

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
FACULDADE DE FARMÁCIA, ODONTOLOGIA E ENFERMAGEM  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ODONTOLOGIA

ANDRÉA GALVÃO MARINHO BOMFIM

INFLUÊNCIA DOS PROTOCOLOS DE FOTOATIVAÇÃO NA MICRODUREZA E NO  
GRAU DE CONVERSÃO DE UMA RESINA COMPOSTA

FORTALEZA  
2009

ANDRÉA GALVÃO MARINHO BOMFIM

INFLUÊNCIA DOS PROTOCOLOS DE FOTOATIVÇÃO NA MICRODUREZA E NO  
GRAU DE CONVERSÃO DE UMA RESINA COMPOSTA

Dissertação submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Odontologia, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre.

Área de concentração: Clínica Odontológica

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Lima Santiago

FORTALEZA  
2009

ANDRÉA GALVÃO MARINHO BOMFIM

INFLUÊNCIA DOS PROTOCOLOS DE FOTOATIVACÃO NA MICRODUREZA E NO  
GRAU DE CONVERSÃO DE UMA RESINA COMPOSTA

Dissertação submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Odontologia,  
da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título  
de Mestre, área de concentração em Clínica Odontológica.

Aprovada em \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Sérgio Lima Santiago  
Universidade Federal do Ceará (Orientador)

---

Prof. Dr.  
Universidade Federal do Ceará

---

Prof. Dr.  
Universidade de Fortaleza

A Deus, por toda a força e luz que me proporcionou durante esta árdua jornada, repleta de conhecimentos e obstáculos que concorreram para meu engrandecimento.

## AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

Ao Prof. Dr. Sérgio Lima Santiago, coordenador do Curso de Mestrado em Odontologia da Universidade Federal do Ceará, pela diligente e competente missão de orientador e pela paciência e disponibilidade em todas as etapas deste trabalho.

Aos Profs. Drs. Josué Mendes Filho e Eduardo Bedê, do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, pela abertura em viabilizar os testes de espectroscopia Raman e possível concretização desta pesquisa, estabelecendo uma rica parceria científica com o Curso de Mestrado em Odontologia.

Aos funcionários Lúcia e Germano, que contribuíram para a realização desse projeto árduo e enriquecedor.

A todos os colegas de turma, especialmente Vanara, Mary, Fabianni e Juliana, que compartilharam todos os momentos dessa caminhada.

Aos meus pais, Odorico e Glória, que sempre me incentivaram a buscar conhecimento e crescimento intelectual e pessoal, contribuindo para o engrandecimento deste trabalho.

Ao meu amantíssimo esposo, Mitchel, que me apoiou nos momentos de necessidades e participou efetivamente na concretização deste trabalho.

Às minhas filhas, Marina e Júlia, que sentiram, por várias vezes, a ausência da mãe durante um período bastante extenso.

Aos meus irmãos, Rocino, Thiago, Leonardo e Guilherme, que contribuíram e tornaram possível o término deste trabalho.

Às minhas queridas irmãs, Luciana e Olívia, que foram fundamentais para a efetivação deste trabalho, dispensando-me tanto esforço de suas partes.

Aos meus cunhados, Paulo e Antônio Jorge, pela contribuição fundamental para o engrandecimento e conclusão desta pesquisa.

## RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar *in vitro* o grau de conversão da resina composta Filtek Z 350 (3M ESPE), na cor A3, empregando a luz halógena pelo aparelho VIP (Variable Intensity Polymerizer) Júnior (Bisco), utilizando três protocolos de fotoativação, a saber: convencional 500mW/cm<sup>2</sup> por 40s; gradual 300mW/cm<sup>2</sup> por 3s e, em seguida, 500mW/cm<sup>2</sup> por 30s; pulso tardio 300mW/cm<sup>2</sup> por 3s, com pausa de 3 min; e 300mW/cm<sup>2</sup> por 30s. O grau de conversão da resina foi obtido através do teste de microdureza Knoop e espectrografia Raman. Uma matriz metálica, bipartida, com orifício central de 2,5mm de profundidade e 5mm de diâmetro, foi utilizada para confecção dos corpos de prova, que foram fotoativados segundo os protocolos descritos. Foram confeccionados cinco corpos de prova de cada tipo de protocolo para o ensaio de microdureza e uma amostra de cada protocolo para o teste de Raman. Os testes foram realizados 24 horas após a polimerização dos corpos de prova, que foram armazenados a seco, ao abrigo da luz e à temperatura ambiente. Na microdureza, cinco indentações foram realizadas em cada superfície (topo e base) do corpo de prova com uma carga de 10gf por 10s. O Raman foi realizado no centro da amostra do topo e da base. Os resultados obtidos foram submetidos à Análise de Variância a 2 critérios e ao teste de comparações múltiplas de Student-Newman-Keuls, a um nível de significância de 5%. Pode-se observar que houve diferenças estatisticamente significantes entre os protocolos de fotoativação utilizados, quando a análise foi realizada no topo dos espécimes, sendo que a fotoativação convencional apresentou os maiores valores de dureza. Entretanto, quando a mensuração da dureza foi realizada na extremidade oposta dos espécimes (base), não foram observadas diferenças estatisticamente significantes entre os protocolos de fotoativação. Contudo, nas comparações entre os

valores de dureza observados em relação à localização da mensuração (topo ou base), pode-se observar que os valores obtidos no topo dos espécimes foram estatisticamente superiores aos observados na base dos mesmos, com exceção do protocolo pulso tardio, onde não houve diferença estatisticamente significativa entre as superfícies do topo e da base. O teste de Raman confirmou os resultados achados na microdureza, com o grau de conversão da resina, sendo maior nas superfícies de topo e com maior conversão dos protocolos convencional e soft start.

**Palavras-chave:** Resinas compostas, teste de microdureza, protocolos de fotoativação, grau de conversão.

## ABSTRACT

This study evaluate the degree of conversion of composite resin Filtek Z 350 (3M ESPE), on shade A3, using halogen light VIP (Variable Intensity Polymerizer) Junior (Bisco) utilizing three light curing protocols, they are: standard 500mW/cm<sup>2</sup> by 40 sec; soft start 300mW/cm<sup>2</sup> by 3 sec and after 500mW/cm<sup>2</sup> by 30 sec; pulse delay 300mW/cm<sup>2</sup> by 3 sec, stop by 3 min and 100mW/cm<sup>2</sup> by 30 sec. The degree of conversion of the resin was analyzed by the test of microhardness Knoop and Raman spectroscopy. Five samples of each type of protocol for the microhardness test had been confectioned and one sample of each protocol for the test of Raman. The tests had been made 24 hours after the polymerization of the samples, that had been stored the dry one, protected from the light and at room temperature. In the microhardness, five indentations had been made in each surface (top and bottom) of the sample with a load of 10gf for 10s. The Raman was obtained from the center of the sample of the top and the bottom surfaces. The results had been submitted the Two-Way ANOVA and to the test of multiple comparisons of Student-Newman-Keuls, to a level of significance of 5%. It can be observed that it had statistical significant differences between the used curing protocols when the analysis was made in the top of specimens, being that the standard curing protocol presented biggest values of hardness. However, when the value of the hardness was obtained from in the opposing extremity of specimens (bottom), statistical significant differences between the curing protocols had not been observed. In the comparisons between the values of hardness observed in relation to the localization of the indentation, it can be observed independently that the values obtained in the top of specimens had been statistical differences, with exception for the protocol pulse delay, where had not significant statistical difference between the surfaces of top and bottom. The test of Raman confirmed the results finds in the microhardness, with the degree of conversion of resin higher in top surface, and with bigger degree of conversion of the conventional and soft start protocols.

**Key-words:** Composites resins, microhardness test, curing light protocols, degree of conversion

**SUMÁRIO**

INTRODUÇÃO.....	10
OBJETIVO .....	18
CAPÍTULO 01 .....	19
CONCLUSÃO.....	32
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	33

## INTRODUÇÃO

As restaurações de resina composta vêm se tornando cada vez mais populares devido a sua estética e sua fácil técnica de fotopolimerização. As resinas compostas polimerizadas por luz visível geralmente possuem canforoquinona e amina terciária para iniciar a polimerização após a irradiação com luz visível<sup>13</sup>. O processo de polimerização somente se efetiva nos locais onde houver incidência de luz, apresentando um comprimento de onda que varie, no espectro das radiações eletromagnéticas, entre 460 e 480 nm, o qual é capaz de ativar o componente fotossensível presente nas resinas compostas. Entretanto, durante a polimerização, ocorre a contração da resina, causando um estresse na interface dente-restauração, sendo este um dos principais fatores que levam à falha da restauração<sup>44</sup>.

As resinas compostas são largamente indicadas como material restaurador, em razão também da maior conservação da estrutura dentária remanescente, uma vez que a extensão do preparo cavitário se restringe à remoção do tecido cariado e adequação das paredes circundantes, possibilitando a obtenção de restaurações conservativas, menos sujeitas às variabilidades volumétricas, e às resultantes dos esforços mastigatórios e de oclusão<sup>33</sup>. As resinas compostas são constituídas de uma matriz orgânica com moléculas de monômeros, geralmente de bisfenol-glicidil metacrilato (Bis-GMA), de uma matriz inorgânica composta de partículas de carga, além de iniciadores, inibidores, estabilizadores e pigmentos<sup>6,4,62</sup>. A matriz orgânica e, principalmente, as partículas inorgânicas passaram por modificações em virtude de inúmeras pesquisas desenvolvidas com esses materiais, como alteração do tipo, da quantidade e do tamanho das partículas, aumentando a resistência ao desgaste e fazendo com que a resina composta se comporte adequadamente diante de restaurações em dentes posteriores.

O entendimento do mecanismo da contração de polimerização é um dos alvos de pesquisadores na área da Odontologia Restauradora. A contração desses compósitos é de natureza molecular e, conseqüente, da aproximação dos monômeros na formação da cadeia polimérica, ou seja, em função das ligações ocorridas entre os monômeros após a ativação para polimerização<sup>43,45</sup>.

Uma evolução importante no campo das resinas compostas está relacionada ao sistema de ativar a reação de polimerização desses materiais, pois as primeiras resinas

compostas iniciavam o seu processo de polimerização por uma reação química<sup>6,74</sup>, através da mistura de duas pastas (base e catalisadora). Entretanto, esse sistema possui algumas desvantagens, tais como a incorporação de bolhas no ato da manipulação das pastas, diminuindo a resistência<sup>6,33,58</sup> e aumentando a vulnerabilidade ao manchamento superficial desses materiais<sup>58</sup>.

Sistemas fotoativados<sup>64</sup> foram desenvolvidos, a fim de evitar tais problemas, onde não é necessária a manipulação de duas pastas para o início da ativação da reação, mas sim a aplicação de apenas uma pasta, com elemento fotossensível, que tem polimerização iniciada por radiação, decorrente de uma energia luminosa ou fonte de luz. As resinas ativadas pela luz visível apresentam polimerização mais rápida, são polimerizadas através de estrutura dentária, têm melhores propriedades físicas, além de eliminar iniciadores como aminas aromáticas, onde há melhoria na estabilidade da cor. A canforoquinona é o fotoiniciador presente na maioria das resinas compostas disponíveis no mercado, capaz de absorver a energia dentro do comprimento de onda específico da luz e iniciar o processo de polimerização<sup>6,33</sup>.

A polimerização das resinas compostas fotoativadas por luz visível começa quando ocorre a exposição da canforoquinona a uma luz com um comprimento de onda de 450 a 500nm. A canforoquinona absorve os fótons de forma a entrar em um estado reativo, denominado tripleto, havendo também a presença de um co-iniciador, que é uma amina terciária, cuja função é auxiliar na formação de radicais livres. Esses são moléculas altamente energéticas, que buscam ligações com os monômeros resinosos, quebrando as ligações duplas covalentes (C=C) presentes nesses monômeros, formando um complexo radical-monômero, o qual procura fazer mais ligações com outros monômeros, resultando em uma molécula maior, o polímero<sup>33,73</sup>.

Uma conversão incompleta das duplas ligações carbônicas ocorre na reação de polimerização de resinas compostas à base de dimetacrilatos, ativadas por luz visível, deixando uma quantidade significativa de grupos metacrilatos não convertidos<sup>6,29,31</sup>. Porém, recomenda-se como grau de conversão adequado, valores obtidos entre 55 e 75%, em condições normais de irradiação<sup>6,14,30</sup>. A presença de monômeros residuais decorre, provavelmente, da perda da mobilidade dos grupos reativos, causada pela rápida formação de ligações cruzadas na cadeia de polímeros<sup>29</sup>, aumentando a viscosidade da matriz

orgânica. A alta viscosidade observada nos estágios iniciais da reação química impede que a polimerização ocorra completamente<sup>4</sup>.

As propriedades físicas e mecânicas de uma restauração podem ser comprometidas em virtude da presença de monômeros residuais na matriz polimérica, agindo como plastificantes<sup>54,55</sup>. Falhas clínicas, como o aparecimento de fendas na interface dente-restauração, permitindo que haja microinfiltração marginal, cáries recorrentes e efeitos pulpares adversos, levando à falha da restauração, podem estar associadas a um baixo grau de conversão<sup>13,74</sup>. Dessa forma, os materiais resinosos devem apresentar um grau de conversão adequado para se obter boas restaurações<sup>57</sup>. O grau de conversão de uma resina composta depende de uma série de fatores, entre os quais o tipo de fonte de luz; a densidade de potência<sup>49,58,80</sup>; o comprimento de onda da luz emitida; a composição química do material, com relação ao tipo e concentração de monômero; o iniciador e inibidor presentes<sup>49,58,59,63</sup>; as partículas de carga (tipo, tamanho, quantidade)<sup>20,35,63,58,80</sup>; o tempo de exposição<sup>59,78,80</sup>; o diâmetro da ponteira; a profundidade e cor da resina composta<sup>13,58,80</sup>; e a modulação da fotoativação<sup>63,78</sup>.

O grau de conversão de uma resina pode ser determinado por meio de uma variedade de métodos, sejam eles diretos ou indiretos. Os métodos indiretos, para determinação do grau de conversão, constituem testes de propriedades mecânicas, como dureza e resistência flexural<sup>31</sup>. São métodos bastante utilizados, em razão da facilidade de preparação do espécime, baixo custo, disponibilidade de equipamentos e metodologia de fácil aplicação. A dureza é uma propriedade mecânica de difícil definição e representa a interação de outras propriedades físicas e mecânicas dos materiais, cujo valor é obtido mediante a aplicação de uma carga, através de um penetrador acoplado a equipamentos específicos. O conceito de dureza mais aceito é o de resistência à indentação, ou seja, é a resistência do material à deformação plástica. Ela é expressa por um número adimensional que depende da carga aplicada, do modo e da duração da aplicação da carga, e do tipo de penetrador empregado<sup>6</sup>.

O ensaio de dureza é um método bastante empregado em pesquisas, devido a sua realização simples e capacidade de prover informações valiosas sobre o material estudado. A principal vantagem na determinação da dureza dos materiais é que essa propriedade possui proporcionalidade com outras propriedades mecânicas. Por exemplo, quanto maior a

dureza do material, maior a resistência à tração, ao corte, ao dobramento e à abrasão<sup>6</sup>. O ensaio de dureza pode ser dividido em três tipos, dependendo do modo de execução deste: através de risco (Mohs), por penetração (Brinell, Rockwell, Vickers, Knoop e Meyer) e por choque (Shore). A seleção do tipo de teste deve ser determinada de acordo com o material a ser mensurado. Na área de Ciência dos Materiais, são mais utilizados os ensaios de dureza por penetração e indentação, sendo as durezas Vickers e Knoop as mais utilizadas quando materiais dentários são analisados. A diferença entre esses ensaios baseia-se principalmente no formato do penetrador.

O ensaio de dureza convencional e o de microdureza diferem de acordo com a intensidade da carga usada para comprimir o penetrador. Nos ensaios de microdureza, a carga máxima utilizada é de até 1,0kgf. A indentação deixada na superfície da amostra pelo penetrador da máquina de ensaio de microdureza somente é visível no microscópio, sendo um ensaio aplicável a todos os tipos de materiais<sup>6</sup>. Existem dois tipos de microdureza, de acordo com o penetrador usado (Vickers e Knoop). No primeiro, Vickers, o penetrador é uma pirâmide de diamante com a base na forma de losango, visualizando-se uma impressão na forma de quadrado. Na microdureza Knoop, utiliza-se um penetrador com base na forma de pirâmide alongada, deixando uma marca na amostra na forma de losango. A área da impressão Knoop é 15% da área de uma impressão Vickers com cargas iguais. Desta forma, a microdureza Knoop pode ser usada para determinar a dureza de regiões finas e de camadas eletrodepositadas ou endurecidas, pelo fato de ser mais estreita do que a Vickers. Entretanto, ambas são capazes de medir a dureza em pequenas regiões de objetos muito finos<sup>6,26</sup>.

Os métodos diretos, para determinação do grau de conversão, analisam a quantidade de ligações duplas C=C residuais, ou seja, que não foram transformadas em ligações covalentes C-C durante a reação de polimerização. Entre essas técnicas encontram-se: o infravermelho convencional<sup>10,23</sup>; a espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)<sup>29,30,31,69,70</sup>; a espectroscopia Raman<sup>72</sup>; e a espectroscopia Raman com Transformada de Fourier (FT RAMAN)<sup>35,75</sup>.

O infravermelho convencional (IR) e a espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foram usados extensivamente em decorrência, em grande parte, da disponibilidade de equipamentos e de numerosas técnicas de amostragem<sup>35</sup>. A

espectroscopia vibracional Raman é uma técnica de dispersão (espalhamento) inelástica da luz, como resultado de sua interação com o meio (espalhamento Raman). Na dispersão inelástica, a luz que incide sobre o material será detectada em diferentes frequências, podendo constituir o espectro Raman da amostra. A partir de meados da década de 80, a espectroscopia Raman passou a ser aplicada quase como uma técnica universal, sendo utilizada em aplicações biológicas e biomédicas<sup>61</sup>, aplicações arqueológicas, validação de obras de arte, aplicações forenses e criminalistas, pois o espectro Raman é único para cada estrutura molecular, assim como uma impressão digital. As informações que podem ser extraídas em um estudo de espectroscopia FT-Raman consistem basicamente na identificação de materiais desconhecidos e determinação da qualidade e consistência de uma amostra, caracterizando testes de natureza qualitativa<sup>41</sup>.

A espectroscopia Raman por Transformada de Fourier (FT-Raman) foi desenvolvida para eliminar o problema comum de luminescência em algumas amostras, principalmente amostras orgânicas, que não podem ser devidamente investigadas pela espectroscopia Raman convencional. O problema é eliminado através da aplicação de lasers de baixa energia (no infravermelho próximo - NIR), como fonte de excitação do sinal Raman. Para retirar as informações relevantes, do fraco sinal espalhado pela amostra, é empregada a técnica matemática da Transformada de Fourier.

Nos últimos anos, o uso de aparelhos fotoativadores tornou-se mais frequente nos consultórios odontológicos, em razão do acelerado desenvolvimento de materiais fotoativados, utilizados na clínica diária com ampla aplicabilidade<sup>13,74</sup>, possibilitando aumento do tempo para inserção, contorno e manipulação do material na cavidade, menor tempo de presa e aumento da resistência do material<sup>13</sup>.

Em busca de fontes de luz, que proporcionassem um adequado grau de conversão e uma polimerização mais uniforme de determinada resina composta, contornando as deficiências da luz ultravioleta, surgiram diversos tipos de aparelhos emissores de luz visível: luz halógena, laser de argônio, arco de plasma e LED - diodo emissor de luz<sup>33,56,78,80</sup>. Essas fontes de luz emitem radiação dentro do espectro da luz visível azul (400-500nm), e o fotoiniciador geralmente encontrado nas resinas fotoativadas por esses aparelhos é a canforoquinona. Essa molécula absorve energia numa faixa de 450-500nm do espectro eletromagnético da luz, com pico máximo de absorção em 468nm<sup>15,75</sup>. Assim, a

faixa de interesse para fotoativação da maioria das resinas compostas está entre 400 e 500nm, espectro da luz azul<sup>15</sup>, sendo totalmente desnecessária para a fotoativação qualquer energia que esteja fora dessa faixa, promovendo somente emissão de calor<sup>33</sup>.

A luz halógena é a fonte de luz mais utilizada pelos cirurgiões-dentistas para fotoativação de materiais resinosos<sup>13,56,75</sup>. Geralmente, esses aparelhos operam dentro de uma faixa do espectro da luz visível de 400 a 500nm e com valores de densidade de potência variando de 300mW/cm<sup>2</sup> a 1000mW/cm<sup>2</sup>.

Na fonte de luz halógena há uma grande quantidade de calor gerado devido à larga faixa de comprimento de onda com muita radiação na região do infravermelho, havendo necessidade da colocação de filtros para barrar toda essa energia desnecessária à fotoativação<sup>15,33,74</sup>. O calor gerado reduz drasticamente a potência e a vida útil da lâmpada, mesmo havendo um sistema de resfriamento. A produção de altas temperaturas, as quais o filamento de tungstênio é submetido, quando da produção de energia, promove a degradação do bulbo, refletor e filtro ao longo do tempo, reduzindo a densidade de potência do aparelho, podendo comprometer o processo de polimerização das resinas compostas e consequentemente afetando suas propriedades mecânicas e físicas<sup>13,32,33,75</sup>. Uma densidade de potência abaixo de 300mW/cm<sup>2</sup> pode comprometer um adequado grau de conversão das resinas compostas<sup>33,47</sup>, sendo assim, os profissionais que possuem um aparelho de luz halógena devem submeter os seus aparelhos à averiguação da densidade de potência regularmente.

Desde que se determinou que a contração de polimerização é a principal responsável pelas falhas das restaurações de resina composta, inúmeros estudos têm sido realizados na tentativa de se diminuir ou até mesmo eliminar as infiltrações deixadas pela contração da resina durante sua fotopolimerização<sup>3</sup>. Sendo assim, surgiram diferentes protocolos de fotoativação na tentativa de se minimizar os efeitos da contração de polimerização.

Os compósitos são polimerizados através da absorção de energia pela molécula fotoiniciadora. Energia é uma unidade que inclui intensidade de luz e duração da aplicação da luz em determinada área, e a medida dessa energia é feita em joule (J), onde um joule é a energia gerada por um watt durante um segundo. As resinas compostas, em geral, necessitam de dezesseis joules para polimerizar adequadamente, e esse número é obtido multiplicando-se a intensidade pelo tempo de aplicação, por exemplo: 400 miliwatts X 40

segundos = 16 joules. Entretanto há outras combinações de intensidade e tempo que podem gerar um valor de 16 J e o tempo de duração da irradiação vai depender da intensidade do fotopolimerizador: aparelhos com alta intensidade de luz necessitam de um menor tempo de exposição.

Contudo, deve-se considerar a possibilidade negativa da alta intensidade de luz no desenvolvimento das tensões de contração, assim como na limitação do relaxamento das mesmas<sup>45</sup>, pois se sabe que a ação desta sobre a resina composta propicia uma rápida reação de polimerização. Isto significa que haverá uma passagem instantânea de um estado menos viscoso, pré-gel, para um estado rígido, pós-gel, de forma a se aumentar rapidamente o módulo de elasticidade e reduzir a possibilidade de alívio da contração de polimerização<sup>45</sup>. Assim sendo, o período pré-gel da resina composta, responsável pelo alívio das tensões provenientes da contração de polimerização, será muito pequeno e, após do desenvolvimento da rigidez da resina (pós-gel), haverá grande redução no escoamento deste polímero decorrente da impossibilidade de rearranjo das moléculas.

A aplicação de uma baixa intensidade de luz poderá prolongar a fase pré-gel, que ocorrerá mais lentamente, propiciando um escoamento das tensões da contração e um bom selamento marginal. Entretanto, ao se realizar polimerização com baixa intensidade, a resina pode ficar subpolimerizada, resultando em material com pobres propriedades físico-mecânicas. Assim, surgiram os diferentes protocolos de fotoativação na tentativa de se obter um melhor escoamento do polímero sem afetar as propriedades mecânicas e físicas da resina<sup>33</sup>.

As técnicas de fotoativação podem ser divididas em duas categorias: contínua e descontínua. O método contínuo abrange as técnicas de utilização da luz em seqüência, sem determinação de intervalo na sua aplicação, já o método descontínuo, como o próprio nome sugere, a aplicação da luz é interrompida por períodos sem a aplicação da mesma.

O método contínuo é composto por quatro tipos: convencional (uniforme contínuo), gradual ou “soft-start”, gradual exponencial ou “ramp” e alto pulso de energia. O método convencional refere-se à aplicação de luz por um período contínuo em um dado valor de intensidade, sendo a técnica mais utilizada atualmente. Na técnica gradual, a resina é

inicialmente polimerizada com baixa intensidade de luz por um curto período de tempo e, logo em seguida, aplica-se uma densidade de luz convencional por um período de tempo maior.

No método gradual exponencial, a luz é aplicada inicialmente em baixa densidade e gradualmente é aumentada sobre o tempo para uma alta densidade de energia (de 150mW até 600mW em 30s). Na técnica do alto pulso de energia, são utilizados aparelhos de arco de plasma, laser de argônio e alguns de lâmpada halógena. Nesta técnica, a resina é polimerizada rapidamente, de 3 a 20s de exposição a uma alta densidade de energia (1000 – 2800 mW). O modo descontínuo (pulse delay) de polimerização refere-se à aplicação de luz em pulsos separados, ou seja, com presença de intervalo para prolongar o período pré-gel da resina, por exemplo: 200mW por 5s + 3 min de intervalo sem luz + 600mW por 40s.

Devido à existência de vários protocolos de fotoativação, faz-se necessário o estudo dos mesmos para que se possa apontar para a forma mais benéfica de fotoativação das resinas compostas, saber se há interferência do tipo de protocolo nas propriedades físicas e mecânicas e no grau de conversão, e identificar as formas de fotoativação que possam ser utilizadas sem que haja o comprometimento do sucesso clínico da restauração executada.

## OBJETIVO

Avaliar a dureza e o grau de conversão das superfícies de base e de topo de corpos de prova de um tipo de resina composta, utilizando os seguintes protocolos de fotoativação: convencional, gradual ou “soft-start” e pulso tardio.

## CAPÍTULO 01

### INFLUENCE OF CURING PROTOCOLS ON THE MICROHARDNESS AND DEGREE OF CONVERSION OF COMPOSITE RESIN

#### ABSTRACT

**INTRODUCTION:** Light intensity and duration of exposure substantially influence polymerization, mechanical properties and clinical performance of restorations. Some light-curing modes can now be used to start the resin composite polymerization reaction. However, further studies are still required to analyze the real curing effectiveness of these protocols. **PURPOSE:** This study evaluated the microhardness and degree of conversion of composite resin Filtek Z-350 (3M ESPE), using halogen light VIP Junior (Bisco) utilizing different light curing protocols. **METHODS:** Three light curing protocols was used, which are: (S)standard 500mW/cm<sup>2</sup>- 40 s; (SS)soft start 300mW/cm<sup>2</sup>- 3 s and 500mW/cm<sup>2</sup>- 30 s; (PD)pulse delay 100mW/cm<sup>2</sup>- 3 s, 3 min in dark and 500mW/cm<sup>2</sup>- 30 s. The degree of conversion of the resin was made by microhardness Knoop and Raman spectroscopy. Five samples of each protocol were confectioned for the microhardness and one sample for the Raman. The tests were obtained 24 hours after the polymerization of the samples, they were stored for 24 hours in a dry light-proof container at 37 °C. In the microhardness, five indentations were made in each surface (top and bottom) with a load of 10gf for 10s. **RESULTS:** The hardness values achieved were submitted to Two-Way ANOVA and to test of Student-Newman-Keuls ( $p>0,05$ ) . It was observed that microhardness and degree of conversion of specimens varied according to the protocol used. The S protocol provided the highest hardness values and degree of conversion, allowing the best curing. The top surface presented biggest values of hardness for protocols S and SS. On the other hand, the protocol PD did not present statistical difference between the surfaces of top and bottom. **CONCLUSION:** The different curing protocol affects the mechanical properties of the composite resin and the standard protocol showed the best mechanical properties, consequently, the best curing.

Uniterms: composite resins; hardness tests; spectroscopy.

## INTRODUCTION

Since resin composites were developed, dentists restored teeth by curing lights to cure layers of composites. Over the last few years, the industry has focused on reducing the resin curing time by using stronger curing lights and/or altering resin composition<sup>2</sup>. The incorporation of new monomers, new initiation systems and filler technologies have significantly improved the physical properties of these materials, expanding their use as direct and indirect restoratives. The resin composites have been classified according to their filler particle size as hybrid (0,5-3 $\mu$ m), microhybrid (0,4-1 $\mu$ m) and microfilled (0,04-0,4 $\mu$ m)<sup>13</sup>. More recently, with the introduction of nanotechnology in dentistry, a new class of resin composite, the nanocomposite (primary particle size of 20 or 75nm), became available to clinicians. According to the manufacturer, this nanocomposite presents physical properties similar to those of hybrid composites and is indicated for high stress bearing posterior restorations<sup>20</sup>. Thus, particularly in stress bearing areas, adequate polymerization could be considered a crucial factor in obtaining good clinical performance of resin composite restorations, so new curing light units and different curing protocols were developed to maximize their physical strength and clinical performance.

Recently, curing light technology advanced with the introductions of high intensity halogen lights, light emitting diode lights (LED) and plasma arc lights for resin composite polymerization<sup>4</sup>. Light intensity and duration of exposure substantially influence polymerization, mechanical properties and clinical performance of restorations. Some light-curing modes can now be used to start the resin composite polymerization reaction. Two categories of technique are commonly used in curing polymers: continuous (the light cure sequence is continuously) and discontinuous (the light cure is interrupted for a short time)<sup>2</sup>. For the continuous mode there are four types of protocols: standard, high energy, ramp and soft start; while the discontinuous mode has the pulse delay curing protocol.

Modes that use high initial irradiance provide higher degree of conversion (DC) and better physical properties, however, a higher shrinkage stress may be induced during the polymerization reaction, increasing marginal gap formation at the cavity wall-resin composite interfaces<sup>8,9</sup>. A major aim, therefore, is to minimize or control the polymerization shrinkage of composites. It has been pointed out that composites cured at

low light intensity have a better marginal adaptation. This procedure, however, leads to inferior material properties, e.g. for microhardness, compressive strength, flexural strength caused by modest conversion of double bonds<sup>25,27</sup>.

Thus, in this study it was evaluated the degree of conversion and mechanical properties of the composite resin, respectively by Fourier transform Raman Spectroscopy and Knoop microhardness with different polymerization modes.

The study hypothesis was that no significance difference would be found between the curing-light protocols.

## MATERIALS AND METHODS

The composite resin Filtek Z 350 (3M ESPE Dental Products, St Paul, MN, USA)), on shade A3 was tested in this study. Their compositions are described in Table 1.

<b><u>Resin composite</u></b>	<b><u>Composition</u></b>	<b><u>BATCH</u></b>	<b><u>VAL</u></b>
Filtek Supreme (A3 shade)	Filler: 59,5 vol% combination of aggregated zirconia/silica cluster filler with primary particles size of 5-20nm, and nonagglomerated 20nm silica filler  Polymeric matrix: Bis-GMA, Bis-EMA, UDMA, TEGDMA	8NP	2011-02

Table 1- Composite resin composition (information provided by manufacturer)

### 1. Specimen preparation

The samples were confectioned in bipartite metallic matrices of 2,5 mm of height for 5 mm of diameter. Five samples of the resin were prepared in each curing protocol (n=5). The composite was inserted with a metallic spatula, a polyester strip was positioned between the upper and lower parts of the matrix to guarantee the superficial smoothness of the composite resin for the microhardness evaluation. A glass slide was compressed during 1 min to extrude excess material and removed.

## 2. Curing protocols

The unit of halogen light VIP (Variable Intensity Polymerizer) Junior (Bisco Inc., Schaumburg, Illinois, USA) was used with three light curing protocols, they are: Standard (S) – irradiate at constant light intensity of 500mW/cm<sup>2</sup> by 40 sec; Soft Start (SS) – start at 300mW/cm<sup>2</sup> for the first 3 sec, followed immediately by another 30 sec of irradiation at 500mW/cm<sup>2</sup>; Pulse Delay (PD)- start at 100mW/cm<sup>2</sup> for the first 3 sec, wait for 3 min, then irradiate for another 30 sec at 300mW/cm<sup>2</sup>. Light output was checked with a hand-held radiometer (Gnatus Equipamentos Médico-Odontológicos Ltda, Ribeirão Preto, São Paulo, Brazil). For S and SS the tip of VIP was in contact with the polyester strip during the light activation. During the protocol of pulse delay, it was used a metal apparatus of 10mm of length to move away the VIP tip of the sample and thus to reach an intensity of 100mW/cm<sup>2</sup>. The radiant exposure was calculated as the product of the curing unit irradiance and the time of irradiation (Table 2). After each sample has been light activated, they are stored for 24 hours in a dry light-proof container at 37 °C.

<b><i>Groups</i></b>	<b><i>Light Curing Protocol</i></b>	<b><i>Total Energy</i></b>
Standard (S)	500mW/cm <sup>2</sup> - 40s	20 J/cm <sup>2</sup>
Soft start (SS)	300mW/cm <sup>2</sup> - 3s + 500mW/cm <sup>2</sup> - 30s	15,9 J/cm <sup>2</sup>
Pulse delay (PD)	100mW/cm <sup>2</sup> - 3s + 3min dark + 500mW/cm <sup>2</sup> - 30s	15,3 J/cm <sup>2</sup>

Table 2 – Curing modes and total energy

## 3. Knoop microhardness test

The Knoop microhardness test was made using fully-automatic microhardness testing system digital (FM-ARS 9000/FV-ARS 9000 Series, Future Tech Corp, Tokyo, Japan). A Knoop diamond tip was used to make indentations on each specimen with load of 10gf for 10s. Five indentations were made on the top and bottom surfaces, to the long axis

of the sample, from 1mm of the edge, and with 0,8mm of distance. With an optical microscope at 40x magnification each indentation was measured diagonally from one edge of the diamond-shaped impression to the other edge, on the diagonal. The data obtained by measuring the diagonal points were converted into KHN units (Knoop hardness number). The formula used to convert the data was:

$$\text{KHN} = \frac{14,23 \times 10^6 \times F}{d^2}$$

where F is the force in grams, and d is the length the diagonal in micrometers.

#### 4. Degree of Conversion (DC)

Cylindrical specimens (n=1), 2,5 mm high and 5 mm in diameter were built in a split metallic mold positioned between mylar strips. Specimens were stored dry for 24 h at 37°C and then submitted to degree of conversion (DC) analysis using FT-Raman spectroscopy (RAMII, Bruker Optics), with an Nd-Yag laser. Both irradiated and non-irradiated surfaces of the composite were analyzed. Spectra were obtained by co-addition of 500 scans, at a resolution of 4cm-1. DC was obtained by standard baseline techniques. The percentage of unreacted carbon-carbon double bonds (% C=C) was determined from the ratio of absorbance intensities of aliphatic C=C (peak height at 1638 cm-1) against internal standard before and after specimen polymerization. The aromatic carbon-carbon bond (peak height at 1608 cm-1) absorbance was used as an internal standard. The degree of conversion (DC) was determined by subtracting the % C=C from 100%.

### STATISTICAL ANALYSIS

The results of Knoop microhardness test (KHN) and degree of conversion (%) were submitted to the repeated measurement two-way Anova (top/bottom vs. polymerization technique) and the test of multiple comparisons of Student-Newman-Keuls, to a level of significance of 5%, by means of the use of software BioEstat 2,0.

## RESULTS

The KHN values obtained are listed in Table 3. It can be observed that it had statistical significant differences between the used curing protocols when the analysis was obtained in the top of specimens, being that the standard curing protocol presented biggest the values of hardness. However, when the value of the hardness was made in the opposing extremity of specimens (bottom), statistical significant differences between the curing protocols had not been observed. In the comparisons between the values of hardness observed in relation the localization of the indentation, it can be observed independently that the values of the top of specimens was statistical superior to the observed in the bottom, of the curing protocol used, except for the protocol pulse delay, where there is no significant statistical difference among top and bottom.

Table 3 - Averages and standard deviation of the different curing protocols in function of the surface (\*)

<i>Curing Protocol</i>	<i>Top</i>	<i>Bottom</i>
Standard	54,90 ± 14,13 <sup>A</sup>	34,47 ± 10,26 <sup>BC</sup>
Soft start	41,35 ± 8,52 <sup>B</sup>	29,76 ± 6,31 <sup>C</sup>
Pulse Delay	27,56 ± 6,27 <sup>C</sup>	23,08 ± 1,99 <sup>C</sup>

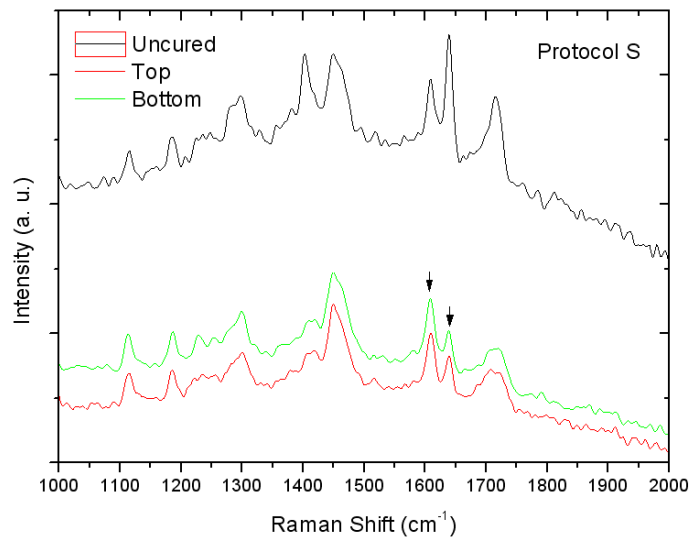
(\*) Similar letters represent no significant differences between themselves (Student-Newmans,  $p > 0.05$ )

Raman test corroborated with the test of microhardness, the graphs show the relation between the degree of conversion of the uncured and cured resin with the top and the bottom of each sample. The Raman spectroscopy shows that the degree of conversion of the composite resin is higher when the standard curing protocol was used.

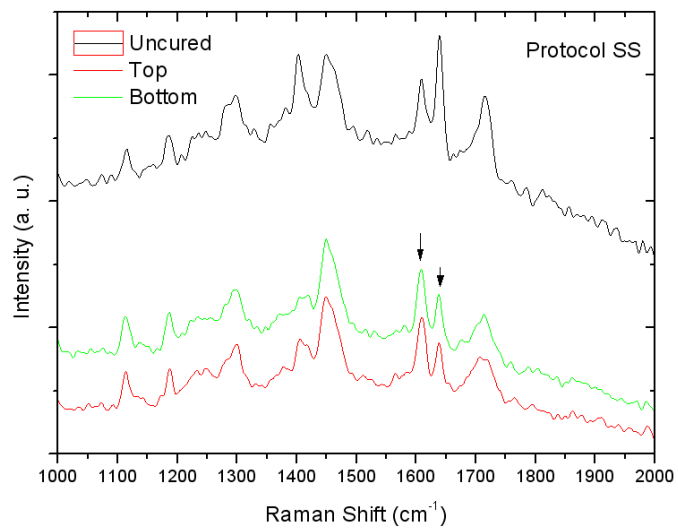
<b>Protocol</b>	<b>Standard</b>		<b>Soft Start</b>		<b>Pulse Delay</b>	
	Top	Bottom	Top	Bottom	Top	Bottom
<b>DC (%)</b>	57,70	53,31	56,82	48,24	32,76	26,58

Table 4 – DC of top and bottom surfaces

Graph 1 – Degree of conversion in standard protocol



Graph 2 – Degree of conversion in soft start protocol



Graph 3 – Intensity of Raman Spectra for pulse delay protocol. Observe (black arrows) the ratio between aliphatic ( $1638\text{ cm}^{-1}$ ) and aromatic ( $1608\text{ cm}^{-1}$ ) carbon double bond bands

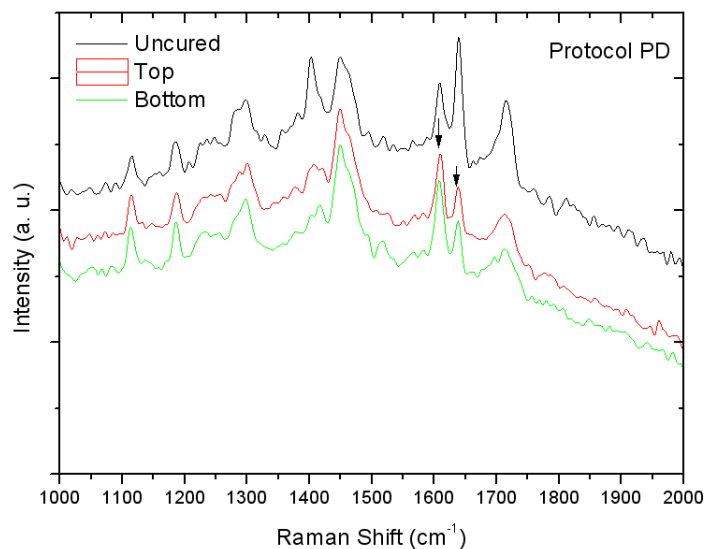


Table 4 shows the degree of conversion of resin of each studied protocol, it can be observed that the biggest rate of conversion of the carbon linkings in the tested resin occurred for the standard protocol of light curing.

## DISCUSSION

Over the last few years, several studies related to the degree of conversion and mechanical properties of resin composites have been developed<sup>10,11</sup>. However few have focused on the correlation between these resin composite characteristics.

In this study we evaluated the effectiveness of three different curing protocols using indirect and direct methods by microhardness and Raman spectroscopy, respectively. Direct methods that assess the degree of conversion, like infrared spectroscopy (IR), Fourier Transform (FT) Raman spectroscopy and laser Raman spectroscopy are more qualitative than quantitative in nature<sup>28</sup>. The Raman technique possesses some advantages over the IR technique: non-destructive sample preparation, linear response to chemical concentrations,

and easier spectral/band analysis compared with the IR absorption technique<sup>22,23,26</sup>. In addition, the longer wavelengths used in FT-Raman systems reduced the effect of tissue fluorescence, it made the FT-Raman a technique used as a tool for characterization of polymer systems.

The polymerization of composite resin occurs by the conversion of the monomer molecules into a polymer network, the mode how these conversion occurs affects the mechanical properties of resin, so different polymerization modes can lead to the resulting polymer having different structures and these differences are shown in some physical properties, like hardness<sup>1,15</sup>. Depth of cure and microhardness are considered essential physical properties of composite resin materials, relevant to the clinical technique of incremental packing and curing<sup>25</sup>. The microhardness test has become a non-expensive and easy test, your application is widely used for many researchers<sup>1,6,12,14,16,21</sup>. Previously studies<sup>7,9,13,15,21</sup> showed that high mechanical properties, like microhardness, are correlated with high value of degree of conversion.

One the most important parameters involved in resin composite light activation is the radiant exposure, calculated as the product of the irradiance, and the time of irradiation provided by the light unit. In the current study the radiant exposures generated by the three light curing protocols were close to the same value, to try to standardize the density of energy and obtained similar experimental conditions. The protocol S (standard) showed an energy of 20J/cm<sup>2</sup>, while the protocol SS (soft start) showed 15,9J/cm<sup>2</sup> and the protocol PD (pulse delay) produced 15,3J/cm<sup>2</sup> of energy. Some studies have shown that uniform degree of conversion (DC) and microhardness through 2mm thickness of composite were achieved with 21-24 J/cm<sup>2</sup><sup>20</sup>. Others authors recommend that composite resin needs, at least, 16J/cm<sup>2</sup> to polymerize properly<sup>2</sup>.

The hypothesis in this study was rejected because there was a significant effect of the light polymerization modes on the microhardness. The specimens light activated with the protocol S presented higher KHN (Table 2) than the other groups, despite the power density of this curing protocol was smaller than the SS curing protocol. This finding doesn't relate to previous studies<sup>7,15,21,24</sup> that showed an increase in irradiance leads to a superior hardness in resin composites. Some previous studies have indeed shown that the polymer structure is influenced by the initial irradiance during photoactivation<sup>5,24</sup>.

According to Rahiotis and others<sup>18</sup>, light curing units emitting continuous high irradiance during the first 10 to 15 seconds of photopolymerization may cause rapid network formation at the superficial layer of the resin composites resulting in higher KHN values.

The DC values, described in Table 4, corroborate with the results of microhardness test (S>SS>PD), showing a correlation between degree of conversion and microhardness values<sup>7,11,20</sup>. Lu<sup>13</sup>, in 2005, evaluated the degree of conversion, shrinkage stress and temperature of 3 protocols (soft start, standard and pulse delay). This study found that another aspect which affects conversion is the elevated temperature due to the exothermic polymerization as well as energy absorbed from the curing lamp, the results showed that the standard mode have greater temperature increases compared with the others protocols. This find can probably explain the greater value of KHN of the protocol S, however, in our study we didn't measure the temperature.

The specimens evaluated in this study has a thickness of 2,5 mm. The higher KHN value, showed in Table 3, and higher DC (Table 4) observed in the top surface of all composite specimens might be explained by the fact the light easily excites the surface of light cured composites. However, with the increase of composite depth, part of this light is spread, absorbed, or its passage becomes more difficult because of the increase of density of the polymer formed which reduces the activation of camphorquinone molecules<sup>19</sup>. Our results corroborate previous studies that have shown the reduction of hardness with the increase of depth beyond 2mm<sup>1,3,25</sup>.

In this study, the pulse delay polymerization mode technique showed low hardness and degree of conversion from both surfaces, and was statistically different from the standard and soft start mode. Similarly, Aguiar<sup>1</sup>, during your studies in 2005, found that the microhardness of the pulse delay curing mode presented the smallest value. Asmusen and Peutzfeld<sup>5</sup>, in 2001, related that light intensity and polymerization time can modify the polymer structure formation. The polymerization with pulse delay caused few polymer growth centers; consequently, polymerization propagation will predominantly add one molecule of monomer after the other to a growing polymer chain<sup>5</sup>. This results in a more linear oligomer or polymer structure with relatively few cross-links.

## CONCLUSIONS

The results obtained under the conditions of this study rejected our hypothesis. The different curing protocol affects the mechanical properties of the composite resin. It was observed by the microhardness test and degree of conversion. This findings can be explained by the interrelation between the different curing protocols and reaction kinetics of composite resin. The curing protocol, probably, modified the molecular structure of composite resin, resulting in different values of microhardness and degree of conversion

## REFERENCES

1. Aguiar FHB, Braccero ATB, Ambrosano GMB, Lovadino JR. Hardness and diametral tensile strength of a hybrid composite resin polymerized with different modes and immersed in ethanol or distilled water media. *Dent Mater.* 2005; 21(12): 1098-103.
2. Albers HF. Resin polymerization. *Adept Report.* 2000; 6(3):1-15.
3. Araújo CS, Schein MT, Zanchi C.H., Rodrigues Jr SA, Demarco FF. Composite resin microhardness: the influence of light curing method, composite shade, and depth cure. *J Contemp Dent Pract.* 2008; 9(4):1-8.
4. Aravamudhan K, Rakowski D, Fan PL. Variation of depth of cure and intensity with distance using LED curing lights. *Dent Mater.* 2006; 22(11): 988-94.
5. Asmussen E. Factors affecting the quantity of remaining double bonds in restorative resin polymers. *Scand J Dent Res.* 1982; 90(6): 490-406.
6. Baek CJ, Hyun SH, Lee SK, Seol HJ, Kim, HII, Kwon YH. The effects of light intensity and light-curing time on the degree of polymerization of dental composite resins. *Dent Mater.* 2008; 27(4): 523-33.
7. Calheiros CF, Kawano Y, Stansbury JW, Braga RR. Influence of radiant exposure on contraction stress, degree of conversion and mechanical properties of resin composites. *Dent Mater.* 2006; 22(9):799-803.
8. Feilzer AJ, De Gee AJ, Davidson CL. Setting stresses in composites for two different curing modes. *Dent Mater.* 1993; 9(1): 2-5.

9. Ferracane JL. Correlation between hardness and degree of conversion during the setting reaction of unfilled dental restorative resins. *Dent Mater.* 1985; 1(1): 11-14.
10. Ferracane JL, Greener EH. Fourier transform infrared analysis of degree of polymerization in unfilled resin-methods comparison. *J Dent Res.* 1984; 63(8): 1093-95.
11. Ferracane JL, Greener EH. The effect of resin formulation on the degree of conversion and mechanical properties of dental restorative resins. *J Biomed Mater Res.* 1986; 20(1): 121-31.
12. Kurachi C, Tuboy AM, Magalhães DV, Bagnato VS. Hardness evaluation of a dental composite polymerized with experimental LED-based devices. *Dent Mater.* 2001; 17(4): 309-15.
13. Lu H, Stansbury JW, Bowman CN. Impact of curing protocol on conversion and shrinkage stress. *J Dent Res.* 2005; 84(9): 822-26.
14. Moore BK, Platt JA, Borges G, Chu TMG, Katsililieri I. Depth of cure of dental resin composites: ISO 4049 depth and microhardness of types of materials and shades. *Oper Dent.* 2008; 33(4): 408-12.
15. Nomoto R, Asada M, McCabe JF, Hirano S. Light exposure required for optimum conversion of light activated resin systems. *Dent Mater.* 2006; (22)12: 1135-42.
16. Pfeifer CSC, Braga RR, Ferracane JL. Pulse-delay curing: influence of initial irradiance and delay time on shrinkage stress and microhardness of restorative composites. *Oper Dent.* 2006; 31(5): 610-15.
17. Pianelli C, Devaux J, Bebelman S, Leloup G. The micro-Raman spectroscopy, a useful tool to determine the degree of conversion of light-activate composite resins. *J Biomed Mater Res (Appl Biomater).* 1999; 48(5): 675-81.
18. Rahiotis C, Kakaboura A, Loukidis M, Vougiouklakis G. Curing efficiency of various types of light-curing units. *Eur J Oral Sci.* 2004;112(1): 89-94.
19. Rueggeberg FA, Craig RG. Correlation of parameters used to estimate monomer conversion in a light-cured composite. *J Dent Res.* 1988; 67(6): 932-37.
20. Rueggeberg FA, Ergle JW, Mettenburg DJ. Polymerization depths of contemporary light-curing units using microhardness. *J Esthet Dent.* 2000; 12(6): 340-49.

21. Silva EM, Poskus LT, Guimarães JGA. Influence of light-polymerization modes on the degree of conversion and mechanical properties of resin composites: a comparative analysis between a hybrid and a nanofilled composite. *Oper Dent.* 2008; 33(3): 287-93.
22. Soares LES, Martin AA, Pinheiro ALB. Degree of conversion of composite resin: a Raman study. *J Clin Laser Med Surg.* 2003; 21(6): 357-62.
23. Soares LES, Rocha R, Martin AA, Pinheiro ALB, Zampieri M. Monomer conversion of composite dental resins photoactivated by a halogen lamp and a LED: a FT-Raman spectroscopy study. *Quim Nova.* 2005; 28(2): 229-32.
24. Sobrinho LC, Goes MF, Consani S, Sinhoreti MAC & Knowles JC. Correlation between light intensity and exposure time on the hardness of composite resin. *J Dent Res.* 2001; 80(6): 1570-73.
25. Tsai PC, Meyers IA, Walsh LJ. Depth of cure and surface microhardness of composite resin cured with blue LED curing lights. *Dent Mater.* 2004; 20(4):364-69.
26. Tsuda H and Arends J. Raman spectroscopy in dental research: a short review of recent studies. *Adv Dent Res.*1997; 11(4): 539-47.
27. Uctasli S, Tezvergil A, Lassila LJ, Vallittu PK. The degree of conversion of fiber-reinforced composites polymerized using different light-curing sources. *Dent Mater.* 2005; 21(5): 469-75.
28. Yap AU. Effectiveness of polymerization in composite restoratives claiming bulk placement: impact of cavity depth and exposure time. *Oper Dent.* 2000; 25(2):113-20.

## CONCLUSÃO

Os resultados obtidos na pesquisa, através do teste de Raman e a microdureza Knoop, mostraram que os diferentes protocolos de fotoativação afetaram as propriedades físico-mecânicas da resina composta. O protocolo de fotoativação, provavelmente modificou a estrutura molecular da resina composta, resultando em diferentes valores de microdureza e espectroscopia Raman.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ADA Professional Product Review. Laboratory Testing Methods, v. 1, n. 2, 2006 (online) [www.ada.org](http://www.ada.org)
2. Aguiar FHB, Braceiro ATB, Ambrosano GMB. Hardness and diametral tensile strength of a hybrid composite resin polymerized with different modes and immersed in ethanol or distilled water media. *Dent mater*, v. 21, p. 1098-1103, 2005.
3. Albers HF. Resin polymerization. *Adept Report*, v. 6, n. 3, p. 1-15, 2000.
4. Andrzejewska E. Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers. *Prog Polym Sci*, v.26, p.605-665, 2001.
5. Antonson SA, Antonson DE, Hardigan PC. Should my curing light be an LED. *Oper Dent*, v. 33, p. 400-407, 2008.
6. Anusavice KJ. *Materiais Dentários*. 10. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1998. 412p.
7. Apicella A, Simeone M, Aversa R, Lanza A, Apicella D. Light shielding effect of overlaying resin composite on the photopolymerization cure kinetics of a resin composite and a dentin adhesive. *Dent Mater*, v. 21, p. 954-961, 2005.
8. Araújo CS, Schein MT, Zanchi C.H., Rodrigues Jr SA, Demarco FF. Composite resin microhardness: the influence of light curing method, composite shade, and depth cure. *The Journal of Contemporary Dental Practice*, v. 9, n. 4, 2008.
9. Aravamudhan K, Rakowski D, Fan PL. Variation of depth of cure and intensity with distance using LED curing lights. *Dent Mater*, v.22, p.988-994, 2006.

10. Asmussen E. Factors affecting the quantity of remaining double bonds in restorative resin polymers. *Scand J Dent, Res.*, v.90, n.6, p.490-406, 1982.
11. Baek CJ, Hyun SH, Lee SK, Seol, HJ, Kim, HII, Kwon YH. The effects of light intensity and light-curing time on the degree of polymerization of dental composite resins. *Dent Mater*, v. 27, n. 4, p. 523-533, 2008.
12. Bala O, Ölmez A, Kalayci S. Effect of LED and halogen light curing on polimerization of resin-based composites. *J Oral Rehab*, v.32, p.134-140, 2005.
13. Bala O, Üçasli MB, Tüz MA. Barcoll hardness of different resin-based composites cured by halogen or light emitting diode (LED). *Oper Dent*, v.30, p.69-74, 2005.
14. Baratieri LN, Monteiro SJ, Andrada MAC, Vieira LCC, Ritter AV, Cardoso AC. Odontologia restauradora: fundamentos e possibilidades. São Paulo: Santos, 2001. 739p.
15. Bennett AW, Watts DC. Performance of two blue light-emitting-diode dental light curing units with distance and irradiation-time. *Dent Mater*, v.20, p.72-79, 2004.
16. Bhamra GS, Fleming GJP. Influence of halogen irradiance on short- and long-term wear resistance of resin-based composite materials. *Dent Mater*, v.25, p. 214-220, 2009.
17. Bouschlicher MR, Rueggeberg FA, Boyer DB. Effect of stepped light intensity on polymerization force and conversion in a photoactivated composite. *J Esthet Dent*, v. 12, p. 23-32, 2000.
18. Bouschlicher MR, Vargas MA, Boyer DB. Effect of composite type, light intensity, configuration factor and laser polymerization contraction forces. *Amer J Dent*, v. 10, n. 2, p. 88-96, 1997.

19. Braga RR, Ferracane JL, Condon JR. Polymerization contraction stress in dual-cure cements and its effect on interfacial integrity of bonded inlays. *J Dent*, v. 30, p. 333-340, 2002.
20. Calheiros CF, Kawano Y, Stansbury JW, Braga RR. Influence of radiant exposure on contraction stress, degree of conversion and mechanical properties of resin composites. *Dent Mater*, p. 1-5, 2006.
21. Carvalho Jr OB, De Freitas CA, De Freitas FF. Avaliação de Dureza Rockwell (30T) de 29 resinas compostas. *Fac Odontol Bauru*, v. 10, n. 4, p. 215-223. 2002.
22. Deurtsen W, Leyhausen G, Garcia-Godoy F. Effect of storage on the fluoride release and surface microhardness of four polyacid-modified composite resins (“compomers”). *Dent Mater*, v. 15, p. 196-201, 1999.
23. Eliades GC, Vougiouklakis GJ, Caputo AA. Degree of double bond conversion in light-cured composites. *Dent Mater*, v.3, p.19-25, 1987.
24. Emami N, Sjö Dahl M, Söderholm KJM. How filler properties, filler fraction, sample thickness and light source affect light attenuation in particulate filled resin composites. *Dent Mater*, v. 21, p. 721-730, 2005.
25. Ernst CP, Kürschner R, Rippin G, Willershausen B. Stress reduction in resin-based composites cured with a two-step light-curing unit. *Amer J Dent*, v. 13, n. 2, p. 69-72, 2000.
26. Estrela, C. Metodologia Científica: ensino e pesquisa em odontologia. 1 ed. Brasil. Cap. 13, p. 251-273, 2003.

27. Feilzer AJ, De Gee AJ, Davidson CL. Setting stresses in composites for two different curing modes. *Dent Mater*, v. 9, p. 2-5, 1993.
28. Feilzer AJ, Dauvillier BS. Effect of TEGDMA/BisGMA ratio on stress development and viscoelastic properties of experimental two-paste composites. *J Dent Res*, v.82, n.10, p.824-828, 2003.
29. Ferracane JL. Correlation between hardness and degree of conversion during the setting reaction of unfilled dental restorative resins. *Dent Mater*, v.1, n.1, p.11-14, 1985.
30. Ferracane JL, Greener EH. Fourier transform infrared analysis of degree of polymerization in unfilled resin-methods comparison. *J Dent Res*, v.63, n.8, p.1093-1095, 1984.
31. Ferracane JL, Greener EH. The effect of resin formulation on the degree of conversion and mechanical properties of dental restorative resins. *J Biomed Mater Res*, v.20, n.1, p.121-131, 1986.
32. Fleming MG, Maillet WA. Photopolymerization of composite resin using the argon laser. *J Can Dent Assoc*, v.65, n.8, p.447-450, 1999.
33. Franco EB. Conceitos atuais na polimerização de sistemas restauradores resinosos. *Biodonto*, Maringá, v. 1, n. 2, p. 13-55, 2003.
34. Friedl KH, Schmalz G, Hiller KA, Märkl A. Marginal adaptation of class V restorations with and without “Softstart-polymerization”. *Oper Dent*, v. 25, p.26-32, 2000.
35. Halvorson RH, Erickson RL, Davidson CL. The effect of filler and silane content on conversion of resin-based composite. *Dent Mater*, v.19, p.327-333, 2003

36. Helvatjoglu-Antoniades M, Papadogiannis Y, Lakes RS, Dionysopoulos P, Papadogiannis D. Dynamic and static elastic moduli of packable and flowable composite resins and their development after initial photo curing. *Dent Mater*, v. 22, p. 450-459, 2006.
37. Kanca J, Suh BI. Pulse activation: Reducing resin-based composite contraction stresses at the enamel cavosurface margins. *Amer J Dent*, v. 12, n. 3, p. 107-112, 1999.
38. Kirkpatrick SJ. A primer on radiometry. *Dent Mater*, v. 21, p. 21-26, 2005.
39. Kurachi C, Tuboy AM, Magalhães DV, Bagnato VS. Hardness evaluation of a dental composite polymerized with experimental LED-based devices. *Dent Mater*, v. 17, p. 309-313, 2001.
40. Lim BS, Ferracane JL, Sagakuchi RL, Condon JR. Reduction of polymerization contraction stress for dental composites by two-step light-activation. *Dent Mater*, v. 18, p. 436-444, 2002.
41. Lima KCV. Qualidade de gasolinas automotivas através de espectroscopia vibracional FT-Raman combinada com correlação 2D generalizada. 2006. Tese (Doutorado) - Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.
42. Lockwood DB, Wataha JC, Lewis BJ, Tseng WY, Messer RLW, Hsu SD. Blue light generates active oxygen species (ROS) differentially in tumor vs. normal epithelial cells. *Dent Mater*, v. 21, p. 683-688, 2005.

43. Lovell LG, Newman SM, Bowman CN. The effects of light intensity, temperature, and comonomer composition on the polymerization behavior of dimethacrylate dental resins. *J Dent Res*, v.78, n.8, p.1469-1476, 1999
44. Lu H, Stansbury JW, Bowman CN. Impact of curing protocol on conversion and shrinkage stress. *J Dent Res*, v. 84, n. 9, p. 822-826, 2005.
45. Mehl A, Hickel R, Kunzelmann KH. Physical properties and gap formation of light-cured composites with and without 'softstart-polymerization'. *J Dent*, v. 25, p. 321-330, 1997.
46. Mills RW, Uhl A, Blackwell GB, Jandt KD. High power light emitting diode (LED) array versus halogen light polymerization of oral biomaterials: Barcol hardness, compressive strength and radiometric properties. *Biomaterials*, v. 23, p. 2955-2963, 2002.
47. Mills, RW, Jandt KD, Ashworth SH. Dental composite depth of cure with halogen and blue light emitting diode technology. *Br Dent J*, v.186, n.8, p.388-391,1999.
48. Mitra SB, Wu D, Holmes BN. An application of nanotechnology in advanced dental materials. *J Am Dent Assoc*, v.134, p.10, p.1382-1390, 2003.
49. Miyazaki M, Onose H, Iida N, Kazama H. Determination of residual Double bonds in resin – dentin interface by Raman spectroscopy. *Dent Mater*, v.19, p.245–251, 2003.
50. Moore BK, Platt JA, Borges G, Chu TMG, Katsilieri I. Depth of cure of dental resin composites: ISO 4049 depth and microhardness of types of materials and shades. *Oper Dent*, v. 33, n. 4, p. 408-412, 2008.

51. Murchison DF, Moore BK. Influence of curing time and distance on microhardness of eight light-cured liners. *Oper Dent*, v. 17, p. 135-141, 1992.
52. Nałçacı A, Ulusoy N, Atakol O. Time-based elution of TEGDMA and BisGMA from resin composite cured with LED, QTH and high-intensity QTH lights. *Oper Dent*, v. 31, n. 2, p. 197-203, 2006.
53. Neo BJ, Soh MS, Teo JW, Yap AU. Effectiveness of composite cure associated with different light-curing regimes. *Oper Dent*, 2005, Nov-Dec;30(6):671-5.
54. Neumann MG, Miranda WG, Schmitt CC, Rueggeberg FA, Correa IV. Molar extinction coefficients and the photon absorption efficiency of dental photoinitiators and light curing units. *J Dent*, v. 33, p. 525-532, 2005.
55. Nie J, Lindén LA, Rabek JF, Fouassier JP, Morlet-Savary F, Scigalski F. A reappraisal of the photopolymerization kinetics of triethyleneglycol dimethacrylate initiated by camphorquinone-n, n-dimethyl-p-toluidine for dental purposes. *Acta Polymer.*, v.49, n.4, p.145-161, 1998.
56. Nitta K. Effect of light guide tip diameter of LED-light curing unit on polymerization of light-cured composites. *Dent Mater*, v.21, p.217-223, 2005.
57. Nomoto R, Asada M, McCabe JF, Hirano S. Light exposure required for optimum conversion of light activated resin systems. *Dent Mater*, v.22, p.1135-1142, 2006.
58. O'Brien WJ. Dental Materials and their selections. 2.ed. United States of América: Quintessence Publishing, 1997. 421p.
59. Obici AC, Sinhoreti MAC, Sobrinho LC, Goes MF, Consani S. Evaluation of depth of cure and Knoop hardness in a dental composite photoactivated using different methods. *Braz Dent J*, v.15, n.3, p.199-203, 2004.

60. Okada K, Tosaki S, Hirota K, Hume WR. Surface hardness change of restorative filling materials stored in saliva. *Dent Mater*, v. 17, p. 34-39, 2001.
61. Pappas D, Smith BW, Winerfordner JD. Raman spectroscopy in bioanalysis. *Talanta*, v.51, p.131-144, 2000.
62. Peutzfeldt A. Resin composites in dentistry: The monomer systems. *Eur J Oral Sci*, v.105, n.2, p.97-116, 1997.
63. Peutzfeldt A, Asmussen E. Investigations on polymer structure of dental resinous materials. *Dent Mater*, v.18, p.81-104, 2004.
64. Peutzfeldt A, Sahafi A, Asmussen E. Characterization of resin composites polymerized with plasma arc curing units. *Dent Mater*, v.16, p.330-336, 2000.
65. Pfeifer CSC, Braga RR, Ferracane JL. Pulse-delay curing: influence of initial irradiance and delay time on shrinkage stress and microhardness of restorative composites. *Oper Dent*, v. 31, n. 5, p. 610-615, 2006.
66. Pianelli C, Devaux J, Bebelman S, Leloup G. The micro-Raman spectroscopy, a useful tool to determine the degree of conversion of light-activate composite resins. *J Biomed Mater Res (Appl Biomater)*, v.48, n.5, p.675-681, 1999.
67. Pilo R, Cardash HS. Post-irradiation polymerization of different anterior and posterior visible light-activated resin composites. *Dent Mater*, 1992;8:299-304.
68. Rahiotis C, Kakaboura A, Loukidis M, Vougiouklakis G. Curing efficiency of various types of light-curing units. *Eur J Oral Sci*, v.112, p.89-94, 2004.

69. Rueggeberg FA, Craig RG. Correlation of parameters used to estimate monomer conversion in a light-cured composite. *J Dent Res*, v.67, n.6, p.932-937, 1988.
70. Rueggeberg FA, Hashinger DT, Fairhurst CW. Calibration of FTIR conversion analysis of contemporary dental resin composites. *Dent Mater*, v.6, p.241-249, 1990
71. Rueggeberg FA, Ergle JW, Mettenburg DJ. Polymerization depths of contemporary light-curing units using microhardness. *J Esthet Dent*, v. 12, p. 340-349, 2000.
72. Shin WS, Li XF, Schwartz B, Wunder SL, Baran GR. Determination of the degree of cure of dental resins using Raman and FT-Raman spectroscopy. *Dent Mater*, v.9, n.5, p.317-324, 1993.
73. Silva EM, Poskus LT, Guimarães JGA. Influence of light-polymerization modes on the degree of conversion and mechanical properties of resin composites: a comparative analysis between a hybrid and a nanofilled composite. *Oper Dent*, v. 33, n. 3, p. 287-293, 2008.
74. Soares LES, Martin AA, Pinheiro ALB. Degree of conversion of composite resin: a Raman study. *J Clin Laser Med & Surg*, v.21, n. 6, p.357-362, 2003.
75. Soares LES, Rocha R, Martin AA, Pinheiro ALB, Zampieri M. Monomer conversion of composite dental resins photoactivated by a halogen lamp and a LED: a FT-Raman spectroscopy study. *Quim Nova*, v.28, n.2, p.229-232, 2005.
76. Sobrinho LC, Goes MF, Consani S, Sinhoreti MAC & Knowles JC. Correlation between light intensity and exposure time on the hardness of composite resin. *J Dent Research*, 80(6):1570-73, 2001.

77. Truffier-Boutry D, Demoustier-Champagne S, Devaux J, Biebuyck JJ, Mestdagh M, Larbanois P, Leloup G. A physic-chemical explanation of the post-polymerization shrinkage in dental resins. *Dent Mater*, v. 22, p. 405-412, 2006.
78. Tsai OCL, Meyers IA, Walsh LJ. Depth of cure and surface microhardness of composite resin cured with blue LED curing lights. *Dent Mater*, v. 20, p. 364-369, 2004.
79. Tsuda H and Arends J. Raman spectroscopy in dental research: a short review of recent studies. 1997, *Adv Dent Res*. 11,539-547
80. Uctasli S, Tezvergil A, Lassila LJ, Vallittu PK. The degree of conversion of fiber-reinforced composites polymerized using different light-curing sources. *Dent Mater*, v.21, p.469-475, 2005.
81. Uhl A, Mills WR, Rzanny AE, Jandt KD. Time dependence of composite shrinkage using halogen and LED light curing. *Dent Mater*, v.21, p.278-286, 2005.
82. Uhl A, Michaelis C, Mills RB, Jandt KD. The influence of storage and indenter load on the Knoop hardness of dental composites polymerized with LED and halogen technologies. *Dent Mater*, v.20, p.21-28, 2004.
83. Watts DC. Reaction kinetics and mechanics in photo-polymerized networks. *Dent Mater*, v. 21, p. 27-35, 2005.
84. Watts DC, Al Hindi A. Intrinsic 'soft-start' polymerization shrinkage-kinetics in an acrylate-based resin-composite. *Dent Mater*, v. 15, p. 39-45, 1999.
85. Wiççems G, Lambrechts P, Braem M, Celis GP, Vanherle G. A classification of dental composites according to their morphological and mechanical characteristics. *Dental Mater*, 1992;8:310-9.

86. Witzel MF, Ballester RY, Meira JBC, Lima RG, Braga RR. Composite shrinkage stress as a function of specimen dimensions and compliance of the testing system. *Dent Mater*, p. 1-7, 2006.
87. Yap A. Effectiveness of polymerization in composite restoratives claiming bulk placement: impact of cavity depth and exposure time. *Oper Dent*, v.25, p.113-120, 2000