coeficiente de expansão térmica linear e a microdureza de compômeros fotopolimerizáveis em função da quantidade de carga. O CETL foi medido em um analisador termomecânico no gradiente de temperatura de 20 - 80°C. Para cada material avaliado foi feita apenas uma medição (ao contrário do estudo anterior que descartou a primeira medição por considerar que pudesse ocorrer uma pós-cura com o aquecimento da amostra). A microdureza Vickers também foi avaliada em uma máquina de teste específica. As amostras foram polimerizadas por 40 segundos cada face (XL 3000, 3M). Os autores encontraram uma correlação inversa entre a porcentagem de carga em peso e o coeficiente de expansão térmico linear, e uma correlação linear entre a quantidade de carga e a microdureza.

Sideridou et al.<sup>101</sup> (2004) mostraram uma abordagem diferente para medição do coeficiente de expansão térmico linear. Ao invés de fazerem apenas uma medição, foram feitas três medições do CETL. A primeira foi descartada por apresentar as características descritas nos estudos anteriores e então, apenas os resultados das duas medidas subseqüentes foram considerados. Nesse experimento foi utilizado um analisador termomecânico e inicialmente obteve-se a Tg de algumas resinas (Bis-GMA, TEGDMA, UDMA, Bis-EMA) que variou de 35-47°C e de alguns compósitos (Z-100 MP, Filtek Z-250, Sculpt-it e Alert) que foi de 40-45°C. Então se mensurou o CETL em alguns intervalos, 0-60°C, 0-Tg e Tg-60°C, pois, como descrito, o valor do CETL não se mantém constante, principalmente em polímeros que sofrem uma grande mudança quando passam do estado vítreo para o borrachóide durante o período de transição vítrea (os autores atribuem isto à liberação de stress e alteração na morfologia da espécie). As amostras apresentavam 2 mm

de espessura por 7 mm de largura para poderem manter o gradiente de temperatura em 1°C dentro do corpo de prova. Bis-GMA, TEGDMA e UDMA apresentaram valores similares e menores do que Bis-EMA e PCDMA, demonstrando que a estrutura química afeta o CETL. Para todas as resinas o valor do CETL depois da elevação da temperatura além da Tg da amostra polimerizada foi maior do que antes, devido ao volume livre no estado vítreo ser menor do que no estado borrachóide, porque nesse estado há ocorrência de movimentos de segmentos da cadeia. Com relação aos compósitos, apesar de alguns apresentarem quantidades similares de carga, tiveram um CETL diferente devido ao tipo de matriz resinosa e também ao tipo de carga e seu tratamento silanizador. Z-100 MP apresentou um CETL (0-60°C) de  $23,2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  (1,7), Z-250  $33,0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  (0,6), Sculpt-it  $48,0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  (3,5) e Alert  $29,1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  (1,8). De 0-Tg°C o menor CETL para todas as amostras e o maior CETL foi encontrado em Tg-60°C. Os autores também avaliaram a Tg e o CETL após aquecimento da amostra a 100°C por 1 hora e encontraram um aumento da Tg e uma diminuição do CETL devido ao aumento da mobilidade dos monômeros residuais e macroradicaís provocada pelo aquecimento. O principal fator que afeta o coeficiente de expansão térmica linear é o conteúdo de carga, ou seja, quanto maior o conteúdo de carga, menor o coeficiente. Entretanto, há influência da estrutura química da matriz de resina.

Para comparação, o CETL do esmalte é de  $11 \times 10^{-6} \text{ mm}/^{\circ}\text{C}$  (ou  $11 \mu\text{m}/^{\circ}\text{C}$ ) e a dentina  $17 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  (XU et al.<sup>127</sup>, 1989).

Sato et al.<sup>97</sup> (2004) avaliaram em tempo real a alteração dimensional em compósitos fotopolimerizáveis em várias profundidades utilizando análise de contraste pontual a laser. Com esta metodologia foi possível verificar as alterações dos compósitos, Beautiful (Shofu, Kyoto, Japan), Z250 (3M ESPE, St Paul, USA), Litefil II A (Shofu) e Palfique Estelite (Tokuyama, Tokyo, Japan), com grande precisão durante a fotopolimerização, tanto nas superfícies laterais quanto na base.

Um movimento assimétrico foi detectado, sendo que na base ocorreu uma demora para se notarem diferenças de contraste em comparação com a superfície lateral, devido à atenuação da luz dentro da massa, já que essa superfície lateral se encontrava mais próxima da luz.

A razão na qual o contraste muda, é influenciada pela densidade de potência do aparelho fotopolimerizador. Em baixas intensidades, menores graus de contraste foram obtidos provavelmente devido ao baixo grau de conversão. Uma intensidade de 200 mW/cm<sup>2</sup>, provocou uma menor taxa de alteração no contraste comparado com 600 mW/cm<sup>2</sup>.

Culbertson et al.<sup>22</sup> (1994) avaliaram a reação de cura de resinas compostas (Herculite XRV, Kerr/Sybron; Heliomolar, Vivadent; Z100, 3M) por calorimetria de varredura diferencial modulada. Nesta técnica, uma temperatura sinusoidal variável é sobreposta a uma mudança linear de temperatura utilizada na calorimetria convencional. Desta maneira pode-se então obter uma resolução superior do processo de transformação de fase. A Tg das resinas compostas puderam ser avaliadas sem que a pós-cura interferisse, já que essa pode ocorrer durante o processo de escaneamento devido à elevação da temperatura. Corpos de prova de 5 mm por 2 mm foram preparados e polimerizados com uma lâmpada halógena por 20 s cada face e então armazenados durante 1 semana em um ambiente seco e em um ambiente úmido. Para fazer o escaneamento as amostras foram desgastadas até 0,5 mm. A temperatura de escaneamento foi de -50 até 250°C e a variação superposta sinusoidal foi de +/- 2°C de amplitude por um período de 60 s. Análise termomecânica também foi realizada com a finalidade de se compararem os resultados.

A Tg dos espécimes avaliados variou de 60,1 – 67,4°C e estes resultados foram compatíveis com a análise termomecânica demonstrando que a calorimetria de varredura diferencial modulada é uma técnica promissora para caracterização de polímeros dentais.

## **2.2 A utilização de equipamentos à base de diodos emissores de luz (LEDs) na fotopolimerização de resinas compostas**

Holonyack e Bevacqua<sup>42</sup> em 1962 fizeram a primeira apresentação de um diodo emissor de luz. A cor em questão era vermelha e por tal feito foram considerados inventores dos LEDs. Esse sistema produz luz através de um processo de eletro-luminescência, que é um fenômeno na qual há produção de luz pela passagem forçada de elétrons de um material semi-condutor (n-doped) para outro (p-doped). Apesar de terem sido desenvolvidos em 1962, foi somente em 1991 que os LEDs azuis de nitreto de gálio foram criados (Nakamura et al.<sup>79</sup>). E no ano de 1995, Mills<sup>72</sup> sugeriu que estes diodos emissores de luz azul poderiam ser utilizados como fonte alternativa de fotopolimerização em substituição às tradicionais lâmpadas halógenas. Nesta carta ao editor, Mills<sup>72</sup> cita algumas de suas vantagens como o baixo custo, o reduzido consumo de energia e a sua robustez e resistência a choques. Entretanto o que mais chamou a atenção do autor foi que mesmo utilizando um equipamento com baixíssima potência (1,2 mW) e com um pico de emissão 20 nm abaixo do pico de absorção da canforoquinona, foi possível polimerizar um corpo de prova de resina composta de 5 mm de diâmetro por 2 mm de espessura. Mills<sup>72</sup> atribuiu isto ao estreito comprimento de onda emitido e localizado dentro da faixa de absorção de luz da canforoquinona considerada mais eficaz, que fica entre 450 e 500 nm.

Sabe-se que com a perda de energia, em decorrência da produção de aquecimento, somente 10 % da energia consumida pelos aparelhos halógenos é utilizada para a produção de luz. Com a necessidade de utilização de filtros para ajustar a emissão do aparelho, somente cerca de 1 % da energia é aproveitada para produzir a luz no espectro desejável (FUJIBAYASHI et al.<sup>34</sup>, 1998). A produção de calor internamente no aparelho faz necessária a utilização de ventiladores para

resfriamento do bulbo e componentes eletrônicos, aumentando o barulho e o consumo.

Características negativas como essas levaram o mesmo Fujibayashi et al.<sup>34</sup> (1998) a avaliarem a profundidade de cura e o grau de conversão produzidos por dois LEDs experimentais (LED 1 e 2) com mesma potência, porém com o pico de emissão em 450 e 470 nm respectivamente e compararam o resultado com o produzido por uma lâmpada halógena com pico de emissão em 484 nm. A disponibilidade de luz entre 410 e 500 nm foi mensurada e o LED 1 apresentou 84%, o LED 2 96% e a lâmpada halógena 94% da emissão total. Os resultados de profundidade de cura e de grau de conversão demonstraram que mesmo possuindo uma potência menor, os aparelhos LEDs se comportaram tão bem ou melhor do que a lâmpada halógena, nos quesitos avaliados. Sem contar ainda que não houve produção de luz ultra-violeta (abaixo de 380 nm), responsável por danos a tecidos vivos, principalmente dos olhos e das mãos.

Whitters et al.<sup>123,124</sup> publicaram nos anais do 6<sup>TH</sup> International Congress on Laser in Dentistry de 1998 e no periódico Optics Letters (1999) que a contração e a dureza Knoop produzidas por um arranjo experimental de LEDs azuis com 178 e 203 mW/cm<sup>2</sup> foram similares às produzidas por uma lâmpada halógena com 153 mW/cm<sup>2</sup>. Entretanto, o calor gerado pelos LEDs na base do corpo de prova de 2 mm de espessura com 5 mm de diâmetro foi consideravelmente menor.

Utilizando um agrupamento de 25 diodos, Mills et al.<sup>73</sup> (1999) produziram um equipamento experimental com 290 mW/cm<sup>2</sup> e compararam com um aparelho halógeno de cerca de 455 mW/cm<sup>2</sup> (Coltolux 4 modificado) em relação à profundidade de cura de 3 resinas compostas. Através de um penetrômetro, verificaram que o equipamento LED, mesmo possuidor de menor intensidade, foi capaz de melhor fotopolimerizar em profundidade os corpos de prova de 4 mm de diâmetro por 6 mm de espessura de todas as resinas compostas avaliadas. Esta

melhor eficiência foi atribuída à maior irradiância do LED no pico de absorção da canforoquinona (468 nm) em relação ao aparelho halógeno, mesmo com o LED experimental possuindo somente 40% da emissão deste na faixa de 410-500 nm.

Além de não possuírem as desvantagens dos aparelhos tradicionais, os equipamentos à base de diodos emissores de luz possuem, segundo um fabricante (Lumileds Lighting, San Jose, CA <sup>67, 68</sup>), uma durabilidade de cerca de 100.000 horas, sem contar que na metade deste tempo o diodo ainda emite cerca de 70 % da intensidade inicial, enquanto que lâmpadas halógenas possuem uma durabilidade de cerca de 50 horas, e no decorrer deste tempo há uma perda de intensidade luminosa, degradação do bulbo, do refletor e do filtro. Estes fatores levariam a uma redução na emissão de luz durante a vida útil do equipamento, refletindo em propriedades mecânicas inferiores da resina composta produzida por aparelhos com maiores tempos de uso.

Uma pesquisa desenvolvida pelo Instituto de Física da USP de São Carlos por Kurachi et al.<sup>52</sup> e publicada na Dental Materials em 2001, mensurou a dureza Vickers de corpos de prova com 0,35, 1,25 e 1,8 mm da resina composta Z100 (3M ESPE) quando fotoativada por arranjos de 2(L2), 3(L3), 4(L4), 5(L5) e 6(L6) LEDs por 20, 40, 60, 120 e 180 segundos. Respectivamente, as intensidades dos LEDs foram 25, 34, 46, 68 e 79 mW/cm<sup>2</sup>. Os resultados foram comparados com os da lâmpada halógena K&M 200R de 475 mW/cm<sup>2</sup> após ativação por 40 segundos.

Obviamente, devido à grande diferença de intensidade entre os aparelhos, a dureza produzida pelos LEDs foi menor que a da lâmpada halógena. O LED L6 produziu a maior dureza em qualquer um dos tempos de ativação avaliados em relação aos outros LEDs. De acordo com os resultados verificou-se que a dureza pode ser aumentada utilizando um maior tempo de ativação e uma menor espessura de amostra. E ainda, que a taxa da dureza diminui em função da profundidade do corpo de

prova e essa taxa é praticamente igual nos tempos de ativação de 40 e 60 segundos. Aumentando o tempo de fotopolimerização, como forma de compensação das menores intensidades, resultados similares puderam ser alcançados entre os LEDs experimentais. Os autores destacam que com a utilização de um aparelho LED com 1/6 da intensidade da lâmpada halógena empregada, pode-se produzir uma dureza de 60 % dessa, o que naquele momento implicou considerar boas perspectivas futuras para o desenvolvimento e utilização dos diodos emissores de luz azul como aparelhos fotopolimerizadores.

As inúmeras vantagens atribuídas aos LEDs, impulsionaram a pesquisa e o desenvolvimento desses aparelhos, o que levou ao início da produção, em escala comercial, desses equipamentos fotopolimerizadores. Então, em 2002, Uhl et al.<sup>114</sup> verificaram a dureza Knoop e a resistência à compressão de 4 diferentes resinas compostas fotoativadas por um dos primeiros LEDs disponíveis comercialmente, (LuxOMax, Akeda Dental, Denmark - 122 mW/cm<sup>2</sup>; que segundo Uhl et al.<sup>113</sup>, 2004, foi disponibilizado comercialmente em 2001), comparado a um outro LED protótipo (63 diodos agrupados - 552 mW/cm<sup>2</sup>) e a dois aparelhos halógenos (Translux - 1144 mW/cm<sup>2</sup>; Spectrum 800 - 572 mW/cm<sup>2</sup>). Os resultados demonstraram que o Translux, o Spectrum 800 e o LED protótipo apresentaram uma dureza similar em todos os casos. O aparelho LuxOMax apresentou uma resistência à compressão similar ao Spectrum 800, e o aparelho protótipo foi o que produziu o melhor resultado. Com o agrupamento de 63 diodos foi possível verificar que uma intensidade superior aos primeiros aparelhos LEDs fosse conseguida, o que talvez possa justificar os resultados produzidos diante de um aparelho com quase o dobro de densidade de potência (Translux). O desempenho inferior do aparelho comercial, segundo Uhl et al.<sup>114</sup>, pode ser atribuído a sua pequena intensidade de emissão.

Também em 2002, Mills et al.<sup>74</sup> compararam a intensidade, o espectro de emissão e a profundidade de cura da resina composta

Spectrum TPH nas cores A2 e A4, decorrentes da fotoativação do LED produzido com um arranjo de 63 diodos agrupados e operando com 40 ou 45 mA por diodo, com o LED comercial LuxOMax e com o aparelho halógeno Coltolux 4. Diferenças estatisticamente significantes foram encontradas entre o espectro de emissão, a irradiância, a profundidade de cura. A cor do compósito também influenciou o resultado. O LED 63 apresentou uma potência de 310 mW quando utilizados 40 mA por diodo e 335 mW com 45 mA, ambos possuíam um pico de emissão em 457 nm. O LED LuxOMax obteve uma potência de 60 mW com um pico de 466 nm, já o aparelho halógeno atingiu uma potência de 428 mW com o pico em 485 nm. Em ambas as cores, o aparelho LuxOmax apresentou a menor profundidade de cura, enquanto que na cor A2 não houve diferenças estatisticamente significantes entre o LED 63 e o Coltolux. Na cor A4 a maior profundidade de polimerização foi alcançada com o LED 63. O melhor resultado conseguido pelo aparelho protótipo foi atribuído pelos autores ao seu eficiente espectro de emissão, mesmo que com uma intensidade menor (616 e 666 mW/cm<sup>2</sup> contra 851 mW/cm<sup>2</sup> do aparelho halógeno).

No mesmo ano de 2002, Dunn e Bush<sup>27</sup> compararam a dureza Knoop de corpos de prova (8 mm de diâmetro por 2 mm de espessura) de dois tipos de resinas compostas: a microhíbrida Renamel (Cosmedent) e uma híbrida Z250 (3M ESPE), que inclusive é a mesma utilizada nesse trabalho de dissertação, após serem fotopolimerizadas por dois aparelhos LEDs (LumaCure, LumaLite e VersaLux, Centrix), e dois aparelhos halógenos (Optilux 400 e 501, Demetron). Por análise de variância verificou-se que quando a resina composta microhíbrida foi comparada à híbrida, essa última produziu uma dureza maior e estatisticamente mais significativa ( $P < 0,0001$ ) independente do aparelho. Quanto aos aparelhos, as lâmpadas halógenas produziram uma dureza maior e estatisticamente significativa ( $P < 0,0001$ ) em comparação aos LEDs. Entretanto, deve-se considerar que ambos os LEDs apresentavam

150 mW/cm<sup>2</sup> enquanto que as lâmpadas halógenas Optilux 400 e 501 apresentavam 900 e 1030 mW/cm<sup>2</sup> respectivamente. E mesmo que os equipamentos fotopolimerizadores à base de diodos apresentassem uma faixa de emissão concentrada, as intensidades dos aparelhos halógenos eram muito superiores na faixa de absorção de luz da canforoquinona, como foi demonstrado pelos autores.

A resina composta Z250 (3M ESPE) também foi utilizada por Asmussen e Peutzfeldt<sup>8</sup> em 2003 para avaliar a resistência à flexão, o módulo de elasticidade, a profundidade de polimerização e o grau de conversão produzido por diversos aparelhos fotopolimerizadores. Além da Z250, foram avaliadas também a Pertac II, (3M ESPE) e a Definite (Degussa) utilizando como aparelhos fotoativadores a lâmpada halógena XL 3000 (3M ESPE, 400 mW/cm<sup>2</sup>) e os LEDs Elipar FreeLight (3M ESPE - 300 mW/cm<sup>2</sup>) e E-light (GC - 290 mW/cm<sup>2</sup>). De maneira geral, os resultados encontrados demonstraram que os LEDs foram iguais ou inferiores à lâmpada halógena. Entretanto, a resistência à flexão e à profundidade de polimerização produzidas por estes aparelhos à base de diodos emissores de luz preencheram os requisitos da norma ISO 4049:2000 que recomenda 80 MPa de resistência à flexão e um valor de profundidade de cura quando dividido por 2 maior que 1,5 mm. Mesmo quando se ativa a resina composta Definite que possui, segundo os autores, um outro fotoiniciador além da canforoquinona. O aparelho E-Light pareceu ser o menos efetivo dos aparelhos e a resina composta Z250 apresentou no geral, os melhores resultados nos parâmetros avaliados.

Já Uhl et al.<sup>115</sup> (2004) encontraram uma menor dureza Knoop no topo de corpos de prova da resina composta Definite (Degussa) quando fotopolimerizadas com um LED protótipo, de 63 diodos, em comparação à lâmpada halógena Elipar Trilight (3M ESPE), mesmo numa avaliação pós-cura. Nesse experimento, as resinas compostas Z100 (3M ESPE), Spectrum TPH (Dentsply DeTrey) e Solitaire 2 (Kulzer) também

foram utilizadas e avaliadas quanto à dureza de topo e base (2 mm) utilizando uma carga de edentação de 200 ou 400 gf em um momento inicial e após cinco dias de armazenamento seco. De maneira geral, a dureza na base das amostras fotoativadas pelos LEDs foram iguais ou estatisticamente superiores à da lâmpada halógena. A resina composta Z100 foi a que apresentou a maior dureza em qualquer uma das condições avaliadas. Já a resina composta Solitaire 2, mesmo possuindo um co-iniciador, não apresentou uma dureza reduzida como a de topo dos corpos de prova do Definite quando fotoativadas pelo LED. De acordo com os autores, a influência de co-iniciadores na dureza Knoop de compósitos é menos importante em regiões mais profundas, pois a transmissão de luz no seu interior é maior para comprimentos de onda mais longos. Assim uma maior porcentagem de luz com comprimentos de onda mais curtos é absorvida próximo à superfície do compósito e isso não pode excitar co-iniciadores que se encontram em regiões mais profundas, já que estes absorvem luz nesse comprimento de onda. Um fato interessante ressaltado pelos autores foi que a dureza aumentou significativamente quando a carga de 400 gf foi utilizada nas avaliações das amostras maturadas, independente da fonte de luz utilizada. Tal fato pode ser atribuído a uma maior dureza de regiões de sub-superfície, já que essa carga mais elevada penetra com mais profundidade na amostra atingindo esta região. A ausência de oxigênio e a elevação da temperatura nesta região de sub-superfície são, segundo os autores, os principais fatores que contribuem para a maior dureza encontrada.

Como demonstrado por Neumann et al.<sup>80,81</sup>, em dois trabalhos publicados em 2005, a canforoquinona apresentou a sua maior eficiência quando fotoativada por um aparelho LED (Ultrablue IS). Entretanto, ao empregar o fotoiniciador Lucirin TPO (MAPO), a melhor performance foi conseguida com o aparelho halógeno Optilux 401. Além desses dois fotoiniciadores, outros dois iniciadores, o Irgacure e o PPD também foram testados e mesmo com um espectro reduzido, o aparelho

LED obteve uma melhor eficiência de fotopolimerização que o aparelho halógeno, quando o fotoiniciador PPD foi utilizado. Uma das principais diferenças entre a canforoquinona e os fotoiniciadores citados está no comprimento de onda pico de absorção de luz que, excetuando a canforoquinona, situa-se abaixo dos 410 nm na região do UV-A. Esses fotoiniciadores, normalmente são empregados para solucionar o problema de cor encontrado na produção de resinas compostas mais claras, problema decorrente da utilização da canforoquinona (amarelada) e, ainda, para otimizar o processo de fotoiniciação agindo sozinhos ou sinergisticamente. Segundo os autores, existem dois fatores principais que determinam a eficiência de polimerização em sistemas fotoativáveis: um seria a quantidade de luz absorvida pelo fotoiniciador, determinada através da superposição gráfica do espectro de emissão dos fotopolimerizadores com o da absorção dos fotoiniciadores; e o outro seria a eficiência na qual o estado excitado obtido pela fotoexcitação produz espécies reativas, determinadas através de rendimento quântico. Utilizando actinometria, a intensidade de luz incidente foi mensurada e, dividindo a taxa da reação por ela, foi possível obter o número de monômeros incorporados na cadeia polimérica por fóton absorvido. Multiplicando a eficiência de absorção de fótons pelo rendimento quântico correspondente determinou-se a eficiência de fotopolimerização de cada uma das unidades fotoativadoras.

Apesar de os dois aparelhos halógenos, Sirona S1 (Sirona – 530 mW/cm<sup>2</sup>) e Optilux (Kerr/Demetron – 920 mW/cm<sup>2</sup>), utilizados por Tsai et al.<sup>110</sup> (2004) terem produzido uma profundidade de polimerização superior à dos aparelhos LEDs Elipar FreeLight (3M ESPE - 310 mW/cm<sup>2</sup>), E-light (GC – 360 mW/cm<sup>2</sup>) e 475H (RF Lab Systems - 260 mW/cm<sup>2</sup>) na fotopolimerização da resina composta Z250 (3M ESPE) nas cores B1, A3 e C4, o valor conseguido por estes LEDs também alcançou os requisitos da norma ISO 4049:2000 como no estudo de Asmussem e Peutzfeldt<sup>8</sup> (2003). A única exceção foi com a utilização do aparelho da

GC com a cor B1. Os aparelhos LEDs produziram maiores profundidades de cura com a cor A3, já com os aparelhos halógenos, a cor que demonstrou melhores resultados foi C4. A dureza também foi avaliada e à medida que a profundidade do corpo de prova aumentou, houve uma tendência de rápida diminuição da dureza nas amostras polimerizadas com os aparelhos LEDs, principalmente abaixo dos 3 mm, o que segundo os autores pode ser atribuído às menores intensidades destes aparelhos. Tanto é que somente um aparelho halógeno apresentou dureza suficiente para que pudesse ser mensurada com 4 mm de profundidade.

Assim, como no trabalho de Tsai et al.<sup>110</sup> (2004), Bennett e Watts<sup>14</sup> (2004) verificaram uma menor profundidade de polimerização, quando amostras de resinas compostas (Tetric Ceram A3 e Tetric Ceram HB – Ivoclar-Vivadent) foram fotopolimerizadas pelos aparelhos LEDs Elipar FreeLight 1 (3M ESPE - 259,20 mW/cm<sup>2</sup>) e Ultralume-2 (Optident – 308,10 mW/cm<sup>2</sup>) que quando fotoativadas pelo aparelho halógeno Optilux 501 (Sybron-Kerr - 334,20 mW/cm<sup>2</sup>). Quando a resina composta Tetric Ceram Bleach (Ivoclar-Vivadent) foi utilizada, os aparelhos LEDs obtiveram maiores profundidades de cura. Parâmetros como espectro de emissão, tempo de fotoativação e distância da ponta do aparelho em relação à resina composta também foram consideradas e houve uma clara tendência a diminuir a intensidade e a profundidade de polimerização, à medida que se aumentou a distância. O aparelho Ultralume-2 possuía um pico de emissão em 458 nm e produziu uma maior profundidade de cura que o outro LED que tinha o pico de emissão em 468 nm. O aparelho halógeno, mesmo detentor de um pico de emissão em 495 nm, possuía uma intensidade de emissão na faixa de 460-480 nm superior aos outros aparelhos. A resina composta Tetric Ceram HB apresentou uma menor profundidade de polimerização que a Tetric Ceram, provavelmente devido a sua alta quantidade de carga. A Tetric Ceram Bleach foi fotoativada somente com 0 mm de distância e

melhor polimerizou em profundidade do que as outras duas resinas compostas.

Utilizando um aparelho diferente do convencional, Leonard et al.<sup>59</sup> (2002) compararam a eficiência de polimerização de dois aparelhos LEDs (Luma Cure, LumaLite; VersaLux, Centrix) com uma lâmpada halógena (Optilux 410, Demetron) e com um aparelho híbrido que utiliza diodos emissores de luz e lâmpada halógena (ZAP Dual Curing, CMS-Dental, Copenhagen) para fotoativarem simultaneamente a resina composta. A maneira empregada pelo autor para comparar estes equipamentos foi o teste de dureza Knoop de duas resinas compostas diferentes (Z100 A3, 3M ESPE e Silux Plus Universal, 3M ESPE). O espectro de emissão também foi avaliado pelos autores e 95 % da emissão do VersaLux, 87% do LumaCure, 56% do Optilux, 84% do ZAP (somente com o LED e 78% quando combinado com a lâmpada halógena) estava concentrada na faixa entre 450 e 500 nm. Utilizando um critério estabelecido para uma proporção de dureza Base/Topo de 80% e determinado através de análise de regressão, verificou-se que os aparelhos LEDs necessitaram de 53 a 61 segundos para polimerizarem um corpo de prova de 2 mm de espessura da resina Z100 e 103 a 131 segundos para a Silux, enquanto que a lâmpada halógena levou 21 segundos para polimerizar adequadamente a resina híbrida e 42 segundos para a micropartícula. O aparelho híbrido levou 39 segundos para a Z100 e 83 segundos com a Silux Plus. O melhor resultado apresentado pela lâmpada halógena, mesmo possuindo um espectro menos específico para a ativação da canforoquinona, pode ser atribuído, segundo os autores, a sua densidade de potência pelo menos 4 vezes maior que a dos outros aparelhos.

Novamente avaliando a dureza Knoop do topo e da base de um corpo de prova de 2 mm de espessura (Z100 3M ESPE – cor A2), Soh et al.<sup>103</sup> (2003) observaram resultados diferentes produzidos pelos aparelhos LEDs (Elipar FreeLight, 3M ESPE; E-Light, GC) e pelos

aparelhos halógenos avaliados (MAX, Dentsply-Caulk; Elipar Trilight, 3M ESPE; Astralis 10, Ivoclar-Vivadent), operando em diversos modos de fotoativação. Entretanto, nesse estudo o comportamento dos LEDs foi igual ou superior ao dos aparelhos halógenos, provavelmente pela maior intensidade alcançada por tais equipamentos. O aparelho Elipar FreeLight apresentou um arranjo de 19 diodos alinhados em três planos consecutivos gerando um densidade de potência de  $400 \text{ mW/cm}^2$  enquanto o aparelho E-Light, nesse estudo, gerou  $750 \text{ mW/cm}^2$  com 64 diodos agrupados.

Utilizando também como meio de avaliação o teste de dureza, só que, dureza Vickers no caso, Besnault et al.<sup>16</sup> (2003) compararam o aparelho LED E-Light (GC) operando em 4 diferentes formas de fotoativação (standard - 40 segundos,  $200 \text{ mW/cm}^2$ ; fast cure - 6 segundos  $400 \text{ mW/cm}^2$ ; fast cure - 12 segundos,  $400 \text{ mW/cm}^2$ ; soft cure 20 segundos  $0\text{-}350 \text{ mW/cm}^2$  mais 20 segundos  $350 \text{ mW/cm}^2$ ; turbo - 10 segundos  $350 \text{ mW/cm}^2$ ) à lâmpada halógena Astralis 7, no modo normal (40 segundos,  $750 \text{ mW/cm}^2$ ), na polimerização de 3 diferentes resinas compostas (Tetric Ceram, Kulzer; Charisma, Kulzer; Z100, 3M ESPE). A microdureza foi avaliada no topo e na base de um corpo de prova de 2 mm de espessura. Também mensurou-se a resistência à flexão destas resinas compostas. O aparelho halógeno apresentou resultados similares aos LEDs na dureza do topo, quando estes foram utilizados no modo soft cure e standard. Na avaliação da dureza da base do corpo de prova, a lâmpada halógena demonstrou maiores resultados e, de forma geral, a resina Z100 foi a que obteve resultados mais elevados. Os modos fast cure 6 segundos e turbo do aparelho LED exibiram resultados muito baixos e o modo fast cure 12 segundos foi o mais eficaz. Quanto à resistência à flexão, os maiores valores foram conseguidos com a lâmpada halógena. Mesmo o LED apresentando um espectro propício à polimerização das resinas compostas, a lâmpada halógena obteve um

melhor resultado em decorrência da sua alta intensidade e do maior tempo de fotoativação.

Como em estudos realizados por outros pesquisadores, Nitta<sup>82</sup> (2005) avaliou a profundidade de polimerização e a dureza Knoop de resinas compostas. Entretanto, utilizou apenas um aparelho LED (LuxOMax, Akeda Dental) como fotopolimerizador, só que com três distintos diâmetros de pontas, 4, 8 e 10 mm. As resinas compostas Clearfil AP-X A2 (Kuraray Medical) e Tetric Ceram A2 (Ivoclar-Vivadent) foram expostas, por 10, 20, 30 e 40 segundos, à luz. A profundidade de cura do compósito irradiado por 10 segundos com a ponta de 4 mm correspondeu, em termos de equiparação de resultados, a 20 segundos de ativação com a ponta de 8 mm e a 30 segundos com 10 mm. A ponta de 4 mm de diâmetro que possui o mesmo diâmetro do corpo de prova, produziu uma profundidade de cura e uma dureza a uma profundidade de 2 mm, significativamente maior do que com as pontas de 8 e 10 mm que possuíam 45 e 32 % da intensidade da ponta de 4 mm. A 0,5 mm de profundidade não houve diferença na dureza das amostras. Portanto, como conclusão, o autor considera que a polimerização de resinas compostas fotoativadas é afetada pelo diâmetro da ponta transmissora de luz já que a diminuição do diâmetro externo desta ponta concentra a luz, aumentando a intensidade.

Também foi verificado por Nomoto et al.<sup>85</sup> em 2004 que, com a diminuição da abertura da ponta transmissora, há um aumento da intensidade. Nesse experimento, eles avaliaram a intensidade de emissão dos aparelhos LEDs Cool Blu (Dental Systems), Elipar FreeLight (3M ESPE) e LuxOMax (Akeda Dental) utilizando duas diferentes aberturas na ponta transmissora (4 e 6 mm) e a sua influência na profundidade de cura produzida nas resinas compostas Z100, nas cores A2 e C4, Z250 na cor A2, ambas da 3M ESPE e na resina composta Clearfil AP-X da Kuraray Medical, também nas cores A2 e C4. Ao contrário do trabalho de Nitta<sup>82</sup>, as pontas transmissoras não foram trocadas, mas espaçadores foram

utilizados para barrar a saída de luz para mensuração da intensidade. Já os tempos de avaliação foram os mesmos 20, 40 e 60 segundos. O coeficiente de correlação da relação entre o logaritmo da exposição e a profundidade e cura aumentou com a diminuição do tamanho da abertura. O melhor coeficiente de correlação obteve-se com a utilização de uma abertura de 4 mm para todas as combinações de LEDs e resinas compostas; sem a utilização de espaçador, o menor coeficiente de correlação foi encontrado. O aparelho LuxOMax não demonstrou grandes diferenças de intensidade quando da utilização desses limitadores de abertura devido, segundo os autores, ao menor espalhamento de luz provocado pela sua ponta transmissora. Com a elevação do tempo de ativação ocorreu um aumento na profundidade de polimerização e as resinas Z100 e Z250 tiveram um comportamento similar entre si e superior ao da Clearfil AP-X. Além do diâmetro, Nomoto et al.<sup>85</sup> consideraram que a irradiância é também afetada pela abertura angular da ponta transmissora, pois mesmo um pequeno desvio do eixo óptico pode influenciá-la fortemente.

Além de aparelhos halógenos, os equipamentos à base de diodos emissores de luz foram comparados a aparelhos de arco de plasma que possuem como característica uma alta intensidade de emissão, como foi demonstrado no trabalho de Nomoto et al.<sup>84</sup> (2004) em que se mensuraram intensidades na região de 400-515 nm de até 1.714 mW/cm<sup>2</sup> para tais aparelhos, enquanto que equipamentos LEDs obtiveram de 98 a 179 mW/cm<sup>2</sup>. Entretanto, o objetivo principal desse trabalho foi avaliar a profundidade de polimerização de acordo com a norma ISO 4049:2000 das resinas Z250 e Z100 A2 e C4 (3M ESPE) e Clearfil AP-X (Kuraray Medical); também A2 e C4, quando fotoativadas em diversos tempos com os aparelhos de arco de plasma Apollo 95E e 95E Elite (DMD), ARC Light IIM (Air Techniques), Credi II (3M ESPE) e Flipo (GC), os aparelhos LEDs Elipar FreeLight (3M ESPE) e LuxOMax (Akeda Dental) e o halógeno New Light-VL II (GC). Apesar de ter havido

diferenças estatisticamente significante entre elas, em todos os casos a profundidade de polimerização superou os requisitos da norma ISO (1,5 mm). Mesmo os aparelhos LEDs possuindo uma intensidade abaixo da requerida na norma ISO (TS10650:1999) que é de 300 a 1000 mW/cm<sup>2</sup>, produziram um profundidade de polimerização similar à da lâmpada halógena e superior à do arco de plasma nos tempos avaliados. O aumento de temperatura também foi avaliado e os aparelhos LEDs foram os que menos geraram calor na superfície do esmalte bovino com cerca de 10°C (10-40 segundos), contra 15°C do aparelho halógeno (10-40 segundos) e 15 a 60 °C dos aparelhos de arco de plasma (3-9 segundos).

Moon et al.<sup>76</sup> (2004) também compararam um equipamento LED (37 diodos agrupados - 500 mW/cm<sup>2</sup>) com um aparelho de arco de plasma (Appolo 95E, DMD - 370 mW/cm<sup>2</sup>) e um halógeno (Variable Intensity Polimerizer, Bisco - 180 - 530 mW/cm<sup>2</sup>), através da dureza Vickers de topo e base de uma resina composta (Z250, 3M ESPE) e da quantificação da difusão de alguns monômeros não reagidos (Bis-GMA e UDMA) das resinas compostas utilizadas, após imersão em etanol por 7 dias, depois de serem submetidas a variadas formas de fotoativação (um passo, dois passos e pulsado). Os pesquisadores verificaram que esta separação de componentes da massa polimérica é significativamente diferente, dependendo do modo de irradiação e da densidade de energia (fluência) utilizada. Quando a mesma densidade de energia foi utilizada, o aparelho halógeno produziu uma solubilidade similar ou menor do que os outros fotopolimerizadores. A fotoativação em dois passos permitiu que mais monômeros se desprendessem do que em passo único e contínuo, que por sua vez, foi similar ao modo pulsado. A dureza aumentou à medida que aumentou a intensidade e não houve mais diferença entre passo único e dois passos, mas o modo pulsado resultou em menor dureza. Após a imersão em etanol por 7 dias, a dureza aumentou independentemente da forma de polimerização ou do aparelho. Antes da imersão, a dureza do topo e da base polimerizada com o arco de plasma

foi similar ou superior ao do aparelho halógeno. Com  $16 \text{ J/cm}^2$ , o aparelho LED demonstrou uma menor solubilidade e uma dureza similar àquela produzida pelo aparelho halógeno, sendo ele considerado pelos autores uma alternativa a esse último aparelho fotopolimerizador. Os autores propuseram que a dissolução de componentes é dependente da intensidade assim como a dureza, só que esta, em uma menor significância. Fatores como o espectro de emissão dos aparelhos, o modo e a taxa de polimerização também influenciaram o resultado.

Um extenso estudo que também envolveu a comparação entre a performance de aparelhos fotopolimerizadores LEDs, e a de um aparelho halógeno e a de um de arco de plasma, foi realizado por Rahiotis et al.<sup>93</sup> em 2004. Esse experimento demonstrou que um significativo menor grau de conversão e uma menor porcentagem de contração linear da resina composta Spectrum TPH A2 (Dentsply/DeTrey), foram encontradas na utilização do LED Elipar FreeLight (3M ESPE) ( $46,9 \pm 3,5\%$  no modo exponencial e  $43,4 \pm 2,02\%$  no modo contínuo) e do aparelho de arco de plasma Virtuoso (Den-MAT) ( $46,1 \pm 1,0\%$ ). Não houve diferença entre os grupos, com relação à porcentagem de restaurações com margens abertas: entretanto, a maior abertura marginal foi encontrada com o Virtuoso ( $30,9 \pm 3,0 \mu\text{m}$ ) enquanto que a menor abertura foi com o LED no modo contínuo ( $13,0 \pm 3,0 \mu\text{m}$ ). Não houve diferença entre a razão da dureza base/topo quando avaliada a 2 mm de profundidade; já numa comparação a 4 mm, o aparelho halógeno Elipar Trilight (3M ESPE) apresentou o maior valor e, numa avaliação geral, a melhor performance foi deste aparelho operando no modo exponencial cuja intensidade foi de 150 até  $840 \text{ mW/cm}^2$  nos primeiros 15 segundos mantendo-se constante até 40 segundos (fluência de energia =  $31 \pm 1,5 \text{ J/cm}^2$ ). O outro modo de polimerização empregado pelo aparelho nessa avaliação foi o contínuo com uma intensidade fixa de  $840 \text{ mW/cm}^2$  (fluência de energia =  $34 \pm 2 \text{ J/cm}^2$ ). O aparelho LED FreeLight (3M ESPE) no modo exponencial iniciou a ativação com uma

potência de 150 mW/cm<sup>2</sup> e elevou-a até 280 mW/cm<sup>2</sup> em 15 segundos. Após esse tempo ela se manteve nessa intensidade até completar 40 segundos (fluência de energia = 10 +/- 0,3 J/cm<sup>2</sup>) e no modo contínuo foram 40 segundos a 280 mW/cm<sup>2</sup> (fluência de energia = 11,5 +/- 0,5 J/cm<sup>2</sup>). O aparelho de arco de plasma operou em uma intensidade fixa de 2.049 mW/cm<sup>2</sup> por 7 segundos gerando uma fluência de energia de 14 +/- 1 J/cm<sup>2</sup>. Já os valores da dureza da base ou do topo da resina polimerizada com o FreeLight e o Virtuoso foram significativamente menores do que o TriLight. Os autores concluíram que o aparelho fotopolimerizador e os seus modos de ativação induziram significantes diferenças nas características das resinas compostas estudadas e que além da interface adesiva, o vetor de contração da subsuperfície influencia o perfil de contração das camadas superficiais. As avaliações de grau de conversão e de contração linear falham em explicar as diferenças obtidas nos experimentos de contração de polimerização.

Ao contrário do estudo de Rahiotis et al.<sup>93</sup> (2004), Oberholzer et al.<sup>86</sup> (2005) concluíram que o aparelho FreeLight (3M ESPE) obteve uma performance superior a outros aparelhos, que foram o LED Ultra-Lume 2 operando a 400 mW/cm<sup>2</sup> por 20 segundos (Ultradent) e a lâmpada halógena Spectrum 800 sendo ativada pelos mesmos 20 segundos com uma intensidade de 400 mW/cm<sup>2</sup> (Dentsply/DeTrey). Além de ter gerado uma maior dureza Vickers na resina composta utilizada nesse estudo (Esthet-X, Dentsply/DeTrey), tal aparelho foi o único que reduziu significativamente a microinfiltração em dentina ao operar no modo soft-start, mesmo não havendo diferença entre a microinfiltração em esmalte na restauração de cavidades classe V. É interessante ressaltar que, nesse estudo, os equipamentos utilizados possuíam intensidades similares. Junto com o aparelho Spectrum 800, o FreeLight gerou uma maior resistência de união ao cisalhamento do que o aparelho Ultra-Lume 2, exceto no modo contínuo. Mesmo havendo diferença de resultados em relação à dureza, os autores consideram que a razão base/topo obtida em

todos os protocolos são adequadas para a polimerização de corpos de prova com 2 mm de espessura.

A mesma opinião é compartilhada por Bala et al.<sup>9</sup> (2005) que considerou que a performance do aparelho FreeLight (3M ESPE) em relação ao grau de conversão é satisfatória clinicamente e tem suficiente intensidade para polimerizar resinas compostas a uma profundidade de 2 mm num tempo de ativação de 40 segundos. Nesse estudo, esse LED foi comparado à lâmpada halógena Hilux Ultra Plus (Benlioglu Dental) de 600 mW/cm<sup>2</sup> na fotopolimerização de 7 diferentes resinas compostas entre elas a Z250 (3M ESPE). Excetuando essa resina composta e a Surefil (Dentsply DeTrey), um significativo maior grau de conversão foi produzido pelo LED. O grau de conversão atingido variou entre 50,6 % a 61,1 % com o LED e entre 47,4 % a 55,6 % com o aparelho halógeno.

Até então, todos os equipamentos LEDs avaliados utilizavam vários diodos montados bem próximos para que intensidades elevadas fossem alcançadas. Com a evolução dessa tecnologia, foi possível agrupar vários diodos em um mesmo substrato, possibilitando que um emissor de tamanho reduzido produza uma potência elevada e, conseqüentemente, uma intensidade superior.

Com o emprego desses emissores em aparelhos destinados à fotopolimerização, passamos, de acordo com Uhl et al.<sup>13</sup> (2004), a utilizar os LEDs de segunda geração. Nesse estudo os autores verificaram que um LED protótipo de alta intensidade alcançou uma profundidade de cura maior e estatisticamente significativa em comparação com uma lâmpada halógena na fotopolimerização por 40 segundos de diferentes resinas compostas Z100 (3M ESPE), Admira (VOCO) e Revolcin Flow (Merz Dental) nas cores A2 e A3,5 (A4 Revolcin Flow). Esse LED protótipo de segunda geração gerou uma intensidade de 901 mW/cm<sup>2</sup> enquanto que o aparelho halógeno Polofil (VOCO) emitiu 860 mW/cm<sup>2</sup>. Apesar de ter ocorrido uma melhor profundidade de polimerização com o LED numa variação de 6,5 a 4,8 mm (contra 6,4 a

4,6 mm do aparelho halógeno), não houve diferença estatisticamente significativa entre a dureza Knoop no topo e na base do corpo de prova de 2 mm de espessura com as resinas Z100 e Admira. O compósito Revolcin Flow obteve uma menor dureza quando fotoativado com o LED, o que, segundo os autores, se deve à utilização de um co-iniciador com absorção de luz por volta de 410 nm e ainda complementaram dizendo que o teste de profundidade de polimerização não é tão eficaz na determinação da diferença de performance de aparelhos fotopolimerizadores utilizados para fotoativarem resinas compostas que possuem co-iniciadores, como o teste de dureza o faz. A cor A2 polimerizou mais em profundidade, bem como obteve a maior dureza que as cores A3,5 ou A4. As maiores profundidades de cura e a maior dureza foram alcançadas com a resina composta Z100 e as menores foram com Revolcin Flow. Não houve diferença estatisticamente significativa entre a dureza Knoop na base dos corpos de prova desta última resina numa comparação entre os aparelhos, o que, segundo os autores, serve para enfatizar que co-iniciadores são menos importantes em maiores profundidades da amostra devido ao fato da absorção de luz com menores comprimentos de onda acontecer nas partes superiores da amostra.

No mesmo ano de 2004, Wiggins et al.<sup>125</sup> testaram um aparelho LED de alta intensidade da fabricante 3M ESPE denominado Elipar FreeLight 2 e concluíram, utilizando a medição da profundidade de cura de acordo com a norma ISO 4049:2000, que este equipamento polimerizou efetivamente as resinas compostas avaliadas na metade do tempo dos aparelhos Elipar FreeLight e Trilight ambos também da 3M ESPE e no mesmo tempo gasto pela lâmpada halógena de alta intensidade Optilux 501 (KerrLab), só que gerando menor calor de polimerização. Exatamente como nesse trabalho de dissertação, o espectro de emissão dos aparelhos foram verificados através do espectrofotômetro USB 2000 da fabricante Ocean Optics. A resina

composta Z250 também foi utilizada e além dela a A110 e a Filtek Supreme, todas da 3M ESPE. O teste de adesão ao esmalte foi realizado e não mostrou diferenças significantes entre os aparelhos ou resinas compostas.

O mesmo aparelho FreeLight 2 foi utilizado na pesquisa de Ilie et al.<sup>44</sup> (2005) que o compararam aos outros três LEDs (FreeLight 1, 3M ESPE; E-Light, GC; Bluephase protótipo, Ivoclar-Vivadent), dois aparelhos halógenos de alta intensidade (Astralis 10, Ivoclar-Vivadent; Swiss Master Light, EMS) e um aparelho de arco de plasma (Easy Cure, DMDS). Estes aparelhos foram utilizados em diversos modos de polimerização, gerando doses de energia que variavam entre 7,5 J/cm<sup>2</sup> (E-Light) e 22 J/cm<sup>2</sup> (Bluephase) para induzirem a contração de polimerização na resina composta InTen-S (Ivoclar-Vivadent), que foi avaliada por 300 segundos em temperatura ambiente. A intensidade dos aparelhos variou de 350 mW/cm<sup>2</sup> (E-Light) a 3000 mW/cm<sup>2</sup> (Swiss Master). O estresse máximo de contração e o tempo até a geleificação, definido arbitrariamente como o tempo necessário para a força de contração exceder 0,5 N, foram analisados. O aparelho com menor intensidade E-Light, independente do modo de ativação foi o que produziu a menor contração seguido do aparelho LED Elipar FreeLight 1 e do aparelho de arco de plasma Easy Cure (2000 mW/cm<sup>2</sup> por 6 segundos). Os maiores estresses de polimerização foram encontrados com os aparelhos de maiores intensidades Swiss Master e o LED Bluephase com 1100 mW/cm<sup>2</sup> geradores de cerca de duas a três vezes mais estresse. Além de ter exibido o mesmo estresse de contração do que o modo pulsado do aparelho Astralis 10, ainda apresentou um significativo maior estresse de contração do que o seu predecessor o FreeLight 1. Excetuando o modo pulsado do aparelho Astralis 10 que levou o maior tempo (8,6 segundos), os aparelhos halógenos e os dois LEDs de alta intensidade levaram o menor tempo para atingir a geleificação. De acordo com os autores o desenvolvimento de uma rápida força de contração, um

alto estresse de contração e um precoce início da formação do estresse pode causar tensão no material com possíveis conseqüências danosas à interface adesiva. Um fato relatado por eles foi a produção de um rápido aumento na taxa da contração após o desligamento da luz devido à diminuição da expansão térmica provocada pelo aparelho durante o período de fotoativação sendo observado no uso de todos os aparelhos de alta intensidade inclusive os LEDs Bluephase e FreeLight 2. Esta expansão térmica, de certa forma compensava a contração de polimerização durante o tempo em que o aparelho fotopolimerizador estava ligado.

Lohbhauer et al.<sup>62</sup> (2005) investigaram o efeito de diferentes aparelhos para fotopolimerização operando em diversos modos de ativação para avaliarem a resistência à fadiga mecânica e o grau de conversão produzido em uma resina composta (Tertric Ceram A3, Ivoclar-Vivadent). A resistência flexural inicial foi avaliada utilizando o teste de resistência ao dobramento. O limite da fadiga flexural foi medido utilizando carga cíclica e o grau de conversão foi avaliado a 0,5 e 2,5 mm do topo da amostra através de espectroscopia transformada de Fourier. 100,2 MPa foi a maior resistência observada e foi conseguida com o aparelho FreeLight 2 após 40 segundos de ativação totalizando 40 J/cm<sup>2</sup> de fluência de energia. FreeLight 1 (16 J/cm<sup>2</sup>) e Trilight (28 J/cm<sup>2</sup>) obtiveram 68 e 75 MPa de resistência a fratura. Após 3 fotoativações por 3 segundos o Apollo 95E (12 J/cm<sup>2</sup>) produziu cerca de 80 MPa. O maior limite de resistência a fadiga flexural foi 54,6 MPa do aparelho FreeLight 2 contra 23 MPa do aparelho FreeLight 1 que possui a menor intensidade e 25 MPa do aparelho de arco de plasma Apollo 95E (DMDS) que funcionou com o menor tempo de ativação. Apesar de que o Trilight tenha obtido um grau de conversão mais homogêneo entre topo e base, o FreeLight 2 obteve o maior valor no topo com 69,9% contra 64,1% do halógeno. O FreeLight 1 atingiu 49,4 e 37,4% de grau de conversão de

topo e base respectivamente contra 51,2 e 36,6% do aparelho de arco de plasma.

O aparelho halógeno Elipar Trilight produziu o resultado mais homogêneo em relação à profundidade de cura e ainda demonstrou somente uma pequena perda de resistência mecânica quando submetido à carga cíclica. Os testes demonstraram que não foi encontrada correlação entre a resistência à fadiga e o grau de conversão. Já o aumento da densidade de energia (fluência) aplicada elevou o grau de conversão da superfície e a resistência flexural do material, entretanto diminuiu a resistência à fadiga e o grau de conversão em maiores profundidades, o que foi melhorado somente com moderada intensidade de luz. Portanto, as propriedades do material foram melhoradas sem que altas densidades de potência fossem empregadas.

Ambos os aparelhos fotopolimerizadores LED da 3M ESPE, FreeLight 1 e 2 foram utilizados por Shortall<sup>99</sup> (2005) para avaliar a influência da fonte de luz e da cor do compósito na profundidade de polimerização de corpos de prova da resina composta Z250 (3M ESPE). O aparelho halógeno utilizado foi também da 3M ESPE, denominado XL 3000. Os resultados demonstraram que o FreeLight 2 necessitou de metade do tempo do FreeLight 1 para fotopolimerizar em profundidade uma mesma amostra de resina composta, assim como necessitou da metade do tempo de 40 segundos para que a profundidade de cura produzida se aproximasse do XL 3000 após os 40 segundos de ativação. Shortall<sup>99</sup> também concluiu que a opacidade do material está fortemente relacionada com a profundidade de cura após avaliar com um fotocalorímetro e utilizando a escala CIELAB, 15 diferentes cores da Z250. Segundo o autor, a cor mais clara (menos cromatizada) não necessariamente polimerizará melhor que uma cor escura (mais cromatizada). Por exemplo, a cor B0,5 apresentou um parâmetro de translucidez de 2,89 (+/- 0,12) o que representa uma translucidez bastante próxima da Universal Dentin que possui 2,21 (+/- 0,05). Nesse

parâmetro, quanto menor o valor, menor a translucidez. A cor A3, que foi a escolhida para fabricação dos corpos de prova desta dissertação de mestrado, apresenta um parâmetro de translucidez de 5,02 (+/- 0,29) o que a faz a cor mais opaca do grupo de cor A (A1 – 5,22 +/- 0,5; A2 – 5,46 +/- 0,12; A3,5 – 5,8 +/- 0,47; A4 5,81 +/- 0,13).

### **2.3 A utilização de corantes para avaliação da polimerização de resinas compostas**

Corantes orgânicos têm sido utilizados nas pesquisas odontológicas desde 1933 (FISH et al.<sup>30</sup>) e têm se revelado uma valiosa ferramenta para avaliação da infiltração marginal na interface de restaurações, como foi demonstrado na pesquisa de Kanca e Suh<sup>45</sup> (1999) que observaram uma redução na penetração de um corante na interface de restaurações quando estas eram fotopolimerizadas com menores intensidades e comparadas a um grupo controle cuja penetração era ainda menor quando a fotoativação era da forma pulsada, provavelmente em decorrência de uma fase gel prolongada, permitindo o escoamento do material. Esta mesma opinião é compartilhada por Helvatjoglu-Antoniades et al.<sup>39</sup>, (2004).

De acordo com Bauer e Henson<sup>13</sup> (1984) os fatores que contribuem para a penetração destes corantes são os espaços interfaciais, propriedades físicas inadequadas do material restaurador e técnica ou procedimento restaurador impróprio.

Como será visto a seguir, inúmeras outras pesquisas foram desenvolvidas utilizando como princípio a avaliação da penetração de diversos corantes na interface da cavidade preenchidas com variados materiais e empregando diferentes técnicas restauradoras. Estes estudos cabem aqui somente como um enriquecimento do estudo da utilização de corantes em pesquisas odontológicas. Seus resultados não são

necessariamente interessantes para o assunto tratado aqui, nesta dissertação.

Avaliando restaurações de resina composta inseridas incrementalmente em cavidades preparadas em dentes permanentes e decíduos, Puppala et al.<sup>92</sup> (1996) verificaram que quando a fotoativação foi realizada com laser de argônio (4 segundos, 300 mW, 457-496 nm), a infiltração do corante azul de metileno foi maior que quando a polimerização foi realizada por um aparelho halógeno (40 segundos). Nesse estudo os autores ainda verificaram que dentes permanentes demonstraram menor infiltração que decíduos e em todos os dentes a região cervical apresentou o pior vedamento.

Piemjai et al.<sup>88</sup> (2004) verificaram através de visualização por microscopia eletrônica de transmissão a penetração do corante azul de metileno na interface de restaurações classe V e observaram que a microinfiltração ocorre em zonas de dentina desmineralizada incompletamente infiltradas pelo sistema adesivo.

Já Kubo et al.<sup>51</sup> (2004) acreditam que o modo de polimerização pode não ter efeito na microinfiltração em cavidades cervicais com um pequeno fator-C baseando-se no seu estudo em que se empregou fucsina básica para avaliar a penetração na interface de cavidades cervicais.

Muangmingsuk et al.<sup>77</sup> (2003) não encontraram diferenças na infiltração da interface de restaurações classe V pelo azul de metileno submetidas à ciclagem térmica após serem fotopolimerizadas por diversas maneiras. Friedl et al.<sup>31</sup> (2000) também acreditam que fotopolimerizações do tipo soft-start não melhoram a adaptação marginal.

Pradelle-Plasse et al.<sup>91</sup> (2003) utilizaram um LED no modo de cura rápido (E-Light, GC) e lâmpadas halógenas operando no modo “soft-start” e verificaram que os resultados de microinfiltração do corante nitrato de prata após ciclagem térmica foram similares, utilizando um ou outro.

Calheiros et al.<sup>19</sup> (2004) demonstraram que compósitos comercializados com o intuito de produzirem uma pequena contração como o Aelite LS (Bisco) não reduziram o stress de contração nem diminuíram a microinfiltração do azul de metileno em cavidades classe V comparado a resinas compostas consideradas convencionais pelo autor (Z250, 3M ESPE; Heliomolar, Ivoclar-Vivadent).

Observando também o selamento de cavidades classe V, Christen e Mitchell<sup>20</sup> (1966) verificou-se que a utilização de verniz cavitário reduziu a penetração de dois corantes fluorescentes (rodamina B e fluoresceína) na interface de restaurações classe V de amálgama comparada a outro grupo que apresentava somente amálgama. Neste estudo em questão, foram utilizados corantes que apresentam como característica ao fato de serem fluorescentes.

A fluorescência se caracteriza como a emissão de um fóton em um comprimento de onda maior do que o fóton absorvido pela matéria e certos corantes como a rodamina 6G que possuem esta propriedade.

Luz é uma forma de radiação eletromagnética e a sua propagação é considerada como um fenômeno de onda. É caracterizada por um comprimento de onda  $\lambda$  e uma frequência  $f$  e estão correlacionadas na equação:  $C = \lambda.f$ .

Um fóton, ao atingir um elemento fluorescente, provoca uma excitação molecular fazendo com que esta molécula se transporte de um nível menos energético (estado fundamental) para um nível mais energético (estado excitado). Esse estado excitado é instável e a molécula tende a retornar ao seu estado fundamental (mais estável), através da emissão de um fóton. Entretanto, no intervalo entre a absorção e a emissão do fóton, a molécula perde energia por decaimentos vibracionais, os quais resultam da interação entre moléculas ou alterações vibracionais das mesmas e, portanto, não emitem fótons. Sendo assim, quando finalmente ocorre a emissão do fóton, há menos energia disponível e, uma vez que o comprimento de onda é inversamente

proporcional à energia do fóton, este terá um maior comprimento de onda, pois a velocidade da luz é constante ( $C = 300.000 \text{ Km/s}$ ). E esta velocidade é dependente do comprimento de onda e da frequência ( $C = \lambda.f$ ). Com a perda de energia devido a excitação molecular, conseqüentemente ocorrerá uma diminuição da frequência e um aumento do comprimento de onda, provocando uma alteração na luz emitida (GUILBAULT,<sup>35</sup> 1973; BASSANI,<sup>12</sup> 1989).

O diagnóstico de lesões iniciais de cárie também tem sido feito através de um método não-invasivo denominado fluorescência quantitativa induzida por luz, o que é possível graças à diminuição da fluorescência do esmalte em decorrência da sua desmineralização pelo processo cariioso (ANGMAR-MANSSON e BOSCH,<sup>5</sup> 2001). Além da detecção de cáries, a fluorescência pode ser empregada segundo Adeyemi et al.<sup>1</sup> (2005) para monitorar e quantificar longitudinalmente o manchamento no esmalte, bem como a redução desse manchamento já que, de acordo com os autores, os avanços nas áreas de computação e fotografia digital permitem que inúmeras informações possam ser obtidas de uma imagem com o uso de um software apropriado. Essas avaliações através de tais imagens digitais possuem como vantagens serem menos dispendiosas e mais práticas, comparadas a métodos colorimétricos e espectrofotométricos.

A microscopia por laser confocal de varredura associada a corantes fluorescentes como as rodaminas misturadas aos componentes do sistema adesivo, tem demonstrado ser, segundo Watson e Boyde<sup>119</sup> (1991), Pioch et al.<sup>89</sup> (1997) e Pioch et al.<sup>90</sup> (2001), uma valiosa técnica para visualização de estruturas de união tais como a camada híbrida e os “tags” de resina, pois permitem verificar a sua distribuição na interface, bem como monitorar a dinâmica de seu movimento.

Técnicas que utilizam a fluorescência como meio de avaliação têm sido utilizadas em várias áreas de pesquisa.

Lenhart et al.<sup>58</sup> (2000) verificaram que a avaliação da fluorescência produzida por um corante misturado a um silano se mostrou uma técnica potencial para monitorar a interface resina/fibra durante o processo de cura desses materiais utilizados em construção civil e naval.

Já Song e Sung<sup>104</sup> (1993) utilizaram a própria modificação da fluorescência de uma amina aromática (4,4'-diamnodifenil sulfano) quando utilizada para polimerização de uma resina epóxica bi ou tetra funcional para verificarem a extensão da reação. Com o andamento da cura, tanto os espectros de emissão quanto os de excitação apresentaram uma mudança de 25 nm e tiveram uma correlação linear com o grau de conversão verificado por análise de infravermelho, demonstrando ser uma técnica eficaz.

Retornando ao assunto relacionado com a utilização de corantes nas pesquisas odontológicas, podemos observar que outra proposta tem sido dada a eles. Alguns pesquisadores os empregaram para verificar a eficácia da polimerização da resina composta.

Em 1984, De Gee et al.<sup>24</sup> utilizaram um corante para identificar áreas da resina composta polimerizadas incompletamente. Neste experimento, diversas resinas compostas e equipamentos fotopolimerizadores foram empregados para a confecção de corpos de prova cilíndricos que então foram expostos a uma solução de Astra Blue e posteriormente fraturados longitudinalmente. Foi observado com uma lupa esteromicroscópica que regiões mais profundas, regiões ao redor de bolhas de ar e regiões que não apresentaram um correto proporcionamento das pastas em sistemas quimicamente ativados, foram as que apresentaram maior penetração de corante, e segundo os autores isto foi atribuído a menor polimerização dessas áreas.

Também em 1984, Wu<sup>126</sup> divulgou uma pesquisa que avaliou o mecanismo de desgaste de resinas compostas polimerizadas em diversas temperaturas após serem submetidas à embebição em diversos solventes (este trabalho também se encontra no tópico sobre

avaliação da temperatura de cura na polimerização de resinas compostas). O interessante a respeito desta pesquisa foi o embasamento utilizado pelo autor para justificar por que ocorre a penetração desses solventes dentro da massa da resina composta polimerizada. Segundo Crank e Park<sup>21</sup> (1968), a taxa de difusão de penetrantes em polímeros vítreos depende fortemente do volume livre, que por sua vez depende do grau de polimerização. Aumentando o grau de polimerização ocorrerá uma diminuição do volume livre e, portanto, um retardo no processo de difusão. E de acordo com os resultados do trabalho de Wu<sup>126</sup> foi comprovado que quanto maior o grau de conversão, menor a difusão dos penetrantes no interior da massa de resina composta.

O conceito de volume livre em um sistema molecular refere-se segundo Kluin et al.<sup>48</sup> (1993) a diferença entre o volume total do material e o volume ocupado pelos componentes moleculares. Embora este conceito seja definido precisamente, a sua implementação como uma medida quantitativa da desordem estrutural em polímeros é um desafio e técnicas espectroscópicas tem sido exploradas como uma possibilidade de determinação deste volume livre.

De acordo com Duda e Zielinski<sup>26</sup> (1996) o fenômeno de mobilidade de pequenas moléculas em materiais macromoleculares dita a efetividade dos reagentes da polimerização bem como as características físicas e químicas do polímero produzido. Vrentas e Duda<sup>117, 118</sup> (1977) descreveram um modelo matemático de difusão em polímeros, baseando-se na premissa de que o transporte molecular é controlado pela disponibilidade do volume livre dentro de um sistema. Portanto, quanto maior o volume livre, maior será a penetração do corante. Além do grau de conversão o volume livre é dependente também da forma de polimerização. Soh e Yap<sup>102</sup> (2004) verificaram que fotopolimerizações realizadas através do pulso tardio poderiam resultar em estruturas mais lineares com menor densidade de ligações cruzadas resultando em um maior volume livre do material já que, esses polímeros apresentaram uma

menor temperatura de transição vítrea, que por sua vez está ligada à densidade de ligações cruzadas, a forças de interações intermoleculares (Van der Waals e London Forces) e ao grau de conversão.

Mesclando a utilização de corantes à captação da fluorescência através de imagens digitais, Andrade<sup>4</sup> em 2004 realizou o trabalho precursor dessa dissertação. Em sua pesquisa realizada no Instituto de Física da USP de São Carlos (IFSC/USP), a autora utilizou um corante fluorescente para avaliar a efetividade de polimerização de três resinas compostas (Filtek A110 - 3M ESPE; Z100 - 3M ESPE; P60 - 3M ESPE) quando fotoativadas por 40 e 60 segundos por dois aparelhos (lâmpada halógena Gnatus Optilight Digital – Gnatus; aparelho LED LEC 470 II – MM Optics). Após a confecção de corpos de prova cilíndricos com 4 mm de espesura por 4 mm de diâmetro, as amostras foram imediatamente inseridas no corante fluorescente rodamina 6G por 24 e 48 horas. Após o término desse período elas foram lavadas, secadas e cortadas transversalmente a fim de se obter uma fatia central com 1,5 mm de largura por 4 mm de altura, para poderem ser avaliadas quanto à penetração do corante com um aparato especialmente desenvolvido. A imagem do corpo de prova cortado foi ampliada com uma lupa óptica monocular para então ser capturada por uma câmera digital após passar por um filtro vermelho (permitindo somente a passagem da fluorescência da rodamina 6G) e então ser armazenada em um computador. A análise das imagens consistiu em um primeiro momento obter o perfil de fluorescência e então quantificar a intensidade desta fluorescência.

A resina composta híbrida Z100 (3M ESPE) obteve os menores valores de difusão quando comparada às outras. A lâmpada halógena determinou uma difusão significativamente menor nos corpos de prova do que os LEDs independente da resina composta utilizada. Houve uma tendência diminuir a difusão quando o tempo de imersão foi aumentado de 24 para 48 horas assim como o aumento do tempo de fotopolimerização de 40 segundos para 60 segundos.

Baseada nos resultados, a autora concluiu que a difusão do corante dentro da amostra de resina composta é influenciada pelo tipo de resina e pelo tipo do aparelho fotopolimerizador e que o coeficiente de penetração é inversamente proporcional ao tempo de polimerização e que a imersão por 24 horas no corante é o tempo suficiente para embebição.

Como será visto na metodologia do experimento, a principal diferença entre o trabalho de Andrade<sup>4</sup> e o desenvolvido nessa dissertação é que, além dos LEDs utilizados, o fator temperatura de cura foi inserido na metodologia como uma variável.

Um outro estudo realizado empregando a mesma metodologia desenvolvida no Instituto de Física de São Carlos/USP foi desenvolvido por Rastelli<sup>94</sup> em 2004. Neste experimento a capacidade de polimerização da resina composta Z250 (3M ESPE) quando fotoativada na técnica transdental pela luz halógena Curing Light 2500 (3M ESPE; 675 mW/cm<sup>2</sup>) e um dispositivo LED desenvolvido pela MM Optics (São Carlos, SP; 270 mW/cm<sup>2</sup>) foi avaliada utilizando o teste de microdureza e a espectroscopia de fluorescência. A espessura de facetas dentais foram 0 mm, 1 mm, 2 mm e 3 mm), o tempo de exposição foi de 40 e 60 segundos. As amostras com 4 mm de diâmetro com 2 mm de espessura foram armazenadas em ambiente seco por 24 horas e 30 dias, em água destilada por 30 dias, em saliva artificial por 30 dias, em ácido acético por 30 dias e no corante fluorescente rodamina 6G por 24 horas. A dureza Vickers foi avaliada na base e no topo do corpo de prova. Baseando-se nos resultados, a autora concluiu que o aparelho halógeno foi o que melhor polimerizou na técnica transdental exceto quando os parâmetros de operação dos aparelhos foram iguais. E o meio de armazenamento que mais degradou a resina composta foi a água destilada. Quanto ao teste de difusão do corante, segundo Rastelli<sup>94</sup> esse demonstrou-se eficiente na avaliação de profundidade de polimerização e foi diretamente influenciado pelos fatores avaliados: fonte de luz, tempo de exposição, superfície da resina composta e espessura das facetas de estrutura dental.

No ano de 1997, Zandoná et al.<sup>129</sup>, avaliaram o efeito da imersão de vários materiais restauradores entre eles a resina composta em dois corantes (Pirometano 556 e fluoresceína de sódio). Além da avaliação da alteração da cor (CIELAB), os valores de fluorescência também foram mensurados utilizando-se um laser de argônio para excitação (520 nm), uma câmera CCD para captura das imagens e um programa computacional específico que permite avaliar a escala de cinza da imagem. Os resultados demonstraram que os pequenos tempos de imersão nos corantes (30 a 60 segundos) e a concentração molar empregada não foram suficientes para afetarem a coloração das resinas compostas comparadas à imersão em água. Quando a fluorescência foi avaliada, o pirometano não demonstrou diferença em relação ao controle. Já a fluoresceína apresentou um maior valor de fluorescência, mesmo após imersão em água por 48 horas.

### **3 Proposição**

A proposta desta dissertação é quantificar a penetração do corante fluorescente rodamina 6G em uma resina composta fotopolimerizada em temperaturas de cura de 0°C, 25°C, 50°C, 75°C e 100°C, por dois aparelhos LEDs (Bright LEC e LEC 1000, MM Optics) e um aparelho halógeno (Gnatus Optilight Digital, Gnatus), com tempos de ativação de 40 e 60 segundos. Afim de testar a hipótese de que esses fatores influenciam a penetração desse corante na resina composta.

## 4 Material e método

Nesse experimento, uma resina composta foi fotopolimerizada em cinco variadas temperaturas de cura, por 3 diferentes aparelhos fotopolimerizadores, com dois tempos de ativação. A efetividade de polimerização foi comparada utilizando a espectroscopia de fluorescência para quantificar a penetração de um corante orgânico na massa da resina composta. Para cada uma das 30 situações diferentes propostas foram realizadas 5 repetições totalizando 150 corpos de prova. No Quadro 2 encontra-se a divisão de todos os grupos utilizados neste experimento.

### 4.1 Aparelhos fotopolimerizadores

Nesse estudo foram empregados 3 equipamentos fotopolimerizadores, sendo um aparelho halógeno denominado de Optilight Digital, produzido pela Gnatus (Ribeirão Preto, Brasil) e referido aqui nesse experimento como halógeno (Figura 1), um aparelho LED protótipo denominado LEC 1000 (Figura 4) desenvolvido pela MM Optics e referido como LED 1 e um aparelho LED também desenvolvido pela MM Optics (São Carlos, Brasil), denominado Bright LEC (Figura 2) e referido como LED 2. As potências desses equipamentos foram aferidas por um medidor de potência específico (Power Meter / Field Master, Coherent, Palo Alto, CA, USA)(Figuras 6 e 7) e se encontram no Quadro 1 junto às principais características desses aparelhos. O espectro de emissão foi medido utilizando-se um espectrofotômetro USB 2000 (Ocean Optics, Inc., Dunedin, FL) e se encontra no Gráfico 11.

A alteração de temperatura provocada pelos aparelhos durante a fotoativação por 60 segundos foi mensurada por um termistor ligado a um computador e se encontram no Gráfico 12.

Ambos os LEDs empregados nesse experimento usufruem da nova tecnologia de montagem diodos em que vários são colocados em um mesmo substrato e somente um emissor é utilizado, dispensando a necessidade de agrupar vários diodos lado a lado como nos primeiros aparelhos. O LED 2 foi utilizado nesse estudo com a ponta transmissora de luz em acrílico número 2 que possui uma forma côncava e oval (Figura 3). Portanto no Quadro 1 pode-se verificar que não se encontra o valor do diâmetro dessa ponta. O aparelho LED 1 possui instalado em sua ponta o diodo emissor de luz dispensando a utilização de uma ponta transmissora de luz (Figura 5). O aparelho halógeno utiliza uma ponta de fibra óptica.



FIGURA 1 - Aparelho halógeno (Optilight Digital, Gnatus, Ribeirão Preto, SP).



FIGURA 2 - Aparelho fotopolimerizador LED 2 (MM Optics, São Carlos, SP).



FIGURA 3 - Ponta transmissora número 2 do aparelho LED 2.



FIGURA 4 - Aparelho protótipo LED 1 (MM Optics, São Carlos, SP).



FIGURA 5 - Diodo localizado na ponta do aparelho LED 1.



FIGURA 6 - Potenciômetro utilizado para aferir a potência dos aparelhos  
(Power Meter – Field Master, Coherent, Palo Alto, CA, USA).



FIGURA 7 - Aparelho halógeno posicionado na ponta aferidora.

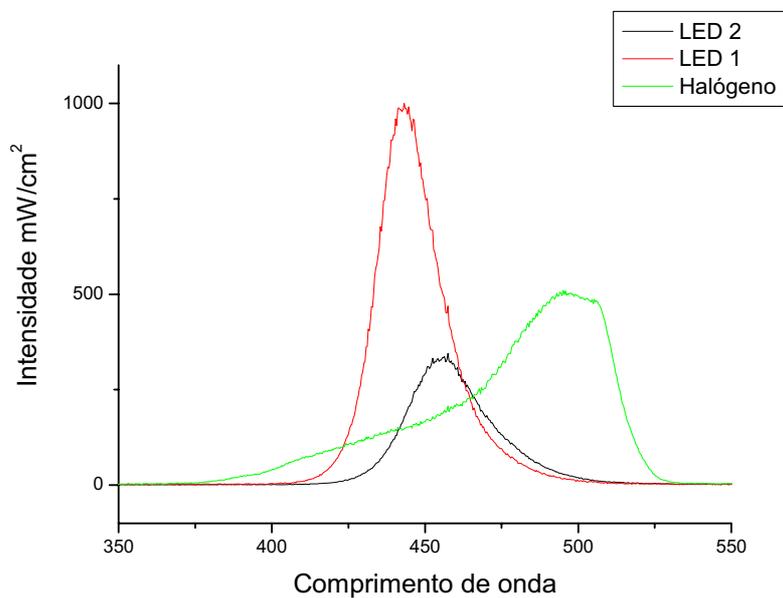


GRÁFICO 11 - Espectro de emissão dos aparelhos utilizados.

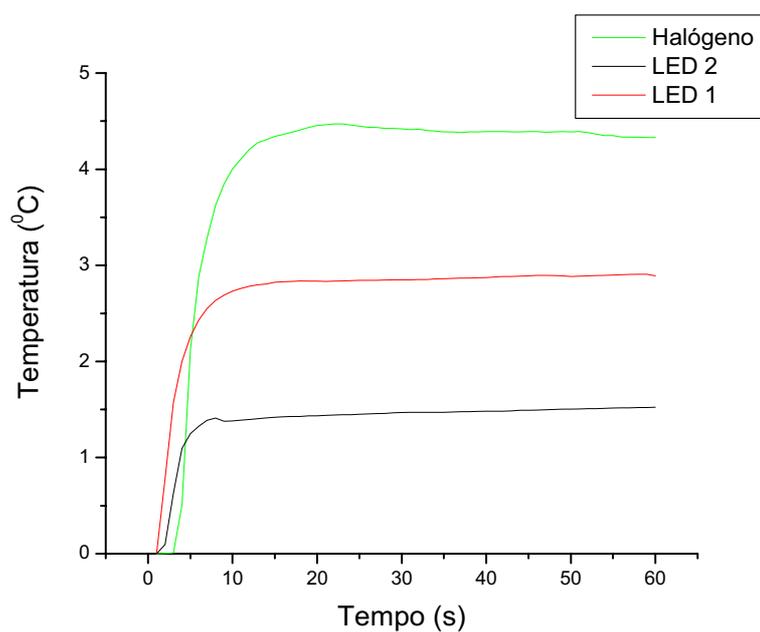


GRÁFICO 12 – Alteração de temperatura provocada pelos aparelhos fotopolimerizadores durante 60 segundos de fotoativação.

Quadro 1 - Características dos aparelhos fotopolimerizadores utilizados

Aparelho	Potência (mW)	Diâmetro ponta (cm)	Área da ponta (cm <sup>2</sup> )	Intensidade (mW/cm <sup>2</sup> )	Fluência 40/60s (J/ cm <sup>2</sup> )
(Halógeno) Optilight Digital	400	1,0	0,785	510	20,3 - 30,5
LED 1 (LEC 1000)	500	0,8	0,5	1000	40,0 - 60,0
LED 2 (Bright LEC)	345	-----	1,0	345	13,8 - 20,7

#### 4.2 Resina composta utilizada

A resina composta utilizada nesse estudo foi a Filtek Z250 na cor A3 e lote 4GM fabricada pela 3M ESPE (St. Paul, MN) (Figura 8). Segundo o fabricante, este material restaurador universal possui 4 monômeros: Bis-GMA (Bisfenol A diglicidil éter dimetacrilato), TEGDMA (Trietileno glicol dimetacrilato), UDMA (Uretano dimetacrilato) e Bis-EMA (Bisfenol A polietileno diéter dimetacrilato).

A carga corresponde a 60 % do volume do material e é composta por partículas de zircônia/sílica, com tamanho variando entre 0,01 e 3,5  $\mu\text{m}$ . O tamanho médio é de 0,6  $\mu\text{m}$ . A porcentagem de carga em peso é de 82 %, segundo o fabricante<sup>29</sup>. Entretanto alguns estudos

demonstraram que essa quantidade pode ser um pouco menor. Sabbagh et al.<sup>96</sup> (2004) mensuraram 77,5 a 77,7 % de carga em peso e Alvarez-Gayosso et al.<sup>3</sup> (2004) 79,0 %.



FIGURA 8 - Resina composta Filtek Z250 na cor A3 (3M ESPE, St. Paul, MN).

#### 4.3 Temperaturas de cura avaliadas

Foram selecionadas cinco diferentes temperaturas de cura para a confecção dos corpos de prova. Os valores em graus Celsius foram:

- 0°C
- 25°C
- 50°C
- 75°C
- 100°C

A metodologia utilizada para atender à proposição da pesquisa segue no tópico 4.4.

#### 4.4 Confecção dos corpos de prova

Uma matriz metálica de alumínio foi desenvolvida e manufaturada na oficina mecânica do IFSC/USP (Figuras 9, 10 e 11) atendendo aos requerimentos da metodologia proposta. Como no trabalho de Andrade<sup>4</sup> (2004) os corpos de prova produzidos eram cilíndricos com 4 mm de diâmetro por 4 mm de espessura. Para isso foi

empregado um pino e um espaçador para serem inseridos no orifício circular localizado na porção central da matriz. Além do orifício para a inserção da resina composta, foi criado um outro em uma posição mais lateral para que um termômetro digital (modelo MV-363, Minipa, São Paulo, SP)(Figura13) pudesse ser inserido para permitir o monitoramento da temperatura da matriz. Esse termômetro possui uma resolução de 0,1°C.

Como demonstrado na Figura 11, a resina composta foi fotopolimerizada em todas as situações interpondo uma tira de poliéster e uma lâmina de vidro com a ponta do aparelho. Mesmo a matriz possuindo diversos orifícios como podemos ver nas Figuras 11 e 15, apenas uma amostra foi confeccionada por vez para não haver o risco de um escape de luz do aparelho em direção a outras amostras, caso optasse por inserir mais amostras simultaneamente.

Após a estabilização da temperatura da matriz, que apresentou uma tolerância de +/- 0,5 °C em relação à temperatura de cura utilizada, a resina composta foi inserida com uma espátula para resina composta (PFI 8AL, Cosmedent, Chicago, IL), e um tempo de 1 minuto foi aguardado após o recobrimento com a tira de poliéster e a lâmina de vidro, para haver um equilíbrio de temperatura entre a matriz metálica e a resina composta. Durante todo o experimento a lâmina utilizada foi a mesma e a cada polimerização ela era limpada com álcool e secada com gaze. Já a tira de poliéster foi constantemente trocada.

Três situações podem ser distinguidas em relação aos valores utilizados como temperatura de cura: a primeira delas seria o resfriamento dessa matriz a 0°C, outra seria a temperatura de 25°C que foi considerada como temperatura ambiente e a última seria o aquecimento a 50, 75 e 100°C.

Para que a temperatura da matriz fosse diminuída até 0°C, foi desenvolvido um sistema de resfriamento utilizando um motor de freezer (7,58 Kw, 60 Hz, 220 V, Embraco, Jonville, SC)(Figura 12). Uma

serpentina foi elaborada de acordo com as dimensões da matriz e de tal maneira que permitisse a inserção e fotopolimerização da resina composta (Figuras 12 e 13).



FIGURA 9 - Matriz de alumínio com pino e um espaçador de 4 mm de espessura.



FIGURA 10 - Matriz com o pino e o espaçador posicionado na região inferior.

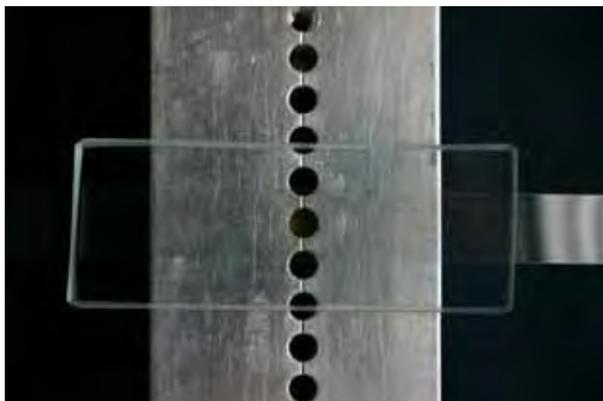


FIGURA 11 - Tira de poliéster e lâmina de vidro utilizadas entre a resina composta e a ponta do aparelho durante a fotopolimerização.



FIGURA 12 - Sistema de refrigeração utilizado para resfriamento da matriz até 0 °C.



FIGURA 13 - Matriz com o termômetro posicionado na serpentina.

Para a confecção dos corpos de prova a 25°C, considerou-se a temperatura ambiente como referência, controlada com ar-condicionado e sempre aferida pelo termômetro. Todo o processo de fabricação das amostras foi realizado no interior de uma caixa térmica para que a interferência externa momentânea na temperatura tais, como respiração e/ou movimento, pudesse ser inibida (Figura 14), o que também foi empregado em todas as outras avaliações de temperatura de cura, mesmo a 0°C.



FIGURA 14 - Caixa térmica utilizada para confecção das amostras em todas as temperaturas de cura propostas.

Para o aquecimento da matriz às temperaturas de 50, 75 e 100°C, a matriz foi atravessada longitudinalmente por duas resistências (Figura 15) que foram conectadas a um regulador de tensão (Tipo ATV 215-M n° 2511, STP, São Paulo, SP)(Figura 16). Ajustando a voltagem do regulador de tensão, a temperatura da matriz pode ser elevada e controlada com base nas medições do termômetro inserido na superfície.



FIGURA 15 - Matriz de alumínio atravessada por duas resistências.

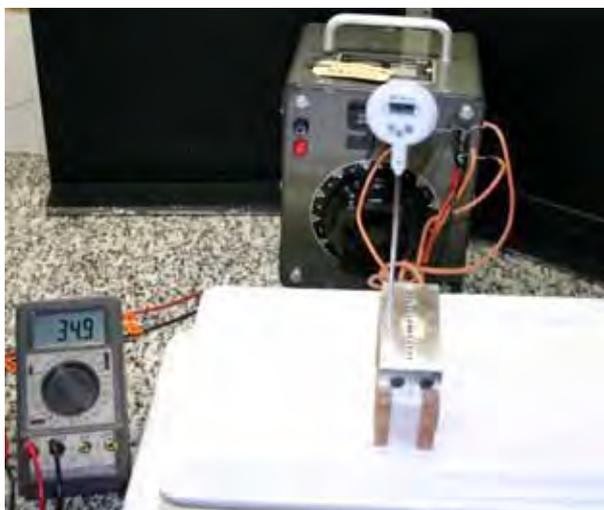


FIGURA 16 - Matriz ligada através das resistências a um regulador de tensão.

Imediatamente após a confecção do corpo de prova, esse foi imediatamente inserido em tubos de Eppendorf devidamente demarcados e contendo o corante rodamina 6G em etilenoglicol a 0,1 % (Figura 17). Após 24 horas o corpo de prova foi removido e lavado abundantemente em água corrente por 1 minuto e secado por mais 1 minuto.

O corante rodamina 6G possui um peso molecular de 479,01 e sua fórmula é  $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ . A representação da sua estrutura molecular se encontra na Figura 18. Esse corante foi escolhido para ser

utilizado nesse estudo, pois apresenta uma característica que foi bastante explorada aqui que é a fluorescência.

De acordo com Guilbault<sup>35</sup> (1973) e Bassani<sup>12</sup> (1989), para entendermos o fenômeno da fluorescência, primeiro precisamos saber que a luz é uma forma de radiação eletromagnética e a sua forma de propagação é considerada uma onda. Toda luz possui um comprimento de onda ( $\lambda$ ) e uma frequência ( $f$ ) que estão correlacionadas na equação  $f = C / \lambda$  onde  $C$  é a velocidade constante da luz que é  $3 \times 10^{10}$  cm/s. Quando uma luz atinge a matéria, duas coisas podem acontecer: ela pode passar através ou pode ser absorvida, inteiramente ou em parte. Neste último caso, energia é transferida para a molécula através de um processo de absorção. Esta absorção de luz ocorre em unidades denominadas quantum e a relação quantum-energia pode ser expressa através da equação  $E = h.f = f.C / \lambda$  onde  $E$  é a energia e  $h$  é a constante de Planck ( $6,62 \times 10^{-27}$  erg/s). Nessa equação podemos notar que a energia é inversamente proporcional ao comprimento de onda ( $\lambda$ ). Um quantum de luz, quando atinge uma molécula, é absorvido em  $10^{-15}$  segundos e leva o elétron a uma transição para um estado energético mais elevado. Durante o tempo gasto pela molécula no estado excitado ( $10^{-4}$  segundos), alguma energia em excesso do nível de energia vibracional mais baixo é rapidamente dissipado. Se toda a energia não for dissipada por colisões com outras moléculas, o elétron retorna ao estado eletrônico normal com emissão de energia luminosa.

Devido à perda de energia no curto período anterior à emissão, o comprimento de onda da luz emitida passará a ter um maior comprimento de onda do que a luz absorvida, o que caracteriza a fluorescência, pois a energia ( $E$ ) é inversamente proporcional ao comprimento de onda ( $\lambda$ ).

Então, captando imagens que representem apenas a fluorescência do corante, poderemos quantificar a penetração que

ocorreu no corpo de prova o que será demonstrado no tópico 4.5 e seus sub-tópicos.



FIGURA 17 - Tubos de Eppendorf preenchidos com rodamina 6G em etilienoglicol a 0,1% prontos para receberem os corpos de prova.

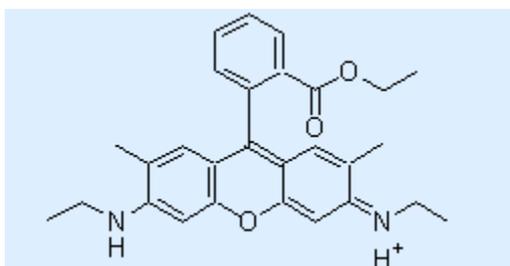


FIGURA 18 - Representação da estrutura molecular da rodamina 6G (modificado de [www.acros.com](http://www.acros.com)).

Após as amostras estarem secas (Figuras 19), elas foram preparadas para serem cortadas longitudinalmente em uma máquina de corte Isomet 1000 (Figura 20 e 21) girando a 300 rpm e com um disco diamantado de 0,3 mm de espessura de tal maneira que uma fatia central de 1,5 mm de espessura fosse removida da amostra expondo a região interna (Figuras 22 e 23).

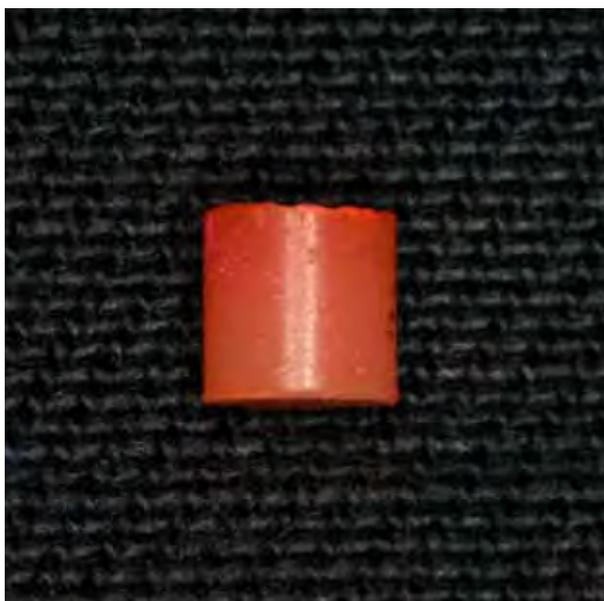


FIGURA 19 - Corpo de prova lavado e seco após imersão no corante.

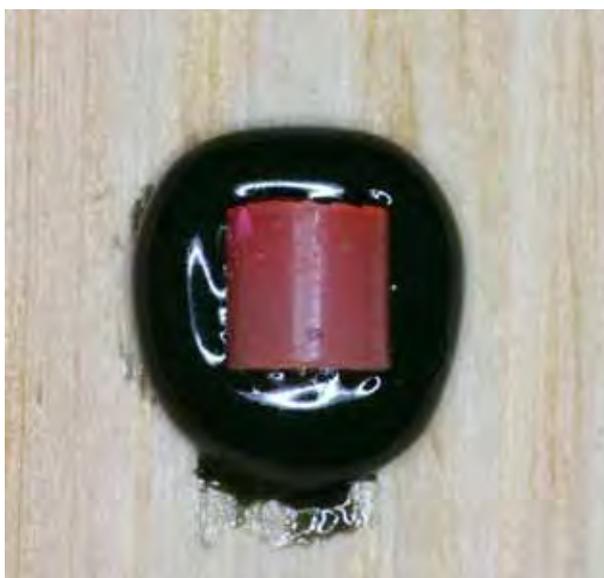


FIGURA 20 - Corpo de prova estabilizado com godiva de baixa fusão.



FIGURA 21 - Disco diamantado realizando o corte do corpo de prova.



FIGURA 22 - Fatia de 1,5 mm cortada longitudinalmente no corpo de prova.



Figura 23 - Superfície interna do corpo de prova pronta para ser avaliada.

#### 4.5 Obtenção das imagens dos corpos de prova

Após as amostras serem cortadas, imagens digitais da superfície interna do corpo de prova foram obtidas para que fosse possível mensurar a penetração de rodamina 6G através da utilização de um programa específico (MatLab, MathWorks, Natick, MA).

Uma imagem é gerada computacionalmente a partir de um conjunto de dados capturados por um equipamento específico, como uma câmera ou um tomógrafo. O computador, a partir desses dados, converte uma medida para a forma de um pixel. O conjunto de píxeis formará a imagem medida pelo equipamento.

Um pixel pode ser definido como a menor unidade computacional de uma imagem. Ele carrega a informação necessária para a formação de uma imagem, pois corresponde a uma cor integrante dela.

Matematicamente, uma imagem pode ser representada por uma matriz  $m \times n$ , onde  $m$  e  $n$  são os números de píxeis na horizontal e na vertical respectivamente. Cada um dos píxeis de uma imagem possui sua posição definida por coordenadas verticais e horizontais.

Quanto ao padrão de imagens dois merecem destaque. A primeira é o padrão RGB em que uma imagem qualquer pode ser decomposta em componentes das cores primárias vermelha, verde e azul (em inglês, *Red*, *Green* e *Blue*). A cor de um pixel será obtida pela combinação desses três componentes e cada componente pode ter 256 variações de tonalidades.

O outro padrão de imagens é o formato “em escala de cinza” (do inglês, *gray scale*) em que o valor de cada pixel pode variar entre 0 e 1. A cor do pixel atribuída ao valor 0 é o preto e ao valor 1 é o branco. Todos os outros valores entre 0 e 1 estão distribuídos numa escala de intensidades de cinza.

É por isso que se diz que uma imagem nesse formato está num padrão de intensidades, uma vez que a maior intensidade de emissão possuirá valor unitário. A análise dos resultados desse trabalho serão feitas nesse formato de imagem.

Portanto, cada pixel pode ter um valor diferente nas repetições da mesma imagem devido ao comportamento dos fótons, que não apresentam uma reflexão perpendicular e sim um caminho de emissão divergente.

As imagens formadas nesse trabalho correspondem à emissão de fluorescência emitida pela rodamina 6G e que passaram por filtro específico utilizado dentro da lupa. Este filtro teve a função de permitir que somente a fluorescência fosse capturada, barrando a luz proveniente de outras fontes, como o ambiente externo. O espectro de absorção de luz da rodamina 6G se encontra no Gráfico 13 e o espectro de emissão de luz decorrente da fluorescência quando uma luz incidente com 480 nm de pico foi utilizada se encontra no Gráfico 14.

Após os corpos de prova serem cortados de maneira que ficassem com um fatia de 1,5 mm e uma superfície plana, eles foram levados a um aparato desenvolvido especialmente para este trabalho (Figura 24). Esse aparato consiste em uma lupa (Lupa óptica monocular

MM-L1 30x, M&M Optics, São Carlos) e um iluminador com 4 LEDs azuis (Figura 25) de potência regulável acoplados a uma câmera de vídeo digital CCD (charged-coupled device) modelo GC-405 N-G, LG-Honeywell (Figura 26). Essa câmera foi conectada a um computador (Figura 27) e através do programa Matrox PC-VCR (Québec, Canada) as imagens foram armazenadas em disco rígido. A transmitância do filtro utilizado no interior da lupa óptica monocular se encontra no Gráfico 15.

A captura das imagens da superfície interna dos corpos de prova foram feitas em à noite e em um recinto escuro, para não haver interferência de outras fontes de luz, e com uma intensidade fixa dos LEDs azuis, para que a intensidade de luz que atingisse a superfície do corpo de prova fosse a mesma em todas as amostras. A intensidade foi regulada através de uma fonte de tensão regulável (Tipo ATV 215-M n° 2511, STP, São Paulo, SP) conectada aos LEDs do iluminador.



FIGURA 24 - Aparato utilizado para captação das imagens.



FIGURA 25 - Lupa óptica monocular posicionada sobre um iluminador de LEDS azuis.



FIGURA 26 - Câmera de vídeo digital CCD (charged-coupled device) modelo GC-405 N-G LG-Honeywell, posicionada sobre a lupa óptica monocular.



FIGURA 27 - Câmera de vídeo acoplada a um computador para armazenamento das imagens

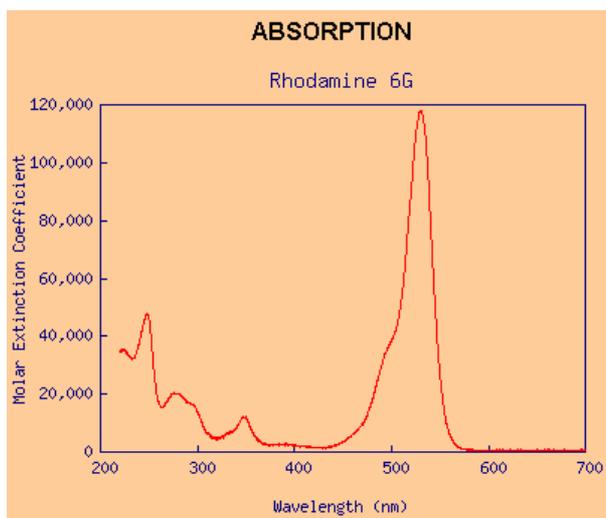


GRÁFICO 13 - Espectro de absorção de luz da rodamina 6G.

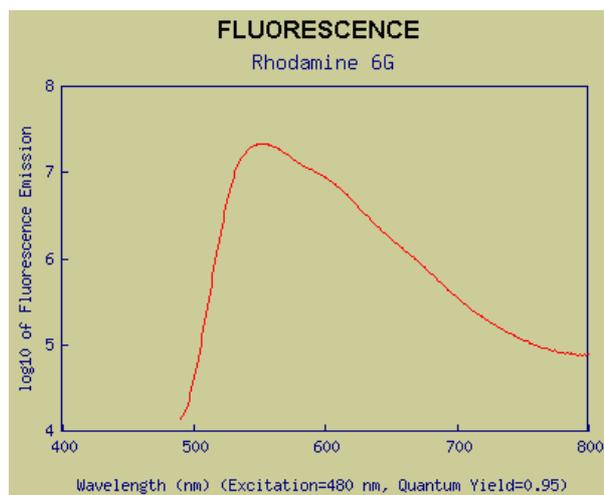


GRÁFICO 14 - Espectro da fluorescência da rodamina 6G com uma excitação de 480 nm.

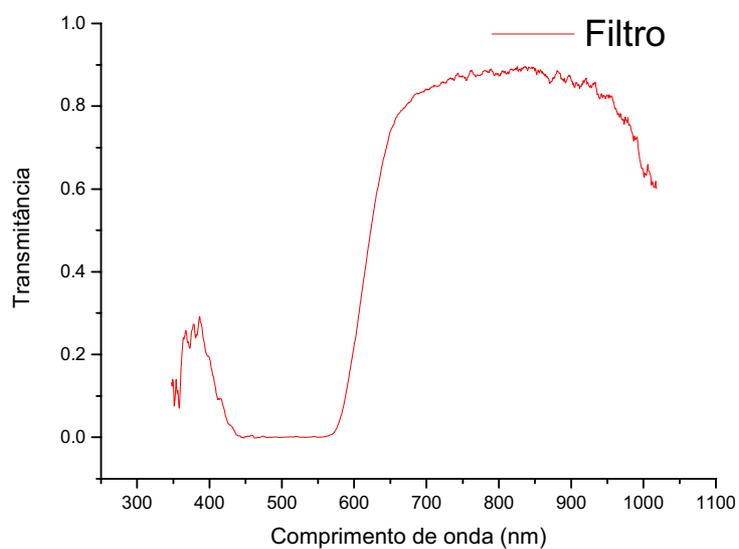


GRÁFICO 15 - Transmitância do filtro utilizado em função do comprimento de onda.

#### 4.5.1 Obtenção das imagens médias

Com a finalidade de atenuar um ruído óptico causado pela não-uniformidade da emissão da luz, foram capturadas 16 imagens da mesma amostra para que pudéssemos obter apenas uma imagem média. Dessa maneira o ruído óptico pôde ser minimizado.

O ruído óptico surge devido à detecção da câmera de fótons da fluorescência aleatórios que mostram que uma região fluoresceu, quando na verdade ela não fluoresceu. Eventualmente as bordas das amostras são as regiões mais afetadas.

Para a obtenção da imagem média todas as repetições foram convertidas em escala de cinza a partir de uma rotina de processamento criada no programa Matlab (apêndice B). Nesta escala de cinza cada pixel passa a ter uma atribuição de valor entre 0 e 1, aonde o valor 0 é atribuído às regiões de ausência de luz e é representado pelo preto. O 1 é o branco e representa a máxima intensidade emitida. Qualquer valor situado entre eles (exemplo: 0,3) é representado como uma variação de cinza.

Como as repetições das imagens foram feitas em seqüência e em uma superfície estática, um mesmo pixel em imagens repetidas de uma mesma amostra vai apresentar um valor de intensidade diferente, decorrente apenas da variação do trajeto do fóton emitido pelo mesmo local da amostra. Então, para obtermos a imagem média, primeiramente obtem-se o valor de intensidade entre 0 e 1 de cada pixel, nas dezesseis repetições. Uma média simples é realizada já pela própria rotina de trabalho e cada pixel passa a ter um valor, permitindo que a imagem média seja formada.

Uns exemplos de imagens sem tratamento (Figuras 28 e 30), com tratamento (Figuras 29 e 31) podem ser verificadas abaixo. Nos exemplos em questão, nós temos a amostra H 40 5 25, que quer dizer que foi fotopolimerizada com o aparelho halógeno, por 40 segundos

sendo a quinta repetição, a uma temperatura de cura 25°C. O outro exemplo (L 40 3 75) se refere à amostra fotopolimerizada pelo aparelho LED 1 por 40 segundos, sendo a terceira repetição a uma temperatura de cura de 75°C.

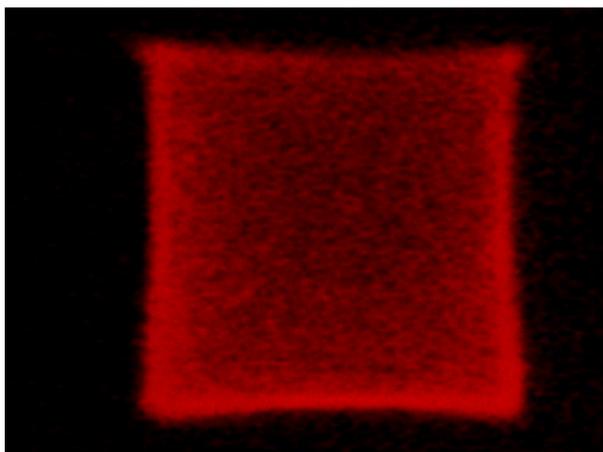


FIGURA 28 - Imagem não tratada referente à repetição número 6 da imagem da amostra H 40 5 25.

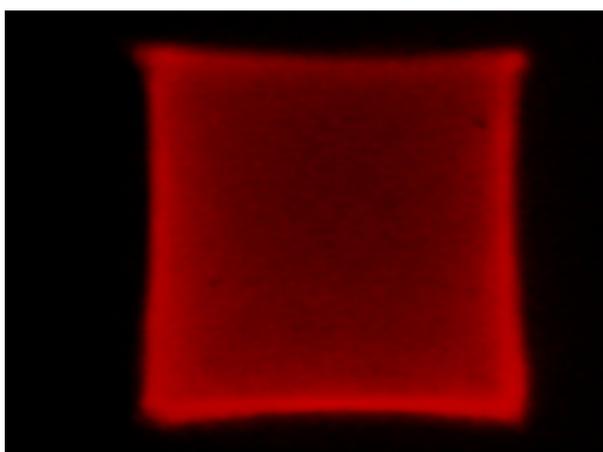


FIGURA 29 - Imagem média da amostra H 40 5 25.

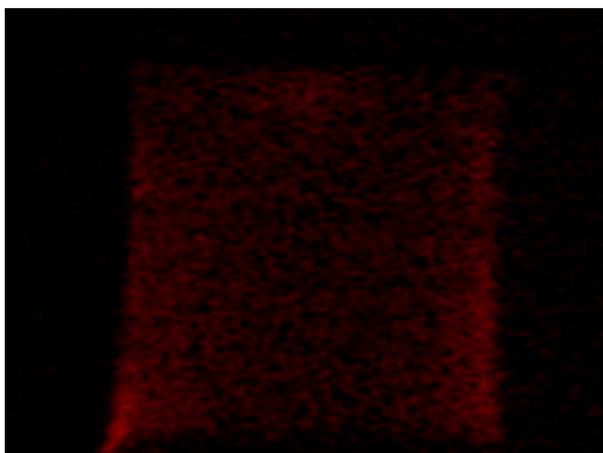


FIGURA 30 - Imagem não tratada referente à repetição número 7 da imagem da amostra L 40 3 75.

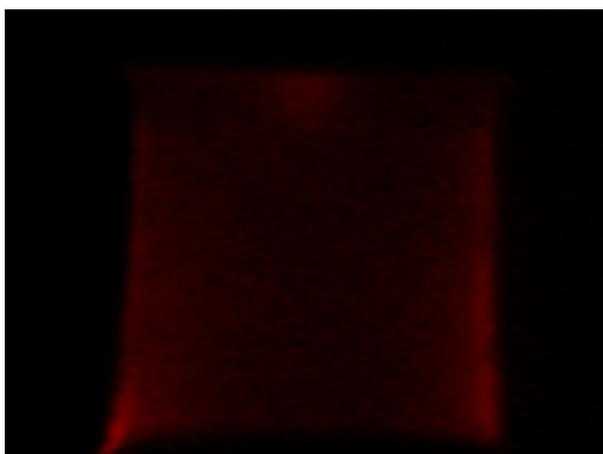


FIGURA 31 - Imagem média da amostra L 40 3 75.

Para verificar uma possível fluorescência da resina composta, uma imagem de um corpo de prova sem imersão no corante foi capturada e avaliada utilizando o programa MatLab e, como demonstrado na Figura 32, não houve detecção de fluorescência, portanto toda imagem capturada corresponde apenas ao corante.



FIGURA 32 - Imagem de uma amostra sem imersão no corante.

#### 4.5.2 Análise da penetração da rodamina 6G através das imagens médias

Para determinação da penetração do corante no corpo de prova foi criada uma outra rotina no programa MatLab que mensurou (apêndice B), através da escala de cinza, a quantidade total de píxeis que formaram a imagem média e por convenção foi chamada de área total da imagem (Figura 35). Dentro dessa área foi então mensurada a área fluorescente, ou seja, a quantidade de píxeis que correspondiam a uma região de penetração do corante. Para diferenciar um pixel que correspondia a uma área fluorescente de outro que não, foi estimado um limite mínimo (*threshold*) para a intensidade do pixel. Esse valor limite é o valor médio entre a transição da área que fluoresceu da que não fluoresceu. Esse valor foi obtido a partir da intensidade média da região correspondente à borda da amostra que visualmente apresentava menos fluorescência. Essa borda foi delimitada também visualmente entre a região que apresentava, com certeza, fluorescência e a que não apresentava. O valor limite encontrado foi de 0,1. As imagens médias,

convertidas em escala de cinza, das amostras exemplificadas acima se encontram nas Figuras 33 e 34.

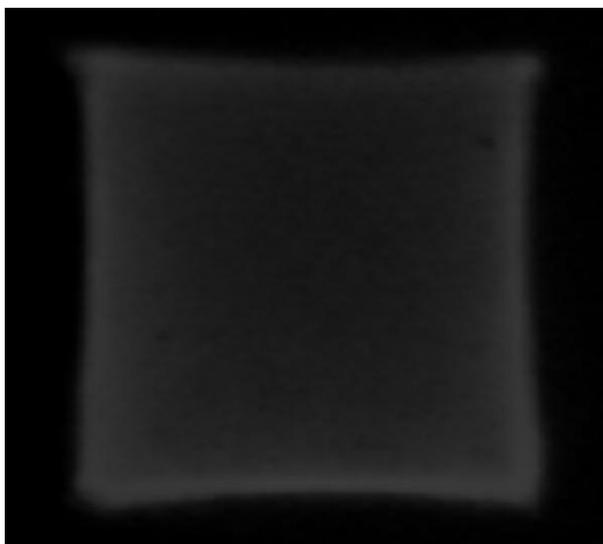


FIGURA 33 - Imagem média transformada em escala de cinza (H 40 5 25).



FIGURA 34 - Imagem média transformada em escala de cinza (L 40 3 75).

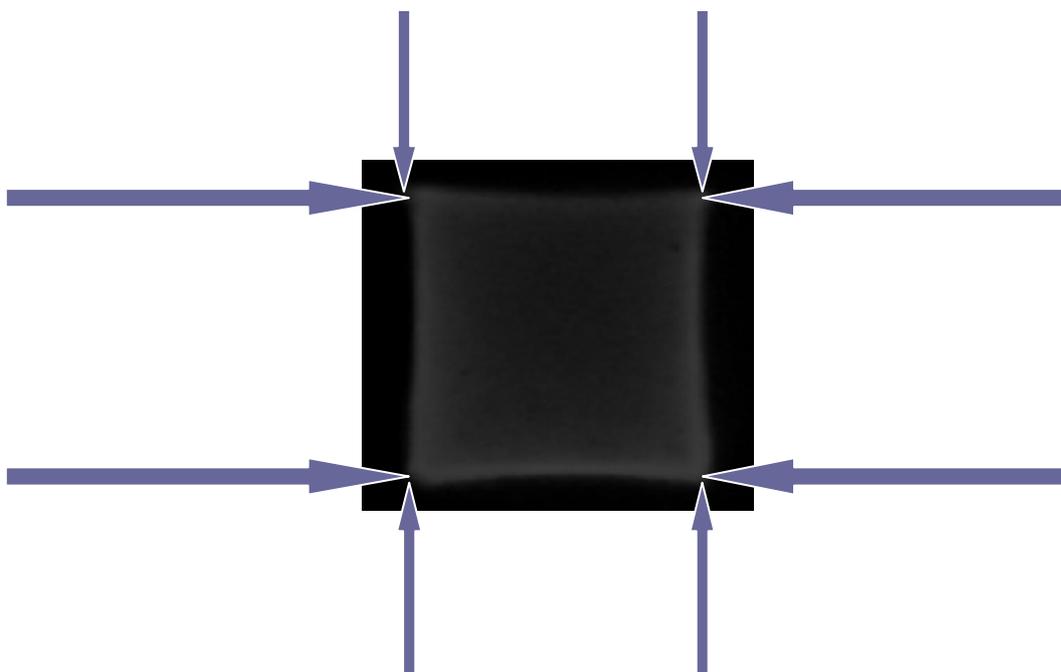


FIGURA 35 - Determinação do número total de píxeis dentro da área total da amostra.

Píxeis que apresentavam um valor de intensidade acima de 0,1 foram classificados como fluorescência da rodamina 6G e abaixo desse valor como área não penetrada.

Para obtenção dos resultados, foi calculada a porcentagem da área fluorescente a partir de regra de três, como no exemplo abaixo:

Área Total (%)	Número de píxeis (totais)
100	1000
X	500
Área fluorescente (%)	Número de píxeis (fluorescência)

Portanto a área fluorescente é:

$$X = 50\%$$

Ou seja, 50 % da área da amostra foi penetrada pela rodamina 6G.

Quadro 2 - Relação dos grupos de trabalho do experimento

Aparelhos	Tempo (s)	Tcura (°C)	Amostras
Halógeno	40	0	1, 2, 3, 4 e 5
		25	1, 2, 3, 4 e 5
		50	1, 2, 3, 4 e 5
		75	1, 2, 3, 4 e 5
		100	1, 2, 3, 4 e 5
	60	0	1, 2, 3, 4 e 5
		25	1, 2, 3, 4 e 5
		50	1, 2, 3, 4 e 5
		75	1, 2, 3, 4 e 5
		100	1, 2, 3, 4 e 5
LED 1	40	0	1, 2, 3, 4 e 5
		25	1, 2, 3, 4 e 5
		50	1, 2, 3, 4 e 5
		75	1, 2, 3, 4 e 5
		100	1, 2, 3, 4 e 5
	60	0	1, 2, 3, 4 e 5
		25	1, 2, 3, 4 e 5
		50	1, 2, 3, 4 e 5
		75	1, 2, 3, 4 e 5
		100	1, 2, 3, 4 e 5
LED 2	40	0	1, 2, 3, 4 e 5
		25	1, 2, 3, 4 e 5
		50	1, 2, 3, 4 e 5
		75	1, 2, 3, 4 e 5
		100	1, 2, 3, 4 e 5
	60	0	1, 2, 3, 4 e 5
		25	1, 2, 3, 4 e 5
		50	1, 2, 3, 4 e 5
		75	1, 2, 3, 4 e 5
		100	1, 2, 3, 4 e 5

#### 4.6 Metodologia estatística

Para avaliar a influência da alteração de temperatura de cura no processo de fotoativação de uma resina composta foi utilizado o procedimento estatístico da análise de variância. Esta análise foi complementada pelo teste de comparações múltiplas de Tukey, ambos ao nível de 5% de significância. Considerando que a análise de variância foi desmembrada em duas, utilizou-se a correção de Bonferroni no nível de significância o qual ficou igual a 2,5%.

A aplicabilidade da análise de variância depende que sejam satisfeitas algumas pressuposições. As principais são: a independência dos dados experimentais, atendida pela forma com que este trabalho foi realizado; a homogeneidade de variâncias, julgada pelo teste de Levene, e a normalidade dos resíduos, avaliada pelo teste de Shapiro-Wilk. Os resíduos são estimativas dos erros aleatórios experimentais, calculados pela diferença entre o valor da medida individual e a média do grupo ao qual ela pertence. Essas duas pressuposições podem ser válidas apenas aproximadamente.

## 5 Resultado

Nas tabelas A1 e A2 do apêndice A são dadas as porcentagens de penetração de um corante fluorescente em corpos-de-prova de uma resina composta, fotopolimerizados com os aparelhos halógeno, LED 1 e LED 2 em cinco temperaturas de cura (0, 25, 50, 75 e 100 °C), nos tempos de fotoativação de 40 segundos e 60 segundos, respectivamente. Na tabela 5 são apresentadas as médias e os desvios padrão dos 30 grupos experimentais formados.

O sumário da análise de variância para estudar os efeitos de aparelhos de fotopolimerização, temperaturas de cura, tempos de fotoativação e suas interações sobre a porcentagem de penetração do corante é dado na tabela A3 do apêndice A. Nessa tabela, são mostrados também os valores-p para avaliar a homogeneidade de variância e a normalidade dos resíduos. Essas condições são aceitáveis ( $p \geq 0,05$ ). Dos sete efeitos integrantes da análise variância, somente um não é significativo, acarretando grande complexidade na interpretação dos resultados.

Nos Gráficos 16 e 17 são mostradas as médias de porcentagem de penetração do corante fluorescente, de acordo com o aparelho de fotopolimerização, temperatura de cura e tempo de fotoativação. Nesses Gráficos estão representados intervalos de 95% de confiança para as médias populacionais, os quais permitem quantificar a diferença entre as médias.

Pela observação dos valores individuais, das médias e desvios padrão, não há qualquer dúvida de que as porcentagens de penetração do corante nas temperaturas de cura de 0°C e 25°C são significativamente maiores do que nas temperaturas de 50°C, 75°C e 100°C, Então, empregaram-se duas análises de variância: uma para as duas primeiras temperaturas de cura, cujo sumário é dado na tabela A4a

do apêndice A e outra para as três últimas temperaturas de cura, cujo sumário é dado na tabela A5a do mesmo apêndice. Essas análises foram complementadas por comparações múltiplas de médias pelo teste de Tukey. Saliente-se que as pressuposições de homogeneidade de variância e de normalidade dos resíduos podem ser consideradas válidas.

Tomando-se os resultados das duas temperaturas de cura menores (0 e 25 °C), pelo sumário da análise de variância (tabela A4a) são significativos os efeitos de *tempo* e *temperatura* ( $p < 0,05$ ), indicando que, em média, a porcentagem de penetração do corante é menor com 60 segundos de fotoativação e é também, em média, menor com a temperatura de 25°C. Não é significativo o efeito de *aparelhos*, mas o valor-p é somente um pouco maior do que o nível de significância 0,025. Por outro lado, os efeitos significativos de algumas interações mostram que existe dependência entre *aparelho* e *tempo* e entre *temperatura* e *tempo* na porcentagem de penetração do corante. Então, o teste de Tukey foi aplicado para a comparação de médias duas a duas e os valores-p são mostrados, respectivamente, nas tabelas A4b e A4c do apêndice A. Independentemente da temperatura de cura, o aparelho halógeno, quando se utiliza de 60 segundos de fotoativação, apresentou menor média de porcentagem de penetração do corante (cerca de 10% menor do que as outras). Independentemente do aparelho, com 60 segundos de fotoativação e temperatura de 25°C a média de penetração do corante foi cerca de 10% menor do que as médias de penetração dos outros grupos.

Tomando-se agora os resultados das três temperaturas de cura maiores (50, 75 e 100 °C), pela tabela A5a são altamente significativos os efeitos de *aparelho* e *tempo*, enquanto o efeito de *temperatura* não é significativo, mas com valor-p próximo de 0,05. A porcentagem de penetração do corante é menor com 60 segundos de fotoativação e tende a aumentar com a temperatura de 100°C. Novamente, melhores informações podem ser tiradas do estudo das

interações significativas. Independentemente do tempo de fotoativação, as porcentagens médias de penetração do corante são maiores com a temperatura de cura de 100°C, exceto em relação ao aparelho LED 1 na temperatura de 50°C. Este deu uma porcentagem intermediária, significativamente maior do que as porcentagens médias apresentadas pelo halógeno.

Nas temperaturas de 50°C e 100°C com 40 segundos de fotopolimerização surgiram algumas das maiores médias de porcentagens de penetração do corante, significativamente maiores que outras. Entretanto, a menor média foi referente à temperatura de 50°C e 60s de fotoativação, também não significativamente menor do que todas as outras.

Tabela 5 - Média e desvio padrão (DP) de porcentagem de penetração de um corante fluorescente de acordo com o aparelho de fotopolimerização, temperatura de cura e tempo de fotoativação

Aparelho	Tempo (s)	Estatística	Temperatura de cura (°C)				
			0	25	50	75	100
Halógeno	40	Média	90,62	87,43	15,63	17,04	16,50
		DP	5,03	4,98	8,78	5,86	4,71
	60	Média	87,77	69,26	11,39	14,89	12,04
		DP	5,50	8,19	4,32	9,56	5,57
LED 1	40	Média	88,01	86,58	35,84	13,84	29,17
		DP	5,07	4,30	9,47	6,39	9,90
	60	Média	90,99	81,54	18,35	22,96	16,60
		DP	3,38	4,97	10,21	10,29	10,08
LED 2	40	Média	88,64	88,19	33,39	26,18	39,47
		DP	4,34	4,58	8,97	8,57	8,90
	60	Média	89,79	83,36	8,87	19,26	31,13
		DP	3,62	5,91	3,55	5,50	7,32

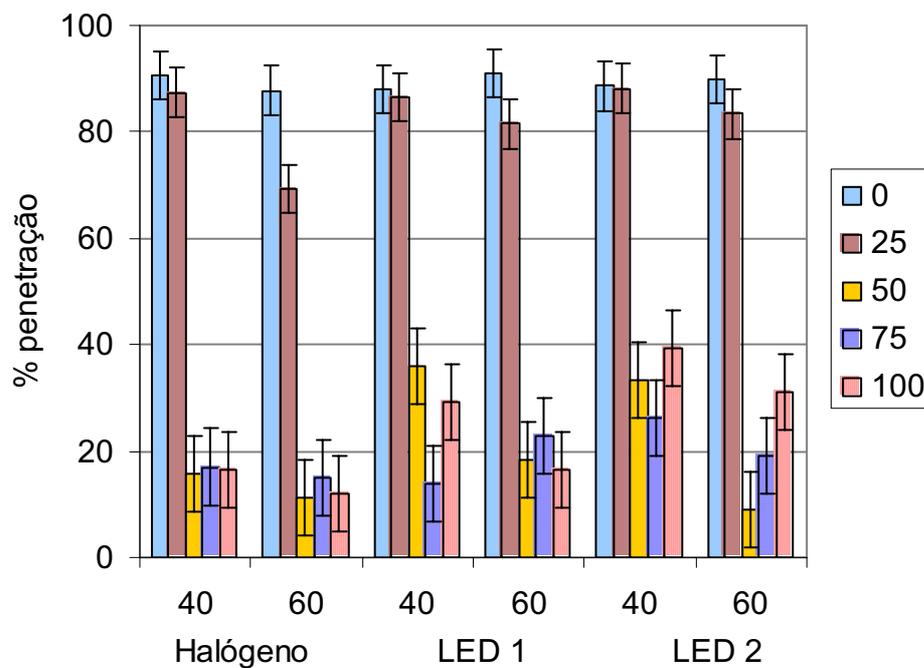


GRÁFICO 16 - Média de porcentagem de penetração de um corante fluorescente, de acordo com o aparelho de fotopolimerização, temperatura de cura (0, 25, 50, 75 e 100 °C) e tempo de fotoativação (40s e 60s). A barra vertical indica um intervalo de 95% de confiança para a média populacional.

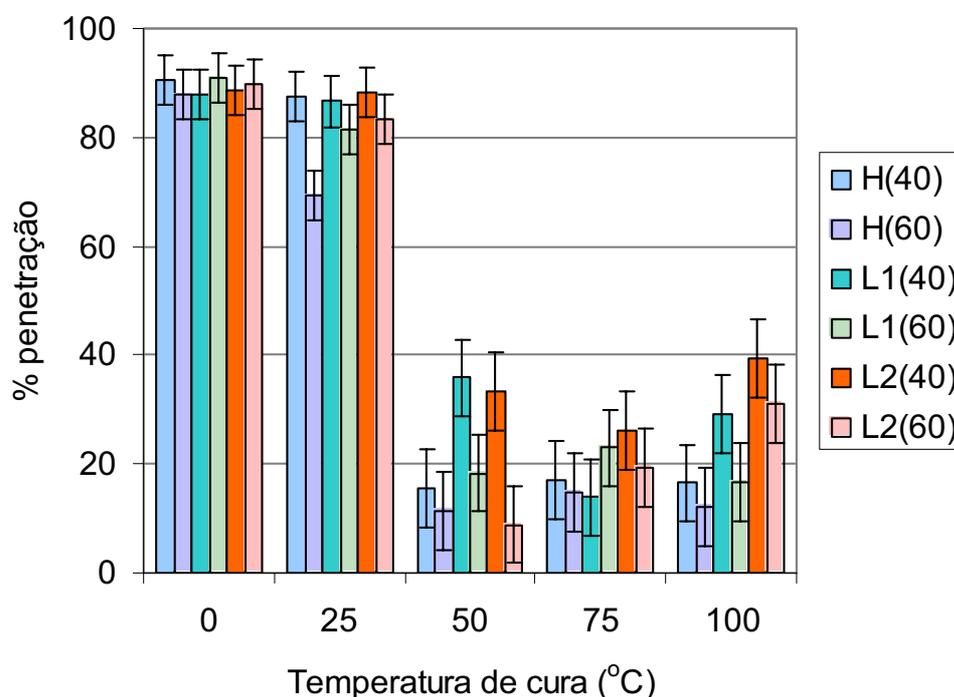


GRÁFICO 17 - Média de porcentagem de penetração de um corante fluorescente, de acordo com a temperatura de cura (0, 25, 50, 75 e 100 °C), o aparelho de fotopolimerização e o tempo de fotoativação (40s e 60s). A barra vertical indica um intervalo de 95% de confiança para a média populacional.

As imagens médias de todas as amostras podem ser encontradas nas Figuras compreendidas entre a 36 e 65. É importante observar que há regiões que aparentemente simulam fraturas das amostras, porém numa comparação visual com o corpo de prova correspondente, verifica-se que essa região escurecida da imagem refere-se a um local em que não ocorreu ou ocorreu uma penetração mínima do corante.

## Halógeno



FIGURA 36 - 40 segundos, 0°C, amostras 1, 2, 3, 4 e 5.

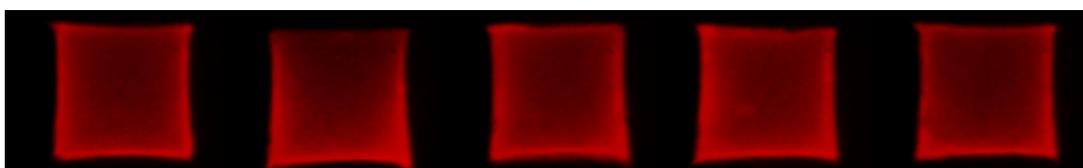


FIGURA 37 - 40 segundos, 25°C, amostras 1, 2, 3, 4 e 5.

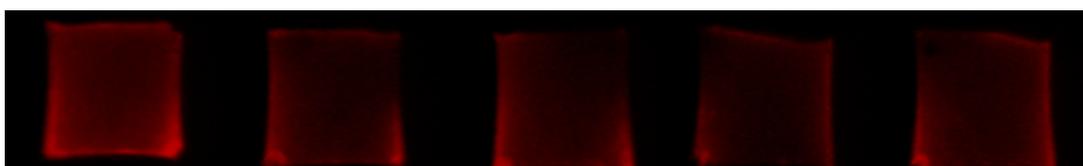


FIGURA 38 - 40 segundos, 50°C, amostras 1, 2, 3, 4 e 5.

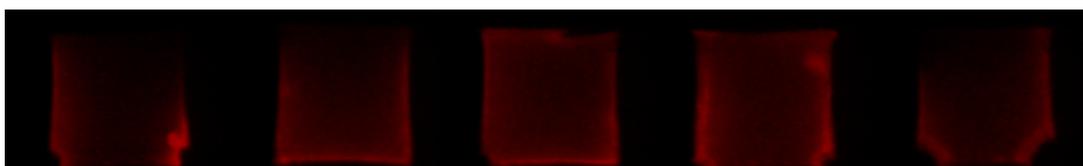


FIGURA 39 - 40 segundos, 75°C, amostras 1, 2, 3, 4 e 5.

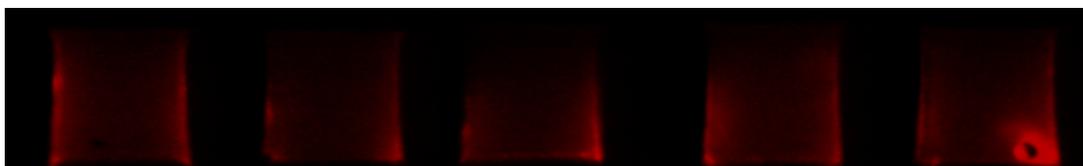


FIGURA 40 - 40 segundos, 100°C, amostras 1, 2, 3, 4 e 5.



FIGURA 41 - 60 segundos, 0°C, amostras 1, 2, 3, 4 e 5.

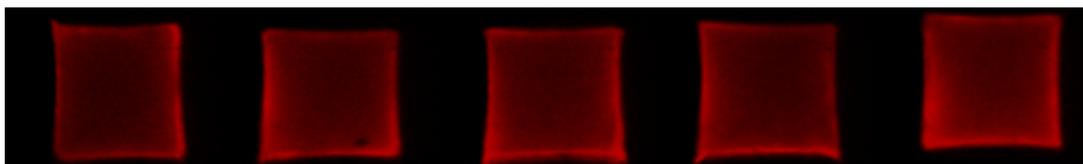


FIGURA 42 - 60 segundos, 25°C, amostras 1, 2, 3, 4 e 5.

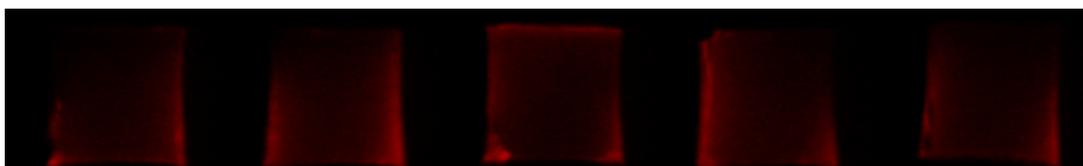


FIGURA 43 - 60 segundos, 50°C, amostras 1, 2, 3, 4 e 5.

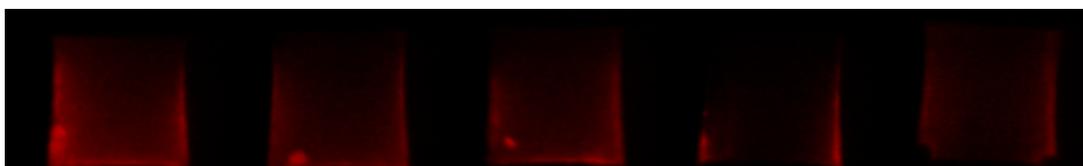


FIGURA 44 - 60 segundos, 75°C, amostras 1, 2, 3, 4 e 5.

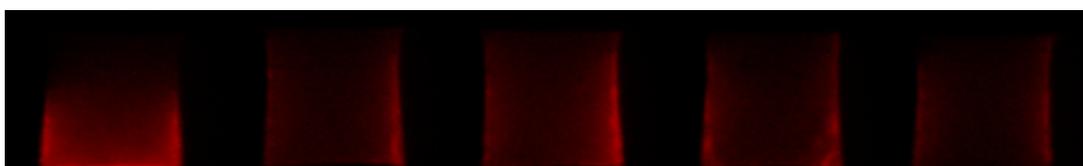


FIGURA 45 - 60 segundos, 100°C, amostras 1, 2, 3, 4 e 5.

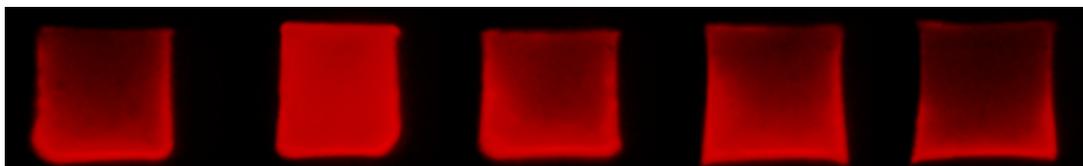
**LED 1**

FIGURA 46 - 40 segundos, 0°C, amostras 1, 2, 3, 4 e 5.

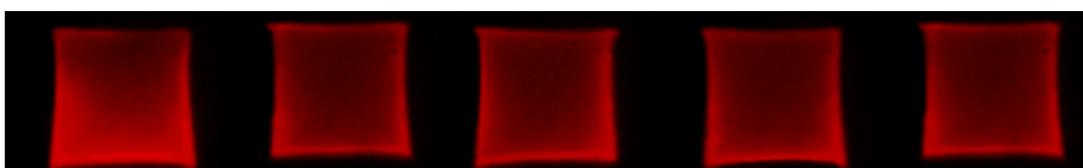


FIGURA 47 - 40 segundos, 25°C, amostras 1, 2, 3, 4 e 5.

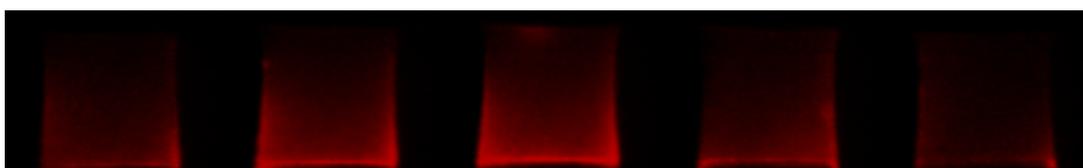


FIGURA 48 - 40 segundos, 50°C, amostras 1, 2, 3, 4 e 5.

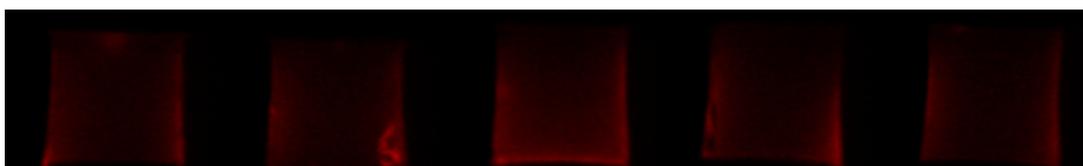


FIGURA 49 - 40 segundos, 75°C, amostras 1, 2, 3, 4 e 5.

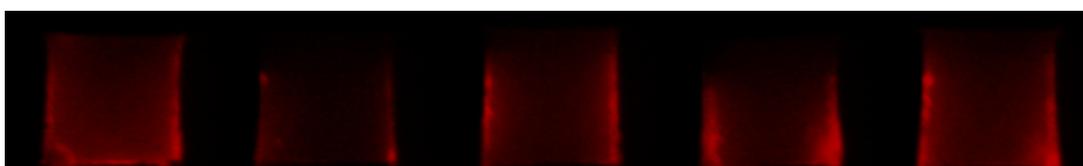


FIGURA 50 - 40 segundos, 100°C, amostras 1, 2, 3, 4 e 5.



FIGURA 51 - 60 segundos, 0°C, amostras 1, 2, 3, 4 e 5.

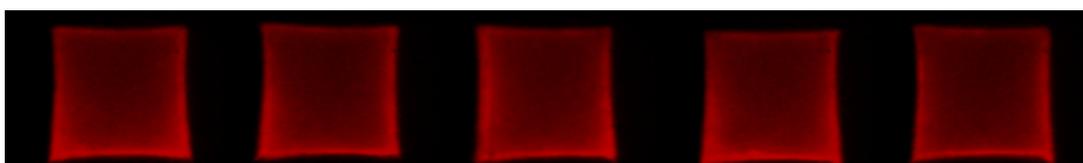


FIGURA 52 - 60 segundos, 25°C, amostras 1, 2, 3, 4 e 5.

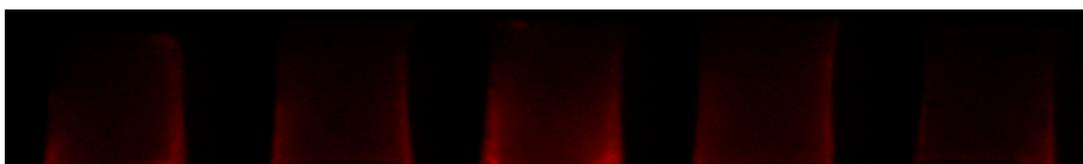


FIGURA 53 - 60 segundos, 50°C, amostras 1, 2, 3, 4 e 5.

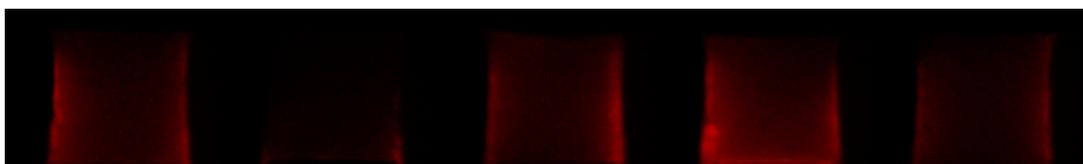


FIGURA 54 - 60 segundos, 75°C, amostras 1, 2, 3, 4 e 5.

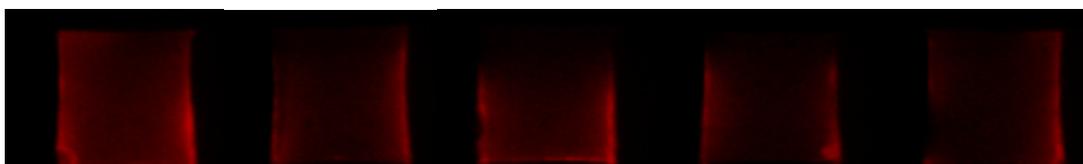


FIGURA 55 - 60 segundos, 100°C, amostras 1, 2, 3, 4 e 5.

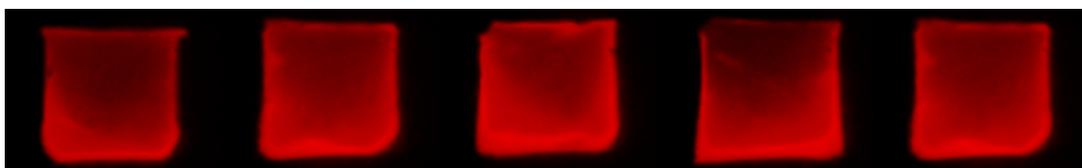
**LED 2**

FIGURA 56 - 40 segundos, 0°C, amostras 1, 2, 3, 4 e 5.

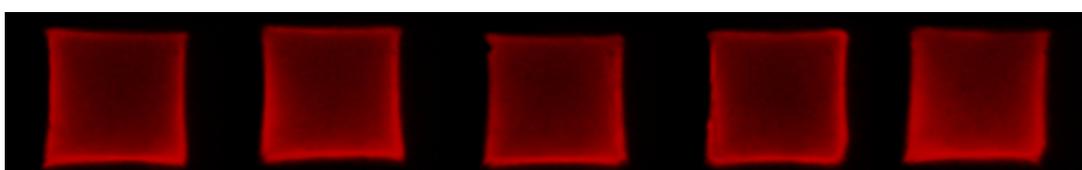


FIGURA 57 - 40 segundos, 25°C, amostras 1, 2, 3, 4 e 5.

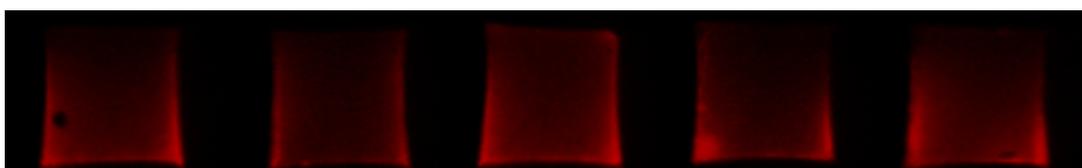


FIGURA 58 - 40 segundos, 50°C, amostras 1, 2, 3, 4 e 5.

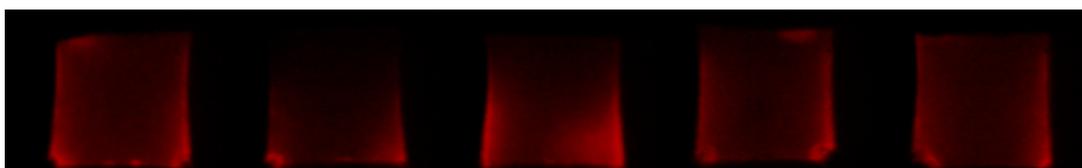


FIGURA 59 - 40 segundos, 75°C, amostras 1, 2, 3, 4 e 5.

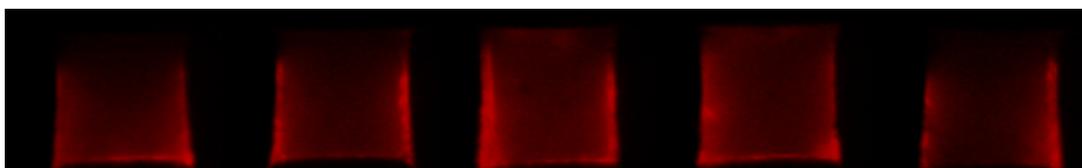


FIGURA 60 - 40 segundos, 100°C, amostras 1, 2, 3, 4 e 5.

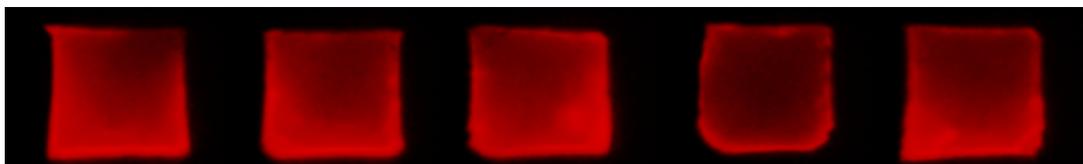


FIGURA 61 - 60 segundos, 0°C, amostras 1, 2, 3, 4 e 5.

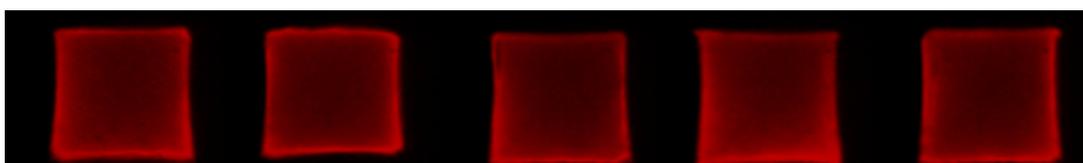


FIGURA 62 - 60 segundos, 25°C, amostras 1, 2, 3, 4 e 5.

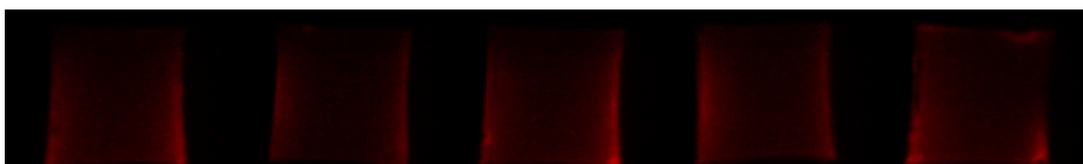


FIGURA 63 - 60 segundos, 50°C, amostras 1, 2, 3, 4 e 5.

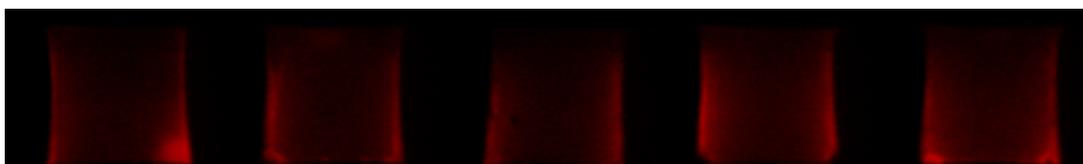


FIGURA 64 - 60 segundos, 75°C, amostras 1, 2, 3, 4 e 5.

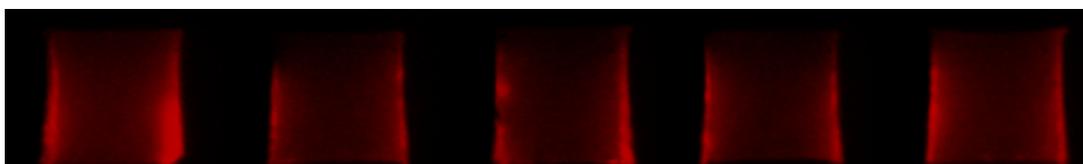


FIGURA 65 - 60 segundos, 100°C, amostras 1, 2, 3, 4 e 5.

## 6 Discussão

Com a aplicação da tecnologia dos diodos emissores de luz (LEDs) para fotopolimerização de resinas compostas, uma nova perspectiva com relação ao processo de cura foi introduzida, principalmente devido às características promissoras destes aparelhos. Embora as primeiras avaliações tivessem demonstrado resultados nem sempre superiores aos das lâmpadas halógenas (DUNN e BUSH,<sup>27</sup> 2002; ASMUSSEN e PEUTZFELDT,<sup>8</sup> 2003, NOMOTO et al.<sup>84</sup>, 2004), os LEDs passaram a ser considerados uma possível fonte alternativa de fotopolimerização (KURACHI et al.<sup>52</sup>, 2001; KNEZEVIC et al.<sup>49</sup>, 2001). Mesmo possuindo um espectro de emissão localizado dentro da faixa de absorção do fotoiniciador mais comumente utilizado, que é a canforoquinona, nem sempre a sua intensidade nessa região era superior aos aparelhos halógenos usualmente utilizados nos trabalhos iniciais, que possuíam uma faixa de emissão muito mais ampla e também uma intensidade total superior. Com a evolução desses equipamentos, maiores intensidades de luz foram alcançadas e significativas melhoras foram observadas (MILLS et al.<sup>74</sup>, 2002; BALA et al.<sup>9</sup>, 2005).

Atualmente, ao invés de agrupar diversos emissores cada um contendo somente um diodo, apenas um emissor é empregado apresentando em um mesmo substrato até dezesseis diodos, como nos aparelhos LEDs utilizados nesse estudo e considerados por Uhl et al.<sup>113</sup>, (2004) como de segunda geração. No estudo de Uhl et al.<sup>113</sup>, um LED de segunda geração e de alta intensidade (901 mW/cm<sup>2</sup>) demonstrou uma profundidade de cura superior e uma dureza similar comparada à de um aparelho halógeno de intensidade equiparável (860 mW/cm<sup>2</sup>). Em testes de resistência a fratura, limite de fadiga flexural e grau de conversão também demonstraram resultados superiores até mesmo aos aparelhos de arco de plasma (LOHBHAUER et al.<sup>62</sup>, 2005). Wiggins et al.<sup>125</sup> (2004) verificaram que um aparelho LED de 1.000 mW/cm<sup>2</sup> levou metade do

tempo para polimerizar a resina composta Z250 em relação a um LED com  $400 \text{ mW/cm}^2$  e uma lâmpada halógena com  $700 \text{ mW/cm}^2$  e, no entanto levou o mesmo tempo que uma outra lâmpada halógena de  $1.500 \text{ mW/cm}^2$ .

Além da facilidade de montagem e a menor perda de energia luminosa destes LEDs de segunda geração, devido à possibilidade de instalação do emissor na ponta do aparelho, altas intensidades podem ser atingidas sem que uma grande geração de calor ocorra, como foi observado na avaliação da geração de calor decorrente da irradiância demonstrada no Gráfico 12. Isso, mesmo quando comparado ao fotopolimerizador LEC 1000 utilizado neste estudo, que possui  $1.000 \text{ mW/cm}^2$  de densidade de potência que é aproximadamente, o dobro de intensidade do aparelho halógeno. Essa diferença de geração de calor e as conseqüências da variação de temperatura no processo de fotopolimerização de resinas compostas foi o ponto de partida para a execução deste estudo.

É importante ressaltar que, mesmo sendo a geração de calor pelo aparelho fotopolimerizador a fomentadora da idéia da pesquisa desta dissertação de mestrado, todo o trabalho foi realizado em cima da variação da temperatura de cura, que depende do ambiente externo e não da irradiância do aparelho ou da conversão da resina composta. A princípio, ao nosso ver, entendendo como a temperatura de cura influencia o processo de polimerização, seria-nos permitido uma melhor compreensão dessa modificação imposta pela utilização de uma fonte de fotopolimerização que eleve menos a temperatura durante o seu funcionamento.

De acordo com os dados disponíveis na literatura, parece claro que o fornecimento de energia térmica para um sistema monomérico prestes a reagir (antes do início da fotopolimerização), altera significativamente a cinética da reação. A modificação do processo de polimerização, conseqüentemente influenciará as propriedades físico-

químicas do polímero e sua morfologia estrutural. Portanto, além daqueles fatores usualmente citados como principais influenciadores do processo de cura, tais como cor, espessura e composição do material, tipo e intensidade do aparelho fotopolimerizador, tempo de ativação, entre outros, podemos inferir que a temperatura de cura também poderá ser considerada como um modificador do processo de fotopolimerização, uma vez que pequenas diferenças na temperatura (20-25°C comparado com 37°C) produziram alterações significantes nas propriedades dos materiais (BANDYOPADHYAY<sup>10</sup>, 1982; LI et al.<sup>60</sup>, 1996; DARONCH et al.<sup>23</sup>, 2005).

Polímeros gerados em um ambiente de elevada temperatura apresentaram de forma generalizada: uma diminuição da permeabilidade a agentes químicos devido à redução da taxa de difusão de penetrantes bem como um padrão alterado de difusão; uma resistência à compressão maior e uma elevada dureza Knoop (WU<sup>126</sup>, 1984); um melhor grau de conversão como visto em avaliações realizadas em analisador térmico diferencial (McCABE<sup>69</sup>, 1985) e em espectroscopia de infra-vermelho por transformada de Fourier (BENNET et al.<sup>14</sup>, 1994; LI et al.<sup>60</sup>, 1996; SCHERZER e DECKER<sup>98</sup>, 2000; LOVELL et al.<sup>65</sup>, 2001; TRUJILLO et al.<sup>109</sup>, 2004; DARONCH et al.<sup>23</sup>, 2005); uma elevada resistência ao dobramento (LI et al.<sup>60</sup>, 1996); uma taxa de reação inicial elevada e conseqüentemente um excesso de volume livre inicial que melhora o grau de conversão final e diminui o stress de contração gerado (LECAMP et al.<sup>55</sup>, 1997; SCHERZER e DECKER<sup>98</sup>, 2000; LOVELL et al.<sup>65</sup>, 2001); uma elevação na taxa máxima de conversão (TRUJILLO et al.<sup>109</sup>, 2004) bem como uma maior conversão na taxa máxima e um atraso na auto-desaceleração durante o processo de cura (LOVELL et al.<sup>64</sup>, 1999); um aumento da temperatura de transição vítrea (Tg) das resinas polimerizadas (LOVELL et al.<sup>65</sup>, 2001); uma maior heterogeneidade estrutural (LU et al.<sup>66</sup>, 2001).

As polimerizações iniciadas por luz possuem uma alta taxa de reação inicial (LECAMP et al.<sup>55</sup>, 1997). Conseqüentemente, o sistema

reagente não possui um equilíbrio volumétrico. Esse desequilíbrio acontece porque a taxa de contração é muito menor que a taxa da reação química. Essa diferença gera um excesso temporário de volume livre, o que provoca um aumento da mobilidade das duplas ligações residuais permitindo que altas conversões sejam atingidas em comparação a sistemas em equilíbrio volumétrico, como nas reações ativadas quimicamente (WATTS<sup>120</sup>, 2005). Entretanto, com a continuidade da reação, a mobilidade das espécies reagentes se torna ainda menor e a propagação da reação se torna difuso-limitada, ou seja, mesmo que existam radicais e monômeros livres estes não poderão reagir por não conseguirem se movimentar dentro da massa reagente. Esse fenômeno é denominado auto-desaceleração e é responsável pela queda considerável na taxa da reação. Dessa forma, a conversão final de polimerização será controlada pelas limitações de difusão do meio reagente e não pela quantidade de monômeros livres do sistema.

Elevando-se a temperatura de cura durante a fotopolimerização é possível atrasar a autodesaceleração do processo por causa da diminuição da viscosidade do sistema reagente e o aumento da mobilidade monomérica. Essa mobilidade aumentada permite que a reação continue por maiores períodos antes que o processo de propagação se torne difuso-limitado, permitindo que a conversão final seja aumentada.

É claro que essas alterações não dependem somente da quantidade de calor aplicada nas amostras, mas também da configuração dos sistemas resinosos empregados, da incorporação ou não de cargas, da forma de análise utilizada no estudo, do aparelho fotopolimerizador e do tempo de fotoativação.

Por outro lado, grandes elevações da  $T_{cura}$  nem sempre pareceram beneficiar as propriedades finais das resinas compostas restauradoras. Fotopolimerizações realizadas com uma  $T_{cura}$  acima da temperatura de transição vítrea produziram resultados conflitantes (WU<sup>126</sup>,

1984; LECAMP et al.<sup>55</sup>, 1997; SCHERZER e DECKER<sup>98</sup>, 2000; DARONCH et al.<sup>23</sup>, 2005). Considerando que as resinas compostas odontológicas possuem uma Tg variando de 55°C até 67°C em uma análise imediata após a fotopolimerização e após 24 horas um valor de até 80°C (CULBERTSON et al.<sup>22</sup>, 1994; TRUFFIER-BOUTRY et al.<sup>108</sup>, 2006), talvez a utilização de uma Tcura acima destes valores possa não melhorar os aspectos avaliados em comparação a temperaturas de cura inferiores. Provavelmente, em certas situações possa ocorrer evaporação de reagentes, degradação do fotoiniciador em sistemas ativados por luz ou possa ocorrer a termopolimerização levando a um consumo dos metacrilatos, o que diminui a taxa de reação inicial. A termopolimerização também pode contrair a amostra diminuindo o seu volume livre inicial e a sua conversão final (LECAMP et al.<sup>55</sup>, 1997; SCHERZER e DECKER<sup>98</sup>, 2000). É válido ressaltar que os valores da temperatura de cura usualmente encontrados nas pesquisas variaram de 3°C (DARONCH et al.<sup>23</sup>, 2005) até 170 °C (VAIDYANATHAN et al.<sup>116</sup>, 1992).

Intra-oralmente, durante a função, temperaturas de até 70°C já foram mensuradas (BARCLAY et al.<sup>11</sup>, 2005), o que cria uma outra questão a ser discutida, que seria a elevação intra-oral da temperatura da resina composta até a sua Tg. Quando há um aquecimento da amostra já polimerizada até ou além da Tg, ocorre uma quebra das ligações polares (forças de van der Waals e London Forces) aumentando a mobilidade das cadeias de polímeros, podendo estas se moverem mais livremente entre si. A expansão térmica aumenta durante o período de aquecimento, a resistência e o módulo de elasticidade diminuem e o grau de conversão se eleva devido à liberação de radicais reativos aprisionados em regiões inacessíveis, pois ocorre uma maior separação e desembaraço da cadeia, além de promover rotação de segmentos dessa cadeia. Essas modificações na estrutura polimérica poderiam até melhorar as qualidades da resina composta após a normalização da temperatura, entretanto as

conseqüências para a estrutura dental e para a interface adesiva poderiam ser malélicas.

A fim de verificar o efeito da alteração da temperatura de cura no processo de polimerização de resinas compostas, foi escolhida para esse experimento, como forma de avaliação, a espectroscopia de fluorescência. Essa forma de análise consiste basicamente em quantificar através de imagens digitais a penetração de um corante fluorescente na massa da resina composta no caso aqui, polimerizada em diversas temperaturas de cura, por dois aparelhos LEDs e uma lâmpada halógena. No CePOF/IFSC-USP, a técnica de espectroscopia de fluorescência vem sendo explorada em algumas pesquisas (ANDRADE,<sup>4</sup> 2004; RASTELLI,<sup>94</sup> 2004) e conseqüentemente aprimorada. Nesse estudo em questão, uma técnica muito menos dependente do ser-humano foi desenvolvida e empregada, além de ter sido utilizada uma variável pouco avaliada em experimentos com resinas compostas, que é a temperatura de cura.

A taxa de difusão de penetrantes (ex.: corante fluorescente rodamina 6G) em polímeros vítreos depende fortemente do volume livre, que por sua vez depende do grau de polimerização. Aumentando o grau de polimerização ocorrerá uma diminuição do volume livre e, portanto, um retardo no processo de difusão (CRANK e PARK<sup>21</sup>,1968). Assim, a penetração do corante rodamina 6G na resina composta depende do volume livre do polímero. De acordo com Duda e Zielinski<sup>26</sup> (1996) o fenômeno de mobilidade de pequenas moléculas em materiais macromoleculares dita a efetividade dos reagentes da polimerização bem como as características físicas e químicas do polímero produzido. Vrentas e Duda<sup>117, 118</sup> (1977) descreveram um modelo matemático de difusão em polímeros, baseando-se na premissa de que o transporte molecular é controlado pela disponibilidade do volume livre dentro de um sistema. Portanto, quanto maior o volume livre, maior será a penetração do corante. Além do grau de conversão, o volume livre é dependente também da forma de polimerização. Soh e Yap<sup>102</sup> (2004) verificaram que

fotopolimerizações realizadas através do pulso tardio poderiam resultar em estruturas mais lineares com menor densidade de ligações cruzadas resultando em um maior volume livre do material, já que esses polímeros apresentaram uma menor temperatura de transição vítrea, que por sua vez esta ligada a densidade de ligações cruzadas, a forças de interações intermoleculares (Van der Waals e London Forces) e ao grau de conversão. Truffier-Boutry<sup>108</sup> acredita que a contração pós-fotopolimerização é decorrência da diminuição do volume livre da amostra devido ao relaxamento alcançado pelas moléculas na busca de uma condição mais estável e não de uma conversão pós-cura como usualmente relatado.

Uma alta densidade de ligações cruzadas caracterizam a formação de microgéis de resina composta. Como descrito por Rey et al.<sup>95</sup> (2002) eles podem ser divididos esquematicamente em duas partes: uma seria o seu núcleo caracterizado como uma parte inacessível, com uma densa rede de ligações cruzadas e conseqüentemente uma alta Tg; a outra parte seria a sua porção externa aonde uma pequena quantidade de ligações cruzadas existem, determinando uma baixa Tg. Espécies reativas localizadas nesta região podem se difundir e reagir com outros microgéis. Neste experimento os autores demonstraram por microscopia de força atômica, que a via de propagação de rachaduras decorrentes de ablação a laser é ao redor destes microgéis e não há rompimento do seu interior devido à forte ligação molecular nesta região. Baseando-se nesse estudo é válido afirmar que não há penetração de corante no interior do microgél e sim ao seu redor, o que comprova a teoria da difusão na região de volume livre do polímero.

Esta teoria é reforçada por Andrade<sup>4</sup> (2004), que na tentativa de verificar através de ressonância magnética se havia alguma interação química entre o corante rodamina 6G com as moléculas do polímero, observou que durante o preparo das amostras com acetona, todo o corante era removido impossibilitando a realização da ressonância.

Sabendo que com a elevação da  $T_{cura}$ , maior será a conversão e menor o volume livre (TRUJILLO et al.<sup>109</sup>, 2004; DARONCH et al.<sup>23</sup>, 2005) era de se esperar que houvesse uma maior penetração de corante a 0°C do que a 25°C, que por sua vez seria maior do que 50°C que seria maior do que 75°C e que finalmente seria maior do que a 100°C. Mas como pode ser percebido, dois grupos de resultados puderam ser distinguidos. Um primeiro grupo compreende as amostras fotopolimerizadas a temperaturas de cura de 0°C e 25°C, que apresentaram uma penetração muito mais elevada de corante em relação às outras  $T_{cura}$  avaliadas. Dentro desse grupo, a penetração do corante foi menor com 25°C e quando se utilizou um maior tempo de ativação (60 segundos). Não houve diferença estatisticamente significativa entre os aparelhos, apesar de que o aparelho halógeno tendeu a apresentar uma média de penetração menor do que os outros dois aparelhos, justificando talvez a afirmação de Asmussen e Peutzfeldt<sup>7</sup> (2003) de que a importância da temperatura é maior em regiões de menor polimerização ou no caso aqui situações em que provavelmente teríamos uma menor conversão como a  $T_{cura}$  de 0°C. Já que o aparelho halógeno gerou mais calor decorrente da irradiância e houve uma menor penetração do corante com 60 segundos de fotoativação. O outro grupo compreenderia as temperaturas de cura de 50°C, 75°C e 100°C, onde podemos observar uma severa diminuição na penetração do corante em relação a 25°C. Em algum valor de temperatura de cura entre 25 e 50°C, pode haver um início de fornecimento de energia que seja suficiente para agitar de tal maneira as moléculas, que permita que elas reajam mais e em maior quantidade, aumentando o grau de conversão e as ligações cruzadas. Mesmo com o aumento da viscosidade decorrente da conversão. Considerando os três maiores valores, a  $T_{cura}$  de 50°C foi a que melhor impediu, em média, a penetração do corante apesar de que, em algumas situações, a  $T_{cura}$  de 75°C demonstrou um melhor comportamento. Na  $T_{cura}$  de 50°C a média de penetração foi menor com 60 segundos independente do aparelho

fotopolimerizador. O que se especula é que acima da temperatura de cura de 50°C possa ocorrer aqueles fatores citados no início da página 154, e devido a eles, os resultados podem não ser tão confiáveis em relação a proposição deste trabalho. Tanto é que foi aventada a hipótese da exclusão dos grupos com  $T_{cura}$  de 75°C e de 100°C. Uma outra hipótese que poderia ser citada é a alteração da transmissão da luz em direção as partes mais profundas da amostra em decorrência de uma conversão extremamente rápida nas porções superiores devido a uma grande aceleração na taxa da reação.

Além da importância da temperatura de cura para as características finais do material, a geração de calor durante o processo de fotopolimerização de resinas compostas também acarretará modificações na cinética de cura. A magnitude dessa geração de calor dependerá principalmente da taxa de cura do compósito, que por sua vez depende de fatores como: espectro de absorção do compósito, espectro de emissão da fonte de luz, espessura da amostra, intensidade de luz, forma de polimerização (padrão, rampa, soft-start, pulsado), transmissão de luz dentro do compósito, que por sua vez está relacionada com o croma, com o tipo e com a quantidade de carga. Essa elevação de temperatura, entretanto, depende da soma de dois fatores: exotermia da reação e irradiância do aparelho fotopolimerizador (LLOYD et al.<sup>61</sup>, 1986; LOVELL et al.<sup>64</sup>, 1999). Se desmembrarmos cada uma das variáveis, poderemos ver que cada um contribui de maneira e com valores diferentes para o aumento de temperatura. A elevação de temperatura produzida pela exotermia da reação depende diretamente de alguns fatores. Dentre eles podemos citar: a porcentagem de parte orgânica da resina composta (que representa duplas ligações para serem convertidas), a taxa da reação e a massa do material a ser analisado. O calor produzido pela irradiância depende de fatores como o tipo de fonte de luz (LED, lâmpadas halógenas, arco de plasma e laser), intensidade,

espectro de emissão dos aparelhos, tempo de ativação e pontas transmissoras.

Comparando aparelhos que apresentem uma mesma emissão espectral, porém com intensidades diferentes, aquele que provavelmente gerará mais calor será o que apresentar maior intensidade. Se compararmos fontes de luz diferentes como LEDs e lâmpadas halógenas, provavelmente o sistema LED apresentaria um resultado menor, mesmo que a lâmpada halógena apresentasse uma intensidade igual ou até menor. A menor alteração de temperatura registrada pelo sistema de LEDs azuis poderia ser justificada pelo comprimento de onda e pela forma de produção de luz.

O maior aumento de temperatura produzido pelas lâmpadas halógenas se deve a sua forma de geração de fótons que ocorre pelo aquecimento de um filamento de quartzo-tungstênio através da passagem de uma corrente elétrica. Fujibayashi et al.<sup>34</sup> (1998) relataram que próximo ao bulbo podemos encontrar temperaturas de até 400°C. Mas os aparelhos de luz halógena também geram calor por possuírem, dentro de seu espectro de emissão, componentes infravermelhos.

O sistema LED, por produzir luz através de um processo de eletro-luminescência, que é um fenômeno na qual há produção de luz pela passagem forçada de elétrons de um material semi-condutor (n-doped) para outro (p-doped), produzem pouco aquecimento, desde que sejam montados corretamente. É considerada crítica durante o processo de fabricação desse sistema à correta montagem dos mecanismos de dissipação de calor. Geralmente os seus invólucros e as ponteiras são feitos de alumínio para que o calor gerado internamente seja dissipado para o exterior.

Pensando em efetividade de polimerização, talvez uma vantagem dos aparelhos que gerem mais calor esteja na profundidade de polimerização ou na melhora do grau de conversão em regiões mais profundas, porque devido à rápida conversão das regiões superiores,

talvez não haja tempo suficiente para que a dissipação de calor permita influenciar a cura. Já numa camada mais profunda, há a possibilidade de haver aquecimento antes da ocorrência do término da reação. Isso pode beneficiar os aparelhos halógenos, principalmente aqueles como o utilizado neste trabalho, que apresenta uma intensidade relativamente moderada e que gera mais calor que os outros dois LEDs. Como relatado por Uhl et al.<sup>112</sup> (2003), utilizando câmera de infra-vermelho, a dissipação de calor é rápida para dentro do compósito e com cerca de 10 segundos o pico já é atingido. Entretanto Hansen e Asmussen<sup>37</sup> (1993) consideram que um pequeno aumento na profundidade de polimerização é seguido de um desproporcional aumento na temperatura. É importante considerar que em uma mesma profundidade há diferenças de temperatura como demonstrado por Al-Qudah et al.<sup>2</sup> (2005) que verificaram, utilizando também câmera de infra-vermelho, maiores elevações de temperatura da resina composta em sua porção central durante a cura.

Nas avaliações de alteração de temperatura durante a cura, devemos considerar que o tipo de matriz utilizada para confecção do corpo de prova ou para inserir o sensor de temperatura pode influenciar a reação. Foi observado por Lloyd et al.<sup>61</sup> (1986), baseando no trabalho de Brown et al.<sup>18</sup> (1970), que matrizes de PTFE e de nylon possuem difusividade térmica semelhante à da dentina (PTFE =  $1,04 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ , nylon =  $1,29 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ , dentina =  $1,83 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) o que produziria uma taxa de dissipação de calor mais realista, já que a dentina é considerada um mau condutor de calor, enquanto que matrizes metálicas conduzem mais rapidamente o calor para o exterior.

É interessante ressaltar que somente a temperatura máxima não é importante, mas também o momento em que ela ocorre e por quanto tempo esta temperatura fica elevada.

Podemos encontrar situações em que uma alta taxa de polimerização é acompanhada de uma abrupta subida de temperatura seguida de uma imediata queda logo após o final da conversão. E ainda

há situações em que ocorre uma taxa menor de conversão por um período mais prolongado que pode apresentar uma quantidade calórica final maior do que a situação anterior (KNEZEVIC, et al.<sup>49</sup>, 2001; TARLE et al.<sup>107</sup>, 2002; HOFMANN et al.<sup>41</sup>, 2003). Numa comparação, o calor decorrente da irradiação do aparelho e da exotermia da resina composta em muitos casos foram similares quando da utilização das lâmpadas halógenas. Entretanto, com o sistema a base de LEDs, o maior aumento ocorreu pela exotermia e não pela irradiação, demonstrando que, devido ao seu espectro de emissão, a taxa de cura pode ser elevada (HOFMANN et al.<sup>40</sup>, 2002).

Hofmann et al.<sup>40</sup> (2002) demonstraram através da análise da contração de polimerização que, durante a cura de compósitos por lâmpadas halógenas, dois fenômenos ocorrem simultaneamente: um seria a contração decorrente da reação e o outro a expansão provocada pela geração de calor. Após o término da fotoativação foi observado que ocorria um ligeiro aumento na taxa de contração demonstrando que a reação está ocorrendo em um estado expandido. Com os LEDs, tal fenômeno não foi observado, devido à menor geração de calor dos aparelhos utilizados no estudo. Esse fenômeno também foi relatado por Mondelli et al.<sup>75</sup> (2003). Entretanto, em um recente estudo (ILIE et al.<sup>44</sup>, 2005) aparelhos LEDs com intensidade de 800 mW/cm<sup>2</sup> (FreeLight 2, 3M ESPE) e 1100 mW/cm<sup>2</sup> (Bluephase, Ivoclar Vivadent) produziram um aumento na taxa de contração após o desligamento da luz como ocorreu com os aparelhos halógenos utilizados.

Uma característica do sistema restaurador fotopolimerizável é a sua rápida geleificação, sendo que com apenas cerca de 5% de conversão o ponto gel já está atingido (STANSBURY et al.<sup>105</sup>, 2005). De acordo com Lange et al.<sup>54</sup> (2000) o ponto gel é um evento bem caracterizado, distinto e não reversível, definido como o aparecimento de uma fração insolúvel de polímero envolvendo toda uma rede estrutural contínua que se estende por toda a dimensão macroscópica do espécime.

Após esse evento, o limite elástico da resina composta atinge um certo nível aonde o aumento da rigidez não permite que ocorra suficiente deformação plástica para compensar a redução de volume decorrente da contração de polimerização (BRAGA e FERRACANE<sup>17</sup>, 2004). Dessa forma, a mobilidade do meio se torna extremamente reduzida e segundo Dickens et al.<sup>25</sup> (2003) um dos principais fatores para se obter uma ótima reatividade seria uma baixa viscosidade inicial da resina.

Então, baseando-se nos dados disponíveis a respeito da influência da temperatura de cura no processo de polimerização de resinas compostas, em que se observou que pequenos incrementos de calor aumentaram o grau de conversão, podemos supor que o fornecimento de energia através da geração de calor pelo aparelho fotopolimerizador, poderá funcionar como meio de aquecimento para o sistema reagente diminuindo a sua viscosidade e aumentando a mobilidade e a agitação dos seus componentes. Isso, conseqüentemente alterará a cinética da reação, a morfologia estrutural e as características físico-químicas da resina composta. Entretanto, é provável que para isso ocorrer, à taxa da reação deve ser lenta o suficiente para que não ocorra a vitrificação do polímero e conseqüentemente um aprisionamento de monômeros e radicais livres em locais inacessíveis.

Além dos fatores que normalmente influenciam o processo de cura, podemos considerar que a temperatura de cura e o calor de polimerização também afetam a cinética de polimerização, as propriedades mecânicas e a morfologia do polímero formado.

Apesar de terem gerado menos calor durante a fotoativação, os aparelhos LEDs apresentaram resultados extremamente satisfatórios com relação a penetração de corantes. Utilizar uma fonte de luz LED, possuindo um espectro de emissão de luz ótimo para absorção do fotoiniciador mais comumente utilizado, a canforoquinona, resultaria numa maior efetividade de ativação, mesmo gerando menos calor. Pois,

Segundo Nomoto<sup>83</sup> (1997), um comprimento de onda emitido entre 450 e 490 nm seria ótimo para a absorção da canforoquinona, acima de 500 nm dificilmente promoveria uma reação de fotoativação e abaixo de 420 nm ela seria muito reduzida. Além das inúmeras vantagens dos aparelhos LEDs em comparação aos aparelhos halógenos, devemos considerar também a sua menor geração de calor como uma característica positiva devido à diminuição de riscos ao órgão pulpar.

A taxa de reação proporcionada pelo aparelho LED 2, mesmo possuindo a menor intensidade e conseqüentemente a menor fluência, provavelmente leva a uma polimerização mais homogênea, porque não é lenta o suficiente para permitir a formação de polímeros longos e com conseqüente maior volume livre e não tão rápida, o bastante, para aprisionar reagentes ou diminuir a passagem de luz nas camadas superficiais rapidamente convertidas. Há provavelmente, um relaxamento e organização molecular possibilitando uma melhor conversão e estruturação do polímero. O que justifica ter apresentado a menor média de pentação de todas as situações avaliadas, que foi 8,87 +/- 3,55 % com 60 segundos de ativação e Tcura de 50°C.

Os resultados desse trabalho de dissertação de mestrado permitem avaliar a efetividade de polimerização de novas fontes de luz para fotopolimerização de resinas compostas, colaborando com o sucesso na aplicação clínica. Pudemos, a partir dele, demonstrar que pequenas variações na Tcura em uma faixa de trabalho encontrada não só em utilização clínica, mas também laboratorial que seria a partir de 25°C afetam a estrutura do polímero formado.

O desenvolvimento dos equipamentos para uso clínico, à base de LEDs azuis que possuem intensidades de luz mais elevadas (600 a 1000 mW/cm<sup>2</sup>) representa um tópico atual para novas abordagens de estudo.

Há a necessidade da realização de novos experimentos avaliando a influência da temperatura de cura e a geração de calor

produzida por essas novas fontes de luz, bem como a influência desses fenômenos na cinética de polimerização e nas propriedades físico-químicas finais de outras resinas compostas fotopolimerizáveis.

## 7 Conclusão

Baseado nos resultados de nosso experimento podemos concluir que:

- os resultados demonstraram que as fontes de luz aqui utilizadas, obtiveram um comportamento similar em relação à temperatura de cura avaliada;
- a elevação da temperatura de cura 25°C para 50°C provocou a maior redução na penetração do corante rodamina 6G na massa da resina composta Filtek Z250 na cor A3 (3M ESPE) polimerizada, sendo esta temperatura de cura de 50°C que melhor evitou a penetração do corante;
- no geral, a elevação do tempo de fotopolimerização de 40 para 60 segundos diminuiu a penetração do corante na resina composta, quando analisada em uma mesma temperatura de cura.

## 8 Referências\*

1. ADEYEMI, A.A. et al. Comparison of quantitative light induced fluorescence (QLF) and digital imaging applied for the detection and quantification of staining and stain removal on teeth. **J. Dent.**, Guildford, v. 34, 2006. In Press.
2. AL-QUDAH, A.A. et al. Thermographic investigation of contemporary resin-containing dental materials. **J. Dent.**, Guildford, v. 33, n. 7, p. 593-602, Aug. 2005.
3. ALVAREZ-GAYOSSO, C. et al. Calculation of contraction rates due to shrinkage in light-cured composites. **Dent. Mater.**, Copenhagen, v. 20, n. 3, p. 228-235, Mar. 2004.
4. ANDRADE, L.E.H **Estudo da difusão de um corante orgânico em resinas compostas polimerizadas com duas fontes de luz. Avaliação através de espectroscopia de fluorescência.** 2004. 116 f. Tese (Doutorado em Dentística Restauradora) - Faculdade de Odontologia, Universidade Estadual Paulista, 2004.
5. ANGMAR-MANSSON, B.; TEN BOSCH, J.J. Quantitative light induced fluorescence (QLF): a method for assessment of incipient caries lesions. **Dentomaxilofac. Radiol.**, Tokyo, v. 30, n. 6, p. 298-307, Nov. 2001.

---

\* ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6023:** informação e documentação – referências – elaboração. Rio de Janeiro, 2002. 24 p.

6. ANUSAVICE, K.J. **Phillips materiais dentários**. 10. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1998.
7. ASMUSSEN, E.; PEUTZFELDT, A. Influence of specimen diameter on the relationship between subsurface depth and hardness of a light-cured resin composite. **Eur. J. Oral Sci.**, Copenhagen, v. 111, n. 6, p. 543-546, Dec. 2003
8. ASMUSSEN, E.; PEUTZFELDT, A. Light-emitting diode curing: influence on selected properties of resin composites. **Quintessence. Int.**, Berlin, v. 34, n. 1, p. 71-75, Jan. 2003.
9. BALA, O.; OLMEZ, A.; KALAYCI, S. Effect of LED and halogen light curing on polymerization of resin-based composites. **J. Oral Rehabil.**, Oxford, v. 32, n. 2, p. 134-140, Feb. 2005.
10. BANDYOPADHYAY, S. A study of the volumetric setting shrinkage of some dental materials. **J. Biomed. Mater. Res.**, Basel, v. 16, n. 1, p. 135-144, Jan. 1982.
11. BARCLAY, C.W.; SPENCE, D.; LAIRD, W.R. Intra-Oral temperatures during function. **J. Oral Rehabil.**, Oxford, v. 32, n. 12, p. 886-894, Dec. 2005.
12. BASSANI, F. Luminescence: General concepts and applications to the study of solids. In: JAMESON, D.M.; REINHART, G.D. **Fluorescent biomolecules methodologies and applications**. New York: Plenum Press, 1989. cap. 1, p.1-7.

13. BAUER, J.G.; HENSON, J.L. Microleakage: a measure of the performance of direct filling materials. **Oper. Dent.**, Seattle, v. 9, n. 1, p. 2-9, Jan./Feb. 1984.
14. BENNETT, A.W.; WATTS, D.C. Performance of two blue light-emitting-diode dental light curing units with distance and irradiation time. **Dent. Mater.**, Copenhagen, v. 20, n. 1, p. 72-79, Jan. 2004.
15. BENNETT, B. et al. Light source distance and temperature effects on composite polymerization. **J. Dent. Res.**, Washington, v. 73, sp. iss., p. 227, 1994. Abstract 1002.
16. BESNAULT, C. et al. Effect of a LED versus halogen light cure polymerization on the curing characteristics of three composite resins. **Am. J. Dent.**, San Antonio, v. 16, n. 5, p. 323-328, Jan. 2003.
17. BRAGA, R.R.; FERRACANE, J.L. Alternatives in polymerization contractions stress management. **J. Appl. Oral Sci.**, Bauru, v. 12, sp. iss., p. 1-11, 2004.
18. BROWN, W.S.; DEWEY, W.A.; JACOBS, H.R. Thermal properties of teeth. **J. Dent. Res.**, Washington, v. 49, n. 4, p. 752-755, July/Aug. 1970.
19. CALHEIROS, F.C. et al. Polymerization contraction stress of low shrinkage composites and its correlation with microleakage in class V restorations. **J. Dent.**, Guildford, v. 32, n. 5, p. 407-412, July 2004.

20. CHRISTEN, A.G.; MITCHELL, D.F. A fluorescent dye method for demonstrating leakage around dental restorations. **J. Dent. Res.**, Washington, v. 45, n. 5, p. 1485-1492, Sept./Oct. 1966.
21. CRANK, J.; PARK, G.S. **Diffusion in polymers. Free volume and other theories.** New York : Academic Press, 1968 apud WU, W.-I. Wear mechanisms of dental composite resins. In: LEINFELDER, K.F.; TAYLOR, D.F. (Eds.). Posterior composites - Proceedings of the International Symposium on Posterior Composite Resins. Chapel Hill, 1984. p. 127-146.
22. CULBERTSON, B.M. et al. Modulated differential scanning calorimetry investigation of composite resins. **J. Dent. Res.**, Washington, v. 73, sp. iss., p. 227, 1994. Abstract 1005.
23. DARONCH, M.; RUEGGERBERG, F.A.; GOES, M.F. Monomer conversion of pre-heated composite. **J. Dent. Res.**, Washington, v. 84, n. 7, p. 663-667, July 2005.
24. De GEE, A.J.; HARKELL-HAGENAAR, E.T.; DAVIDSON, C.L. Color dye for identification of incompletely cured composite resins. **J. Prosthet. Dent.**, St. Louis, v. 52, n. 5, p. 626-631, Nov. 1984.
25. DICKENS, S.H. et al. Photopolymerization kinetics of methacrilate dental resins. **Macromolecules**, Washington, v. 36, n. 16, p. 6043-6053, Aug. 2003.
26. DUDA, J.L.; ZIELINSKI, J.M. Free-volume theory. In: NEOGY, P. **Diffusion in polymers.** New York: Marcel Dekker, 1996. cap. 3, p. 143-171.

27. DUNN, W.J.; BUSH, A.C. A comparison of polymerization by light-emitting diodes and halogen-based light curing units. **J. Am. Dent. Assoc.**, Chicago, v. 133, n. 3, p. 335-341, Mar. 2002.
28. ELLIOTT, J.E.; LOVELL, L.G.; BOWMAN, C.N. Primary cyclization in the polymerization of bis-GMA and TEGDMA: a modeling approach to understanding the cure of dental resins. **Dent. Mater.**, Copenhagen, v. 17, n. 3, p. 221-229, May 2001.
29. FILTEK Z250 3M ESPE - Universal restorative system. **Technical product profile**. St. Paul, 1998. p.7-29.
30. FISH, E.W. An experimental investigation of enamel, dentin and dental pulp. London: John Bales Sons and Danielsson, 1933 apud BAUER, J.G.; HENSON, J.L. Microleakage: A measure of the performance of direct filling materials. **Oper. Dent.**, Seattle, v. 9, n. 1, p.2-9, Jan./Feb. 1984.
31. FRIEDL, K.H. et al. Marginal adaptation of class V restorations with and without "softstart-polymerization". **Oper. Dent.**, Seattle, v. 25, n. 1, p. 26-32, Jan./Feb. 2000.
32. FRIEDMAN, J. **Heating assembly for preheating dental materials**. United States Patent, 6, 236, 020, 2001.
33. FRIEDMAN, J. **Method for preheating dental materials**. United States Patent, 6, 320,162, 2001.
34. FUJIBAYASHI, K. et al. Newly developed curing unit using blue light emitting diodes. **Dent. Jpn.**, Tokyo, v. 34, n. 1, p. 49-53, Mar. 1998.

35. GUILBAULT, G.G. Introduction to luminescence. In:\_\_\_\_\_.  
**Practical fluorescence – theory, methods and techniques.** New York: Marcel Dekker, 1973. cap. 1, p. 1-17.
36. HANNIG, M.; BOTT, B. In-vitro pulp chamber temperature rise during composite resin polymerization with various light-curing sources. **Dent. Mater.**, Copenhagen, v. 15, n. 4, p. 275-281, July 1999.
37. HANSEN, E.K.; ASMUSSEN, E. Correlation between depth of cure and temperature rise of a light-activated resin. **Scand. J. Dent. Res.**, Copenhagen, v. 101, n. 2, p. 176-179, Fev. 1993.
38. HASHINGER, D.T.; FAIRHURST, C.W. Thermal expansion and filler content of composite resins. **J. Prosthet. Dent.**, St. Louis, v. 52, n. 4, p. 506-509, Oct. 1984.
39. HELVATJOGLU-ANTONIADES, M. et al. The effect of pulse activation on microleakage of a “packable” composite resin and two “ormocers” **J. Oral Rehabil.**, Oxford, v. 31, n. 11, p. 1068-1074, Nov. 2004.
40. HOFMANN, N.; HUGO, B.; KLAIBER, B. Effect of irradiation type (LED or QTH) on photo-activated composite shrinkage strain kinetics, temperature rise, and hardness. **Eur. J. Oral Sci.**, Copenhagen, v. 110, n. 5, p. 471-479, Oct. 2002.
41. HOFMANN, N. et al. Effect of high intensity vs. soft-start halogen irradiation on light-cured resin-based composites. Part I.

- Temperature rise and polymerization shrinkage. **Am. J. Dent.**, San Antonio, v. 16, n. 6, p. 421-430, Dec. 2003.
42. HOLONACK, N.J.; BEVACQUA, S.F. Coherent (visible) light emission from Ga(As<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>) **Appl. Phys. Lett.**, New York, v. 1, n. 2, p. 82-83, Dec. 1962.
43. HUSSEY, D.L.; BIAGIONI, P.A.; LAMY, J.P. Thermographic measurement of temperature change during resin composite polymerization in vivo. **J. Dent.**, Guildford, v. 23, n. 5, p. 267-271, Oct. 1995.
44. ILIE, N. et al. Shrinkage behavior of a resin-based composite irradiated with modern curing units. **Dent. Mater.**, Copenhagen v. 21, n. 5, p. 483-489, May 2005.
45. KANCA, J. III.; SUH, B. Pulse activation: reducing resin-based composite contraction stresses at the enamel cavosurface margins. **Am. J. Dent.**, San Antonio, v. 12, n. 3, p. 107-112, June 1999.
46. KANNURPATTI, A.R.; ANSETH, J. W.; BOWMAN, C.N. A study of the evolution of mechanical properties and structural heterogeneity of polymer networks formed by photopolymerizations of multifunctional (meth)acrylates. **Polymer**, London, v. 39, n. 12, p. 2507-2513, Dec. 1998.
47. KLEVERLAAN, C.J.; DE GEE, A.J. Curing efficiency and heat generation of various resin composites cured with high-intensity halogen lights. **Eur. J. Oral Sci.**, Copenhagen, v. 112, n. 1, p. 84-88, Feb. 2004.

48. KLUIN, J.E. et al. Probe spectroscopy, free-volume concepts, and physical aging of polymer glasses. In: URBAN, M.W.; CRAWER, C.D. (Ed.). **Structure-property relation in polymers**. Washington: American Chemical Society, 1993. cap. 20, p. 535-541.
49. KNEZEVIC, A. et al. Degree of conversion and temperature rise during polymerization of composite resin samples with blue diodes. **J. Oral Rehabil.**, Oxford, v. 28, n. 6, p. 586-591, June 2001.
50. KNEZEVIC, A. et al. Influence of light intensity from different curing units upon composite temperature rise. **J. Oral Rehabil.**, Oxford, v. 32, n. 5, p. 362-367, May 2005.
51. KUBO, S. et al. The effect of light-curing modes on the microleakage of cervical resin composite restorations. **J. Dent.**, Guildford, v. 32, n. 3, p. 247-254, Mar. 2004.
52. KURACHI, C. et al. Hardness evaluation of a dental composite polymerized with experimental LED-based devices. **Dent. Mater.**, Copenhagen, v. 17, n. 4, p. 309-315, July 2001.
53. KWON, Y. H. et al. Light-polymerized compomers: coefficient of thermal expansion and microhardness. **J. Prosthet. Dent.**, St. Louis, v. 88, n. 4, p. 396-401, Oct. 2002.
54. LANGE, J. et al. Understanding vitrification during cure of epoxy resins using dynamic scanning calorimetry and rheological techniques. **Polymer**, London, v. 41, n. 15, p. 5949-5955, July 2000.

55. LECAMP, L. et al. Photoinitiated polymerization of a dimethacrylate oligomer: 1. Influence of photoinitiator concentration, temperature and light intensity. **Polymer**, London, v. 38, n. 25, p. 6089-6096, Dec. 1997.
56. LEE, I.B.; UM, C.M. Thermal analysis on the cure speed of dual cured resin cements under porcelain inlays. **J. Oral Rehabil.**, Oxford, v. 28, n. 2, p. 186-197, Feb. 2001.
57. LEE, J-H.; UM, C-M.; LEE, I-B. Rheological properties of resin composites according to variations in monomer and filler composition. **Dent. Mater.**, Copenhagen, v. 22, 2006. In Press.
58. LENHART, J.L. et al. Immobilizing a fluorescent dye offers potential to investigate the glass/resin interface. **J. Coll. Interf. Sci.**, New York, v. 221, n. 1, p. 75-86, Jan. 2000.
59. LEONARD, D. et al. Polymerization efficiency of LED curing lights. **J. Esthet. Rest. Dent.**, Hamilton, v. 14, n. 5, p. 286-295, Sep./Oct. 2002.
60. LI, J. et al. Influence of paste temperature at curing on conversion rate and bending strength of light – cured dental composites. **J. Oral Rehabil.**, Oxford, v. 23, n. 5, p. 298-301, May 1996.
61. LLOYD, C.H.; JOSHI, A.; McGLYNN, E. Temperature rises produced by light sources and composites during curing. **Dent. Mater.**, Copenhagen, v. 2, n. 4, p. 170-174, July 1986.

62. LOHBHAUER, U. et al. The effect of different light-curing units on fatigue behavior and degree of conversion of a resin composite. **Dent. Mater.**, Copenhagen, v. 21, n. 7, p. 608-615, July 2005.
63. LONEY, R.W.; PRICE, R.B.T. Temperature transmission of high-output light-curing units through dentin. **Oper. Dent.**, Seattle, v. 26, n. 5, p. 516-520, Sep./Oct. 2001.
64. LOVELL, L.G.; NEWMAN, S.M.; BOWMAN, C.N. The effects of light intensity, temperature, and comonomer composition on the polymerization behavior of dimethacrylate dental resins. **J. Dent. Res.**, Washington, v. 78, n. 8, p. 1469-1476, Aug. 1999.
65. LOVELL, L.G. et al. The effect of cure rate on the mechanical properties of dental resins. **Dent. Mater.**, Copenhagen, v. 17, n. 6, p. 504-511, Nov. 2001.
66. LU, H.; LOVELL, L.G.; BOWMAN, C.N. Exploiting the heterogeneity of cross-linked photopolymers to create high- $T_g$  polymers from polymerizations performed at ambient conditions. **Macromolecules**, Washington, v. 34, n. 23, p. 8021-8025, Nov. 2001.
67. LUMILEDS LIGHTING – Benefits of Lumileds solid state lighting solutions vs. conventional lighting. San Jose, application brief AB17, Mar. 2002.
68. LUMILEDS LIGHTING – Custom Luxeon design guide. San Jose, application brief AB 12, Apr. 2002.

69. McCABE, J.F. Cure performance of light-activated composites by differential thermal analysis (DTA). **Dent. Mater.**, Copenhagen, v. 1, n. 6, p. 231-234, Dec. 1985.
70. MAFEZZOLI, A. et al. Photopolymerization of dental composite matrices. **Biomaterials**, Guilford, v. 15, n. 15, p. 1221-1228, Dec. 1994.
71. MASUTANI, S. et al. Temperature rise during polymerization of visible light-activated composite resins. **Dent. Mater.**, Copenhagen, v. 4, n. 4, p.174-178, Aug. 1988.
72. MILLS, R.W. Blue light emitting diodes – another method of light curing? **Br. Dent. J.**, London, v. 178, n. 5, p. 169, Mar. 1995.
73. MILLS, R.W.; JANDT, K.D.; ASHWORTH, S.H. Dental composite depth of cure with halogen and blue light emitting diode technology. **Br. Dent. J.**, London, v. 186, n. 8, p. 388-391, Apr. 1999.
74. MILLS, R.W.; UHL, A.; JANDT, K.D. Optical power outputs, spectra and dental composite depths of cure, obtained with blue light emitting diodes (LED) and halogen light curing units. **Br. Dent. J.**, London, v. 193, n. 8, p. 459-463, Oct. 2002.
75. MONDELLI, R.F.L. et al. Avaliação das forças geradas durante a contração de polimerização de resinas compostas híbridas. **JBD: Rev. Ibero-Am. Odontol. Estet. Dent. Oper.**, Curitiba, v. 27, n. 7, p. 238-245, jul./set. 2003.

76. MOON, H.J. et al. Effects of various light curing methods on the leachability of uncured substances and hardness of a composite resin. **J. Oral Rehabil.**, Oxford, v. 31, n. 3, p. 258-264, Mar. 2004.
77. MUANGMINGSUK, A.; SENAWONGSE, P.; YUDHASARAPRASITHI, S. Influence of different polymerization techniques on marginal adaptation of class V restorations. **Am. J. Dent.**, San Antonio, v. 16, n. 2, p. 117-119, Apr. 2003.
78. MURDOCK, C.M.; LATTA, M.A. Effects of temperature on composite resin conversion. **J. Dent. Res.**, Washington, v. 81, sp. iss. A, p. A-84, 2002. Abstract 0471.
79. NAKAMURA, S.; MUKAI, T.; SENOH, M. High-power GaN P-N junction blue light emitting diodes. **Jpn. J. Appl. Phys. Lett.**, Tokyo, v. 30, n. 12A, p. L1998-L2001, Dec. 1991.
80. NEUMANN, M.G. et al. Molar extinction coefficients and the photon absorption efficiency of dental photoinitiators and light curing units. **J. Dent.**, Guildford, v. 33, n. 6, p. 525-532, July 2005.
81. NEUMANN, M.G. et al. The initial radicals yields and the efficiency of polymerization for various dental photoinitiators excited by different light curing units. **Dent. Mater.**, Copenhagen, v. 22, 2006. In Press.
82. NITTA, K. Effect of light guide tip diameter of LED-light curing unit on polymerization of light-cured composites. **Dent. Mater.**, Copenhagen, v. 21, n. 3, p. 217-223, Mar. 2005.

83. NOMOTO, R. Effect of light wavelength on polymerization of light cured resins. **Dent. Mater. J.**, Tokyo, v. 16, n. 1, p. 60-73, Mar. 1997.
84. NOMOTO, R.; McCABE, J.F.; HIRANO, S. Comparison of halogen, plasma and LED curing units. **Oper. Dent.**, Seattle, v. 29, n. 3, p. 287-294, May/June 2004.
85. NOMOTO, R.; McCABE, J.F.; HIRANO, S. Effect of aperture size on irradiance of LED curing units. **Dent. Mater.**, Copenhagen, v. 20, n. 7, p. 687-692, Sep. 2004.
86. OBERHOLZER, T.G.; DUPREEZ, I.C.; KIDD, M. Effect of LED curing on the microleakage, shear bond strength and surface hardness of a resin-based composite restoration. **Biomaterials**, Guildford, v. 26, n. 18, p. 3981-3986, June 2005.
87. OZTURK, B. et al. Temperature rise during adhesive and resin composite polymerization with various light curing sources. **Oper. Dent.**, Seattle, v. 29, n. 3, p. 325-332, May/June 2004.
88. PIEMJAI, M. et al. Effect of remaining demineralised dentine on dental microleakage accessed by a dye penetration: how to inhibit microleakage? **J. Dent.**, Guildford, v. 32, n. 6, p. 495-501, Aug. 2004.
89. PIOCH, T. et al. Applications of confocal laser scanning microscopy to dental bonding. **Adv. Dent. Res.**, Washington, v. 11, n. 4, p. 453-461, Nov. 1997.

90. PIOCH, T. et al. Effect of intrapulpal pressure simulation in vitro on shear bond strengths and hybrid layer formation. **Am. J. Dent.**, San Antonio, v. 14, n. 5, p. 319-323, Oct. 2001.
91. PRADELLE-PLASSE, N. et al. Influence of new light curing units and bonding agents on the microleakage of class V composite resin restorations. **Am. J. Dent.**, San Antonio, v. 16, n. 6, p. 409-413, Dec. 2003.
92. PUPPALA, R.; HEDGE, A.; MUNSHI, A.K. Laser and light cured composite resin restorations: in vitro comparison of isotope and dye penetrations. **J. Clin. Pediatr. Dent.**, Birmingham, v. 20, n. 3, p. 213-218, Mar. 1996.
93. RAHIOTIS, C. et al. Curing efficiency of various types of light-curing units. **Eur. J. Oral Sci.**, Copenhagen, v. 112, n. 1, p. 89-94, Feb. 2004.
94. RASTELLI, A.N.S. **Avaliação de um aparelho de luz halógena e um dispositivo LEDs na técnica de fotoativação trans-dental. Estudo de profundidade de polimerização pelos testes de dureza e espectroscopia de fluorescência.** 2004. 287f. Tese (Doutorado em Dentística Restauradora) - Faculdade de Odontologia, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2004.
95. REY, L. et al. Structural heterogeneities and mechanical properties of vinyl/dimethacrylate networks synthesized by thermal free radical polymerization. **Polymer**, London, v. 43, n. 11, p. 4375-4384, Nov. 2002.

96. SABBAGH, J. et al. Characterization of the inorganic fraction of resin composites. **J. Oral Rehabil.**, Oxford, v. 31, n. 11, p. 1090-1101, Nov. 2004.
97. SATO, T.; MIYASAKI, M.; RIKUTA, M. Real-time dimensional change in light-cured composites at various depths using laser speckle contrast analysis. **Eur. J. Oral Sci.**, Copenhagen, v. 112, n. 2, p. 538-544, Dec. 2004.
98. SCHERZER, T.; DECKER, U. The effect temperature on the kinetics of diacrylate photopolymerizations studied by real-time FTIR spectroscopy. **Polymer**, London, v. 41, n. 21, p. 7681-7690, Oct. 2000.
99. SHORTALL, A.C. How light source and product shade influence cure depth for a contemporary composite. **J. Oral Rehabil.**, Oxford, v. 32, n. 12, p. 906-911, Dec. 2005.
100. SHORTALL, A. C.; HARRINGTON, E. Temperature rise during polymerization of light-activated resin composites. **J. Oral Rehabil.**, Oxford, v. 25, n. 12, p. 908-913, Dec. 1998.
101. SIDERIDOU, I.; ACHILIAS, D.S.; KYRIKOU, E. Thermal expansion characteristics of light-cured dental resins and resin composites. **Biomaterials**, Guilford, v. 25, n. 15, p. 3087-3097, July 2004.
102. SOH, M.S.; YAP, A.U.J. Influence of curing modes on crosslink density in polymer structures. **J. Dent.**, Guildford, v. 32, n. 1, p. 321-326, Jan. 2004.

103. SOH, M.S.; YAP, A.U.J.; SIOW, K.S. Effectiveness of composite cure associated with different curing modes of LED lights. **Oper. Dent.**, Seattle, v. 28, n. 4, p. 371-377, July/Aug. 2003.
104. SONG, J.C.; SUNG, C.S. Fluorescence studies of diaminodiphenyl sulfone curing agent for epoxy cure characterization. **Macromolecules**, Washington, v. 26, n. 18, p. 4818-4824, Aug. 1993.
105. STANSBURY, J.W. et al. Conversion-dependent shrinkage stress and strain in dental resins and composites. **Dent. Mater.**, Copenhagen, v. 21, n. 1, p. 56-67, Jan. 2005.
106. STRANG, R. et al. In-vitro temperature rises produced by five polymerizing light sources. **Restorative Dent.**, Epsom, v. 5, n. 1, p. 33-35, May 1988.
107. TARLE et al. Composite conversion and temperature rise using a conventional, plasma arc, and an experimental blue LED curing unit. **J. Oral Rehabil.**, Oxford, v. 29, n. 7, p. 662-667, July 2002.
108. TRUFFIER-BOUTRY, D. et al. A physico-chemical explanation of the post-polymerization shrinkage in dental resins. **Dent. Mater.**, Copenhagen, v. 22, 2006. In Press.
109. TRUJILLO, M.; NEWMAN, S.M.; STANSBURY, J.W. Use of near-IR to monitor the influence of external heating on dental composite photopolymerization. **Dent. Mater.**, Copenhagen, v. 20, n. 8, p. 766-777, Oct. 2004.

110. TSAI, P.C.L.; MEYERS, I.A.; WALSH, L.J. Depth of cure and surface microhardness of composite resin with blue LED curing lights. **Dent. Mater.**, Copenhagen, v. 20, n. 4, p. 364-369, May 2004.
111. UHL, A.; MILLS, R.W.; JANDT, K.D. Optical power outputs, spectra and dental composite depths of cure, obtained with blue light emitting diode (LED) and halogen light curing units (LCUs). **Br. Dent. J.**, London, v. 193, n. 8, p. 459-463, Oct. 2002.
112. UHL, A.; MILLS, R.W.; JANDT, K.D. Polymerization and light-induced heat of dental composites cured with LED and halogen technology. **Biomaterials**, Guilford, v. 24, n. 10, p. 1809-1820, May 2003.
113. UHL, A.; SIGUSCH, W.B.; JANDT, K.D. Second generation LEDs for the polymerization of oral biomaterials. **Dent. Mater.**, Copenhagen, v. 20, n. 1, p. 80-87, Jan. 2004.
114. UHL, A. et al. Knoop hardness depth profiles and compressive strength of selected dental composites polymerized with halogen and LED light curing technologies. **J. Biomed. Mater. Res.** New York, v. 63, n. 6, p. 729-738, Oct. 2002.
115. UHL, A. et al. The influence of storage and indenter load on the Knoop hardness of dental composites polymerized with LED and halogen Technologies. **Dent. Mater.**, Copenhagen, v. 20, n. 1, p. 21-28, Jan. 2004.

116. VAIDYANATHAN, J. et al. Thermoanalytical characterization of visible light cure dental composites. **J. Oral Rehabil.**, Oxford, v. 19, n. 1, p. 49-64, Jan. 1992.
117. VRENTAS, J.S.; DUDA, J.L. Diffusion in Polymer – solvent systems. I Reexamination of the free volume theory. **J. Polymer Sci.**, New York, v. 15, n. 3, p. 403-416, Mar. 1977.
118. VRENTAS, J.S.; DUDA, J.L. Diffusion in Polymer – solvent systems. II A predictive theory for the development of diffusion coefficients on temperature, concentration and molecular weight. **J. Polymer Sci.** New York, v. 15, n. 3, p. 417-439, Mar. 1977.
119. WATSON, T.F.; BOYDE, A. confocal light microscopic techniques for examining dental operative procedures and dental materials. **Am. J. Dent.**, San Antonio, v. 4, n. 4, p. 193-200, Aug. 1991.
120. WATTS, D.C. Reaction kinetics and mechanics in photopolymerized networks. **Dent. Mater.**, Copenhagen, v. 21, n. 1, p. 27-35, Jan. 2005
121. WATTS, D.C.; HAYWOOD, C.M.; SMITH, R. Thermal diffusion through composite restorative materials. **Br. Dent. J.**, London, v. 154, n. 19, p. 101-103, Feb. 1983.
122. WATTS, D.C.; McANDREW, R.; LLOYD C.H. Thermal diffusivity of composite restorative materials. **J. Dent. Res.**, Chicago, v. 66, n. 10, p. 1576-1578, Oct. 1987.

123. WHITTERS, C.J.; GIRKIN, J.M.; CAREY, J.J. Investigation into the use of InGaN LEDs for the curing of dental composite. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON LASER IN DENTISTRY, 6., 1998, Maui. **Proceedings...** Maui, 1988. p. 178-180.
124. WHITTERS, C.J.; GIRKIN, J.M.; CAREY, J.J. Curing of dental composites by use of InGaN light emitting diodes. **Op. Lett.**, New York, v. 24, n. 1, p. 67-68, Jan. 1999.
125. WIGGINS, K.M. et al. Curing performance of a new-generation light-emitting diode dental curing unit. **J. Am. Dent. Assoc.**, Chicago, v. 135, n. 10, p. 1471-1479, Oct. 2004.
126. WU, W.-I. Wear mechanisms of dental composite resins. In: LEINFELDER, K.F.; TAYLOR, D.F. (Ed.). *Posterior composites - Proceedings of the International Symposium on Posterior Composite Resins*. Chapel Hill, 1984. p. 127-146.
127. XU, H.C.; LIU, W.Y; WANG, T. Measurement of thermal expansion coefficient of human teeth. **Aust. Dent. J.**, Sidney, v. 34, n. 6, p. 530-535, July 1989.
128. YAP, A.U.J.; SOH, M.S. Thermal emission by different curing units. **Oper. Dent.**, Seattle, v. 28, n. 3, p. 260-266, May/June 2003.
129. ZANDONÁ, A.G.F. et al. Effect of two fluorescent dyes on color of restorative materials. **Am. J. Dent.**, San Antonio, v. 10, n. 4, p. 203-207, Aug. 1997.

## APÊNDICES

## Apêndice A

Tabela A1 - Porcentagem de penetração do corante em corpos-de-prova da resina composta de acordo com o aparelho de fotopolimerização e a temperatura de cura para 40 segundos de fotoativação

Aparelho	Temperatura de cura (°C)				
	0	25	50	75	100
Halógeno	90,32	89,86	14,75	9,47	23,75
	98,43	88,33	5,81	22,01	17,62
	90,60	89,61	14,71	18,39	14,64
	84,44	78,66	12,99	22,79	10,97
	89,29	90,70	29,89	12,52	15,50
LED 1	81,40	88,57	23,96	14,44	32,92
	88,32	88,92	38,15	11,78	28,80
	93,23	89,43	41,98	5,73	24,89
	92,51	86,87	46,72	13,73	16,21
	84,58	79,09	28,36	23,49	43,01
LED 2	91,02	89,66	46,32	22,17	26,72
	81,03	85,80	25,10	20,30	40,72
	91,28	86,11	36,71	38,23	51,18
	90,79	95,49	24,77	18,19	36,54
	89,08	83,91	34,06	32,00	42,16

Tabela A2 - Porcentagem de penetração do corante em corpos-de-prova da resina composta de acordo com o aparelho de fotopolimerização e a temperatura de cura para 60 segundos de fotoativação

Aparelho	Temperatura de cura (°C)				
	0	25	50	75	100
Halógeno	90,66	77,94	7,99	5,12	4,76
	84,57	60,87	13,02	7,47	13,52
	92,29	76,11	9,71	18,81	20,06
	79,60	70,68	18,20	14,05	9,83
	91,70	60,68	8,02	28,99	12,04
LED 1	95,73	74,94	26,24	38,48	7,40
	86,22	85,39	21,95	15,13	9,10
	91,07	86,57	28,35	28,55	24,73
	90,56	77,90	5,26	17,31	11,87
	91,36	82,90	9,96	15,32	29,90
LED 2	86,24	82,36	7,99	24,99	33,52
	87,23	84,32	9,11	25,34	26,87
	90,82	73,94	12,60	14,08	26,83
	92,26	86,62	3,39	17,00	25,47
	88,41	89,57	11,25	14,87	42,96

Tabela A3 - Sumário da análise de variância para avaliar os efeitos dos fatores em estudo e suas interações sobre a porcentagem de penetração do corante

Efeito	Graus de liberdade	Média Quadrática	F	p
Aparelho	2	975,05	20,03	<0,001 *
Tempo	1	1611,18	33,10	<0,001 *
Temperatura	4	38014,53	781,07	<0,001 *
Aparelho*Tempo	2	52,71	1,08	0,342
Aparelho*Temperatura	8	218,68	4,49	<0,001 *
Tempo*Temperatura	4	341,01	7,01	<0,001 *
Aparelho*Tempo*Temperatura	8	147,91	3,04	0,004 *
Resíduo	120	48,67		

Homogeneidade de variâncias:  $p= 0,050$  (Levene)

Normalidade dos resíduos:  $p= 0,139$  (Shapiro-Wilk)

\*significativo:  $p<0,025$  com correção de Bonferroni

Tabela A4a - Sumário da análise de variância para avaliar os efeitos dos fatores em estudo e suas interações sobre a porcentagem de penetração do corante, considerando somente as temperaturas de cura 0°C e 25°C

Fonte de variação	Graus de liberdade	Média quadrática	F	p
Aparelho	2	78,22	2,97	0,061
Tempo	1	298,53	11,35	0,001 *
Temperatura	1	648,55	24,66	<0,001 *
Aparelho*Tempo	2	138,24	5,26	0,009 *
Aparelho*Temperatura	2	73,43	2,79	0,071
Tempo*Temperatura	1	358,29	13,62	0,001 *
Aparelho*Tempo*Temperatura	2	30,16	1,15	0,326
Resíduo	48	26,30		

Homogeneidade de variâncias:  $p= 0,504$  (Levene)

Normalidade dos resíduos:  $p= 0,057$  (Shapiro-Wilk)

\*significativo:  $p<0,025$  com correção de Bonferroni

Tabela A4b - Valores-p do teste de Tukey para a comparação de médias de porcentagem penetração do corante entre tempos de fotoativação (t) em cada aparelho fotopolimerizador (independente da temperatura de cura)

Aparelho	t(s)	Média	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}
Halógeno	40	89,0	{1}	0,001	0,974	0,832	1,000	0,892
	60	78,5	{2}	0,001	0,005	0,017	0,001	0,012
LED 1	40	87,3	{3}	0,974	0,005	0,998	0,996	1,000
	60	86,3	{4}	0,832	0,017	0,998	0,934	1,000
LED 2	40	88,4	{5}	1,000	0,001	0,996	0,934	0,966
	60	86,6	{6}	0,892	0,012	1,000	1,000	0,966

$p<0,025$  indica significância devido correção de Bonferroni

Tabela A4c - Valores-p do teste de Tukey para a comparação de médias de porcentagem penetração do corante entre temperaturas de cura (T) em cada tempo de fotoativação (independente do aparelho fotopolimerizador)

t(s)	T(°C)	Média	{1}	{2}	{3}	{4}
40	0	89,1	{1}	0,804	0,996	<0,001
40	25	87,4	{2}	0,804	0,674	<0,001
60	0	89,5	{3}	0,996	0,674	<0,001
60	25	78,1	{4}	<0,001	<0,001	<0,001

p<0,025 indica significância devido correção de Bonferroni

Tabela A5a - Sumário da análise de variância para avaliar os efeitos dos fatores em estudo e suas interações sobre a porcentagem de penetração do corante, considerando as temperaturas de cura 50°C, 75°C e 100°C

Fonte de variação	Graus de liberdade	Média quadrática	F	p
Aparelho	2	1097,77	17,26	<0,001 *
Tempo	1	1422,22	22,37	<0,001 *
Temperatura	2	207,15	3,26	0,044
Aparelho*Tempo	2	179,80	2,83	0,066
Aparelho*Temperatura	4	300,17	4,72	0,002 *
Tempo*Temperatura	2	448,08	7,05	0,002 *
Aparelho*Tempo*Temperatura	4	148,07	2,33	0,064
Resíduo	72	63,58		

Homogeneidade de variâncias: p= 0,296 (Levene)

Normalidade dos resíduos: p= 0,052 (Shapiro-Wilk)

\*significativo: p<0,025 com correção de Bonferroni

Tabela A5b - Valores-p do teste de Tukey para a comparação de médias de porcentagem de penetração do corante entre temperaturas de cura (Tcura) em cada aparelho fotopolimerizador (independente do tempo de fotoativação)

Aparelho	Tcura (°C)	Média	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}	{7}	{8}	{9}	
H	50	13,5	{1}		0,999	1,000	0,008	0,905	0,194	0,458	0,213	<0,001
	75	16,0	{2}	0,999		1,000	0,061	0,999	0,589	0,875	0,620	<0,001
	100	14,3	{3}	1,000	1,000		0,016	0,963	0,292	0,600	0,317	<0,001
L1	50	27,1	{4}	0,008	0,061	0,016		0,280	0,958	0,761	0,948	0,356
	75	18,4	{5}	0,905	0,999	0,963	0,280		0,940	0,997	0,951	<0,001
	100	22,9	{6}	0,194	0,589	0,292	0,958	0,940		1,000	1,000	0,023
L2	50	21,1	{7}	0,458	0,875	0,600	0,761	0,997	1,000		1,000	0,005
	75	22,7	{8}	0,213	0,620	0,317	0,948	0,951	1,000	1,000		0,020
	100	35,3	{9}	<0,001	<0,001	<0,001	0,356	<0,001	0,023	0,005	0,020	

p<0,025 indica significância devido correção de Bonferroni

Tabela A5c - Valores-p do teste de Tukey para a comparação de médias de porcentagem de penetração do corante entre temperaturas de cura (Tcura) em cada tempo de fotoativação (t) (independente do aparelho fotopolimerizador)

Tempo	Tcura (°C)	Média	{1}	{2}	{3}	{4}	{5}	{6}	
40	50	28,3	{1}		0,025	1,000	0,000	0,026	0,058
40	75	19,0	{2}	0,025		0,023	0,293	1,000	1,000
40	100	28,4	{3}	1,000	0,023		0,000	0,024	0,053
60	50	12,9	{4}	0,000	0,293	0,000		0,290	0,162
60	75	19,0	{5}	0,026	1,000	0,024	0,290		1,000
60	100	19,9	{6}	0,058	1,000	0,053	0,162	1,000	

p<0,025 indica significância devido a correção de Bonferroni

## Apêndice B

Rotina de procedimentos criada no MatLab para obtenção das imagens médias:

```

clc
clear
disp('Quantos arquivos deseja processar?');
Narq=input('em media 30 seg por arquivo: ');

%Entrada dos arquivos para calcular a imagem media

for i=1:Narq
    disp(i);
    file=input('Arquivo: ','s');
    arq(i,1)={file};
end

% Matriz Media das imagens

file=char(arq(i,1));
Matriz=imread(file);
[m,n,p]=size(Matriz);
soma=zeros(m,n,p);

for s=1:Narq
    arqv=char(arq(s,1));
    MatAux=imread(arqv);
    MatIn=double(MatAux);
    soma=soma+MatIn;
end

MatAux2=soma/Narq;
MatOut=uint8(MatAux2);
MatOutG=rgb2gray(MatAux2/255);
Hist=imhist(MatOutG);
FileRGB=input('Arquivo RGB: ','s');
%FileGray=input('Arquivo Gray: ','s');
imwrite(MatOut,FileRGB,'bmp');
%imwrite(MatOutG,FileGray,'bmp');
%figure, imshow(MatOut);
%figure, imshow(MatOutG);
%figure, imhist(MatOutG);

```

```

sum=0;
suma=0;
[m,n]=size(Hist);
for i=1:m
    for j=1:n
        sum = sum + Hist(i,j)*(i-1)./255;
        suma = suma + Hist(i,j);
    end
end
PixelMed=sum./suma;
disp('Pixel Medio');
disp(PixelMed);

disp('Acabou o processo. Manda mais! :)');

```

Rotina de procedimentos criada no MatLab para obtenção da concentração de rodamina 6G a partir da imagem em escala de cinza:

```

clc;
clear;
dbmp=dir('*.*.bmp'); % Struct contendo os arquivos *.jpg
bmpnames={dbmp.name}; % Nomes do arquivo
[sel,ok] = listdlg ( ...
    'ListString', bmpnames, ... % Lista de opcoes
    'ListSize',[220 150], ... % Tamanho da lista
    'InitialValue', 1, ... % Primeira opcao
    'Name','Arquivos BMP', ... % Titulo da caixa de dialogo
    'PromptString','Diretorio localizado em: C:\matlabR12\work', ... %
Prompt
    'OKString', 'Exibir', ... % Tecla OK
    'CancelString', 'Cancela', ... % Tecla Cancel
    'SelectionMode', 'single'); % Modo de selecao
if ok == 1 % Verifica retorno OK
    a=imread(bmpnames{sel}); % Exibe a imagem
    figure, image(a);
end
% Transformando a matriz imagem para escala de Cinza

I = rgb2gray(double(a)./255);
figure, imshow(I);

% achar o valor maximo e minimo da matriz RGB

```

```

%colorbar; % barra lateral que indica escala de cinza
x0=1000;
x1=0;
y0=1000;
y1=0;
Vtrash=0.075;

[m,n]=size(I); % size (informa o numero de linhas e colunas)
for i=1:m
    for j=1:n
        % (i,j)=0.0035
        if I(i,j) >= Vtrash
            if i <= x0
                x0 = i;
            elseif i >= x1;
                x1 = i;
            end
            if j <= y0;
                y0 = j;
            elseif j >= y1;
                y1 = j;
            end
        end
    end
end

disp('coordenada de P0');
disp([x0,y0]);
disp('coordenada de P1');
disp([x1,y1]);

pixel=0;
rodam=0;
J=zeros(m,n);

% apresentacao de tempo de espera

h=waitbar(0,'Em processamento aguarde :');
for i=1:2000
    waitbar(i/2000,h);
end
close(h)

for i=x0:x1

```

```
for j=y0:y1
    if I(i,j)>=Vtrash
        rodam = rodam + 1;
        pixel = pixel + 1;
        J(i,j)=1;
    else
        pixel = pixel + 1;
        J(i,j)=0;
    end
end
end
end
```

```
porc = rodam/pixel;
Porc = porc*100;
disp('Area penetrada pela Rodamina em porcentagem: ');
disp(Porc);
figure, imshow(J);
```

SILVA JÚNIOR, M.E. **Quantificação da penetração de um corante orgânico em uma resina composta fotopolimerizada em diversas temperaturas de cura por LEDs azuis e uma lâmpada halógena.** 2006. 201 f. Dissertação (Mestrado em Dentística Restauradora) - Faculdade de Odontologia, Universidade Estadual Paulista, 2006.

## Resumo

Com o desenvolvimento dos aparelhos LEDs para fotopolimerização de resinas compostas, intensidades maiores puderam ser atingidas sem grandes elevações de temperatura na massa da resina composta e na estrutura dental decorrentes da irradiância em comparação a aparelhos halógenos. Esse novo cenário foi o ponto de partida para o desenvolvimento desse trabalho que utilizou variadas temperaturas de cura ( $T_{cura}$ ) (0, 25, 50, 75, 100°C) para a fotopolimerização de uma resina composta (Filtek Z250, 3M ESPE) por 40 e 60 segundos, utilizando o aparelho halógeno Gnatus Optilight Digital (halógeno) e dois LEDs que empregam uma nova tecnologia de montagem de diodos: LEC 1000 e Bright LEC (MM Optics)(LED 1 e LED2 respectivamente). A influência da temperatura de cura somada a outras variáveis estudadas foram avaliadas utilizando uma metodologia desenvolvida e aprimorada no IFSC/USP em que a penetração de um corante fluorescente no corpo da resina composta polimerizada é quantificada utilizando espectroscopia de fluorescência. De acordo com os dados finais submetidos à análise de variância, pode-se averiguar a presença de dois grupos de resultados: entre 0 e 25°C em que ambas obtiveram uma maior porcentagem de penetração do corante comparado às outras  $T_{cura}$  com uma variação na penetração de 69,26 +/- 8,19% até 90,99 +/- 3,38%. Na análise desse grupo o efeito tempo e temperatura foram significativos ( $p < 0,05$ ) sendo que a menor penetração de corante ocorreu com 60 segundos de fotoativação e esta penetração foi em média, menor com a  $T_{cura}$  de

25°C. Algumas interações mostraram que houve dependência entre aparelho e tempo e entre tempo e temperatura; o outro grupo refere-se as Tcura de 50, 75 e 100°C em que apesar do valor-p próximo de 0,05, o efeito temperatura foi significativo. A penetração do corante variou de 8,87 +/- 3,55 até 39,47 +/- 8,9%. Os efeitos aparelho e tempo foram altamente significativos. A penetração com o tempo de 60 segundos foi em média menor. Exceto com o aparelho LED 1, as porcentagens de penetração do corante foram maiores com a Tcura de 100°C. A menor média foi referente a Tcura de 50°C e 60 segundos de fotoativação.

**Palavras-chave:** Luz visível; polímeros; transferência de calor; difusão; fluorescência.

SILVA JÚNIOR, M.E. **Quantity of penetration of an organic dye in a composite resin photopolymerized in a variety of cure temperatures by blue LEDs and a halogen lamp.** 2006. 201 f. Dissertação (Mestrado em Dentística Restauradora) - Faculdade de Odontologia, Universidade Estadual Paulista, 2006.

## **Abstract**

With the development of the LED equipment to photopolymerization of composite resin, greater intensities could be reached without greater elevation of temperature in the mass of the composite resin and in the dental structure arising from the irradiance in comparison to halogen equipments. This new scenario was the beginning for the development of this work that used a variety of cure temperatures ( $T_{cure}$ )(0, 25, 50, 75, 100°C), to a photopolymerization of a composite resin (Filtek Z250, 3M ESPE) for 40 and 60 seconds, using the halogen equipment Gnatus Optilight Digital (halogen) and two LEDs that use a new technology of assembly diodes: LEC 1000 and Bright LEC (MM Optics)(LED 1 and LED 2 respectively). The influence of cure temperature added by other variables studied were evaluated using a methodology developed and improved in the IFSC/USP in that the penetration of a fluorescent dye in the body of the photopolymerized composite resin is quantified using fluorescence spectroscopy. According to the final data submitted to an analysis of variance, it could verify the presence of two groups of results: between 0 and 25 °C both had a great percentage of the dye penetration compared to other  $T_{cure}$  with a variation in penetration from 69,26 +/- 8,19 % up to 90,99 +/- 3,38 %. In this analysis the effect time and temperature were highly expressive ( $p < 0,05$ ) and the smaller dye penetration happened to 60 seconds of photoactivation and this penetration were in media, smaller with the  $T_{cure}$  of 25°C. The results showed that there was interaction between the equipment and time and

between time and temperature; the other group is concerning the Tcure from 50, 75 and 100°C in spite of the p-value near 0,05 the effect temperature were expressive. The penetration of the dye ranged from 8,87 +/- 3,55 up to 39,47 +/- 8,9 %. The effect equipment and time were highly expressive. The penetration with the time of 60 seconds was in average smaller. Except with the equipment LED 1, the percentages of the dye penetration were bigger with the Tcure of 100°C. The smallest average were the Tcure of 50°C and 60 seconds of photoactivation.

**Keywords:** Visible light; polymers; heat transference; diffusion; fluorescence.