

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

JULIANA DE MELO FRANCO

**AVALIAÇÃO DA EFICÁCIA DO LED NA FOTOATIVACÃO
DE DIFERENTES RESINAS COMPOSTAS**

**FORTALEZA
2007**

JULIANA DE MELO FRANCO

AVALIAÇÃO DA EFICÁCIA DO LED NA FOTOATIVAÇÃO DE DIFERENTES RESINAS COMPOSTAS

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

Co-orientador: Prof.^a Dr.^a Kellen C. V. Lima

FORTALEZA
2007

F894a Franco, Juliana de Melo

Avaliação da eficácia do LED na fotoativação de diferentes resinas compostas / Juliana de Melo Franco; Orientador: Sérgio Lima Santiago . -Fortaleza, 2007.

76 f. : il.

Dissertação – Universidade Federal do Ceará. Faculdade de Farmácia, Odontologia e Enfermagem, 2007.

1. Resinas Compostas 2. Testes de Dureza 3. Análise Espectral Raman 4. Materiais Dentários I. Santiago, Sérgio Lima (orient.). II. Título.

CDD: 617.695

JULIANA DE MELO FRANCO

AVALIAÇÃO DA EFICÁCIA DO LED NA FOTOATIVACÃO DE DIFERENTES RESINAS COMPOSTAS

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 (Orientador)
Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. Juliano Sartori Mendonça
Universidade de Fortaleza

Prof. Dr. Josué Mendes Filho
Universidade Federal do Ceará

À minha querida mãe, Iracema, expressão do amor de Deus na minha vida, pela permanente dedicação e ilimitada paciência, cuidando de todos os detalhes para que eu pudesse concluir com êxito este trabalho. Regozijo-me perto de ti, tu que és forte, perseverante, belo ser que Deus criou!

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 Antônio Gomes de Souza Filho, líderes do grupo de pesquisa de espalhamento de luz e medidas elétricas do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, pela abertura a uma parceria científica com o Curso de Mestrado em Odontologia, pelas colaborações valiosas em viabilizar os testes de espectroscopia Raman e de análises térmicas, não medindo esforços para a concretização deste trabalho.

À Prof.^a Dr.^a Kellen Cristina Vilhena Lima, Professora Visitante do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, pela inteira disponibilidade e auxílio no desenvolvimento dos experimentos de espectroscopia Raman e análises térmicas. Muito obrigada por ter abraçado o vasto campo dos estudos com resinas compostas!

Ao Coronel Pires, chefe da Odontoclínica do Hospital Geral de Fortaleza – HGeF, pela valorização dos recursos humanos, manifestada no seu apoio e incentivo incondicionais aos nossos estudos e tarefas próprias da pós-graduação, sem o que tudo seria mais difícil.

Ao Tenente-Coronel Marques, diretor do Hospital Geral de Fortaleza – HGeF, pela sua visão empreendedora, com a qual administra esse hospital, e pela confiança e apoio concedidos para a conclusão deste mestrado.

AGRADECIMENTOS

A Jesus Cristo, filho de Deus, meu único e suficiente salvador, Senhor da minha vida. Saber que todas as coisas são permitidas por Ele é consolo e impulso para continuar a caminhada a cada dia, entendendo que sua vontade é boa, perfeita e agradável.

Ao meu amado pai, Thales Cavalcante Franco, pelo permanente cuidado e amor que me dedica, sempre me incentivando e vibrando com minhas realizações.

Ao Prof. Dr. José Jeová Siebra Neto, primeiro coordenador do Curso de Mestrado em Odontologia da Universidade Federal do Ceará, pela dedicação que demonstrou à concretização deste curso e pela forma acolhedora com que sempre me recebeu.

A todos os professores do Curso de Mestrado, pela dedicação, competência docente, zelo profissional e contribuição ao meu aprendizado.

Ao Prof. Dr. Elson Longo, do Instituto de Química de Araraquara, Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química, da Universidade Estadual Paulista, por ter cedido o Laboratório de Espectrofotometria do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica, da Universidade Federal de São Carlos, para a realização das medidas FT-Raman e FTIR.

Ao Prof. Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes, da Faculdade de Ciências, Campus Bauru, da Universidade Estadual Paulista, pela inestimável colaboração e valioso aprendizado durante a realização das medidas de espectroscopia FT-Raman e FTIR no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica da Universidade Federal de São Carlos.

Ao Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu, ao engenheiro doutor Luís Flávio Gaspar Herculano, ao técnico Yarly Queiroz Lima, ao bolsista Leandro Teixeira Pereira, do Laboratório de Caracterização de Materiais – LACAM, da Universidade Federal do Ceará, pela receptividade com que acolheram este estudo, possibilitando a realização dos testes de microdureza Vickers.

À Prof.^a Dr.^a Nágila Maria Pontes Silva Ricardo, do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, da Universidade Federal do Ceará, pela importante ajuda e incentivo à realização das medidas térmicas das resinas compostas.

Ao Prof. Dr. Juliano Sartori Mendonça, responsável pela análise estatística deste trabalho, por sua total disponibilidade e contribuição ao meu aprendizado.

Aos meus colegas do Curso de Mestrado, pela boa convivência, harmonioso relacionamento e muitas alegrias compartilhadas durante as diversas etapas desta turma de Mestrado em Odontologia.

Ao colega Aminthas Alves Brasil Neto, amigo desde os tempos de graduação, solícito e apoiador em todos os momentos.

Ao Sr. Esthon, da 3M do Brasil, pela inestimável e valiosa cooperação, ao ceder o aparelho fotoativador Elipar Freelight 2 e pela doação das resinas compostas com as quais pude realizar este trabalho.

Aos universitários Rafaella Oliveira do Nascimento e Johnny Peter Macedo Feitosa, do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, da Universidade Federal do Ceará, pela inteira disponibilidade na realização dos testes de calorimetria das resinas compostas.

Aos Tenentes Coronéis Santos, José Carlos e Wagner, ao Capitão Edgart e ao Tenente Mário Áureo, da Odontoclínica do HGeF, que com seu indispensável apoio e serenidade, contribuíram para fortalecer-me no propósito de concluir este curso em tempo hábil.

Aos colegas dentistas da Odontoclínica do HGeF, cuja convivência enriquecedora tornou-se uma estimulante motivação para crescer profissionalmente.

À Clínica de A a Z pela compreensão das minhas muitas ausências.

Aos funcionários Lúcia e Germano, da Coordenação do Mestrado em Odontologia da Universidade Federal do Ceará, que sempre me acolheram com muita atenção e cordialidade.

Aos funcionários da Clínica Integrada, do Departamento de Clínica Odontológica, da Faculdade de Farmácia, Odontologia e Enfermagem da Universidade Federal do Ceará, sempre dispostos a ajudar durante os atendimentos de pacientes nas disciplinas clínicas do Mestrado.

Ao Prof. Vianney Mesquita, da Universidade Federal do Ceará e Academia Cearense de Língua Portuguesa, por sua disponibilidade na correção ortográfica, gramatical e estilística deste trabalho.

À bibliotecária Eliene, da biblioteca do Centro de Ciências da Saúde da Universidade Federal do Ceará, pela colaboração na revisão das referências bibliográficas e formatação deste trabalho.

Ao meu irmão Rafael de Melo Franco, que colaborou na criação e formatação de desenhos e figuras, por meio do programa Corel Draw.

Aos meus irmãos, Thales Jr. e Rafael, minha cunhada Leca e meus sobrinhos Guilherme e Ana, pela compreensão às muitas horas em que me isolei para total dedicação ao estudo e realização deste trabalho.

Às minhas estimadas irmãs em Cristo e sempre solícitas amigas Kelly Whithehurst, e Roberta Jorge, das quais tenho recebido o reconfortante conselho e apoio cristão; à Sônia e Camila Gueiros, irmãs em Cristo, de quem recebi impulso, em momentos difíceis, para concluir este Mestrado e às amigas enfermeiras Kátia e Grazi, doutorandas, que incentivaram e contribuíram para o meu ingresso na pós-graduação.

“Tudo tem o seu tempo determinado, e há tempo
para todo o propósito debaixo do céu.”

Eclesiastes 3:1

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar *in vitro* a eficácia do aparelho fotoativador LED Elipar Freelight 2 (3M ESPE) na fotoativação das resinas compostas Filtek[®] Z350, Z100[®] e Filtek[®] P60 (3M ESPE), empregando a luz halógena (Ultralux – Dabi Atlante) como controle. O grau de conversão das resinas utilizadas foi obtido por meio da espectroscopia FT-Raman e por testes de microdureza Vickers. Uma matriz metálica com orifício central de 5mm de diâmetro e 10mm de profundidade foi utilizada para confecção dos espécimes, os quais foram fotoativados uma única vez por 40s (LH) e 20s (LED) e submetidos ao método da raspagem, conforme ISO 4049:2000. Três corpos-de-prova foram confeccionados para cada grupo (n=3). Para realização da microdureza Vickers, os espécimes foram embutidos em resina epóxica e submetidos a um polimento seqüencial com lixas de granulações diferentes. O ensaio de microdureza foi realizado com 48 horas (imediate) e 6 dias (mediate) após a fotoativação e os espécimes armazenados a temperatura ambiente e ao abrigo da luz. Cinco indentações foram realizadas no centro e na periferia do corpo de prova, da superfície de topo para a base, com uma carga de 490,3mN por 15s. A análise direta do grau de conversão foi realizada com um espectrofotômetro FT-Raman (Bruker, modelo RFS 100/S, excitado com um laser Nd:YAG em 1064nm) por meio da comparação das intensidades relativas entre C=C aromática (1610cm^{-1}) e C=C alifática (1640cm^{-1}) nas superfícies de topo e base dos corpos-de-prova. A análise estatística (ANOVA, testes Student-Newman-Keuls, t-Student e Bonferroni) foi realizada para determinar as possíveis diferenças em função dos fatores resina, fonte de luz, momento da avaliação e superfície analisada. Na comparação intragrupo (LED x LH) da microdureza Vickers em 48h, somente o Grupo 2 (Z100) apresentou diferença estatística com maior valor de dureza para a LH ($85,51\text{Kg/mm}^2$). Na avaliação de 6 dias, todos os grupos apresentaram diferença estatística na comparação intragrupo entre as duas fontes de luz, cujo maior valor de dureza ($94,39\text{Kg/mm}^2$) foi do Grupo 2 (Z100) quando a LH foi empregada. Não houve diferença estatística nos valores de microdureza das superfícies de topo e base, nos Grupos 2 (Z100) e 3 (P60), quando o LED foi empregado. Os valores do grau de conversão da superfície de topo foram

estatisticamente diferentes dos da base. Porém, todos os grupos estudados não apresentaram diferença estatística entre as superfícies base. Na comparação entre as duas fontes de luz, não houve diferença estatística quanto ao grau de conversão entre os grupos. Entretanto, o Grupo I (Z350) apresentou o menor grau de conversão (53,30 Kg/mm²) na superfície de topo, quando a LH foi empregada em relação aos Grupos II (Z100) e III (P60). Com base nesses resultados, conclui-se que incrementos de resina composta de até 2,4 mm de espessura são ideais para se obter valores de microdureza adequados em todas as resinas compostas estudadas; e o LED Elipar Freelight 2 é uma fonte de luz alternativa à luz halógena capaz de promover adequado grau de conversão de variadas resinas compostas.

Palavras-chave: Resinas Compostas. Testes de dureza. Análise Espectral Raman. Materiais Dentários.

ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate, *in vitro*, the efficiency of the light-curing unit LED Elipar Freelight 2 (3M ESPE) on the light-curing composites resin Filtek[®] Z350, Z100[®] e Filtek[®] P60 (3M ESPE), using the halogen lamp (Ultralux – Dabi Atlante) as a control. The degree of conversion of the used resin was achieved through FT-Raman spectroscopy and through microhardness test Vickers. A cylindrical aluminum mold with diameter of 5mm and a depth of 10mm was used to build the samples, which were photoactivated only once for 40s (LH) and 20s (LED) and submitted to the scrap method, according to ISO 4049:2000. Three samples were built for each group (n=3). The samples were introduced to the epoxy resin and polished with a sequence of different grades of sandpaper to be able to the microhardness test Vickers. The test was done in 48 hours (immediate) and 6 days (mediate), after the photactivation the samples were kept in an ambient temperature and lack of light. Five indentations were made in the centre and the edge of the sample, from the top to the bottom loaded with 490,3mN for 15s. The direct analysis of the degree of conversion was done with a FT-Raman spectroscopy (Bruker, model RFS 100/S, pumped by a laser Nd:YAG in 1064nm) compared with relative intensities between C=C aromatic (1610cm^{-1}) and C=C methacrylate (1640cm^{-1}) on the surfaces of the top and bottom of the sample. The statistic analysis tests (ANOVA, Student-Newman-Keuls, t-Student and Bonferroni) was done to determinate the possible differences, considering the factors: resin, light source, evaluation moment and surface. Comparing the intragroup (LED x LH) of microhardness Vickers in 48h, only Group 2 (Z100) showed statistics difference with a higher amount of hardness of the LH ($85,51\text{Kg/mm}^2$). In the 6 days evaluation, all the groups showed statistics difference, comparing intragroup between two light sources, which the highest amount of microhardness ($94,39\text{Kg/mm}^2$) was from Group 2 (Z100) when LH was applied. There was not statistics differences of the amount of microhardness of the surfaces on the top and on the bottom, in groups 2 (Z100) e 3 (P60) when LED was applied. The amounts of the degree of conversion of the top surface were statistically different of the bottom surfaces. All of the studied

groups, although, didn't show statistics difference between the bottom surfaces. There was not statistics difference about the degree of conversion of the groups, between the two light sources. Although, Group I (Z350) showed the lower degree of conversion ($53,30\text{Kg/mm}^2$) on the top surface, when LH was applied comparing to the Group II (Z100) e III (P60). Based on these results, it is concluded that the increments of the composite resin of until 2.4mm of thickness is ideal to obtain ammounts of suitable microhardness in all the composites resin analysed; and the LED Elipar Freelight 2 is an alternative light source wich substitutes the halogen lamp, able to produce suitable degree of conversion in different composites resin.

Keywords: Composites Resin. Hardness Tests. Spectrum Analysis Raman. Dental Materials.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1	- Matriz metálica cilíndrica para obtenção dos espécimes. (a) Vista superior do orifício central com 5mm de diâmetro e (b) vista lateral da profundidade com 10mm	33
FIGURA 2	- Esquema representativo dos materiais e sua disposição para confecção dos corpos-de-prova	34
FIGURA 3	- Representação esquemática do desenho experimental	36
FIGURA 4	- Desenho representativo do corte longitudinal realizado nos espécimes, produzindo dois lados A e B para realização do teste de microdureza em 48 horas e 6 dias	37
FIGURA 5	- Microdurômetro digital – HMV 2 Shimadzu.....	38
FIGURA 6	- Desenho esquemático das indentações realizadas pelo microdurômetro em cada espécime, apresentando as dimensões e distâncias utilizadas	39
FIGURA 7	- Espectrofotômetro FT-Raman.....	41
FIGURA 8	- Arranjo Experimental da Espectroscopia FT-Raman	42
FIGURA 9	- Espectros do Grupo I obtidos a partir da resina não polimerizada (preta), superfícies de topo (azul) e base (vermelha) nas duas condições de fotoativação: (a) LED e (b) LH	49
FIGURA 10	- Espectros do Grupo II obtidos a partir da resina não polimerizada (preta), superfícies de topo (azul) e base (vermelha) nas duas condições de fotoativação: (a) LED e (b) LH	49
FIGURA 11	- Espectros do Grupo III obtidos a partir da resina não polimerizada (preta), superfícies de topo (azul) e base (vermelha) nas duas condições de fotoativação: (a) LED e (b) LH	50

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 - Resinas compostas utilizadas neste estudo	31
QUADRO 2 - Características das resinas compostas utilizadas neste estudo, segundo informações do fabricante	32
QUADRO 3 - Distribuição dos espécimes por grupos para a realização do teste de microdureza Vickers	35
QUADRO 4 - Distribuição dos espécimes por grupos para a realização da espectroscopia FT- Raman	35

C
E
A
I
C
:
.

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Valores médios de microdureza Vickers (Kg/mm^2) das resinas compostas utilizadas em função das diferentes fontes de luz (Média \pm d.p., $n=15$), testados após 48 horas (Imediato).....	46
TABELA 2 - Valores médios de microdureza Vickers (Kg/mm^2) das resinas compostas utilizadas em função das diferentes fontes de luz (Média \pm d.p., $n=15$), testados após 6 dias (Mediato).....	46
TABELA 3 - Valores médios de microdureza Vickers (Kg/mm^2) das resinas compostas utilizadas em função das diferentes fontes de luz (Média \pm d.p., $n=15$), testados após 48 horas (Imediato) e 6 dias (Mediato)	47
TABELA 4 - Valores médios de microdureza Vickers (Kg/mm^2) das resinas compostas utilizadas em função das diferentes fontes de luz (Média \pm d.p., $n=3$), testados após 48 horas (Imediato) nas diferentes profundidades dos espécimes	48
TABELA 5 - Grau de conversão (%) das resinas compostas em função do tipo de fonte de luz utilizada e da profundidade do corpo-de-prova (Média \pm d.p., $n=3$).....	51

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA – Análise de variância

ANOVA 2 - Análise de variância a dois critérios

ATR – Attenuated total reflection. Cristal de reflexão utilizado no FTIR

Bis-EMA – Bisfenol A–dimetacrilato etoxilado, monômero resinoso

Bis-GMA – Bisfenol-glicidil metacrilato, monômero resinoso

C=C – Ligação dupla covalente carbono-carbono

C-C – Ligação simples covalente carbono-carbono

cm⁻¹ – Centímetro a menos um, número de onda

d – Comprimento das diagonais de uma indentação (equação 1)

FT-Raman – Espectroscopia Raman com Transformada de Fourier

FTIR – Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier

GC – Grau de conversão

g – Gramas, unidade de medida de massa

HGef – Hospital Geral de Fortaleza (Hospital do Exército)

Hz – Hertz, unidade de medida de frequência.

IR – Espectroscopia no infravermelho convencional

ISO – International Standardization Organization. Organização Internacional de Padronização.

kgf – Quilograma–força, unidade de medida de força

kg/mm² - Quilograma por milímetro quadrado, unidade de dureza

KHN – Knoop hardness number, número de dureza Knoop

LACAM - Laboratório de Caracterização de Materiais

LASER – Light amplification by stimulated emission of radiation, luz amplificada por emissão de radiação estimulada

LED – Light emission diode, diodo emissor de luz

LH – Luz halógena

μm – micrômetro, unidade de medida de comprimento

mm – Milímetro, unidade de medida de comprimento

mN – Milinewton, unidade de medida de força

mW/cm^2 – Miliwatts por centímetro quadrado, unidade de medida de densidade de potência

Nd:YAG – Laser de neodímio e ítrio, alumínio e granada.

NIR – Near-infrared ou infravermelho próximo, comprimento de onda próximo à região do infravermelho

nm – nanômetro, unidade de medida de comprimento de onda

P – Carga em gramas

PVC – Policloreto de vinila

R – Intensidade normalizada da banda Raman em 1640cm^{-1}

s – Segundo, unidade de medida de tempo

SI – Sistema internacional de unidades de medidas

TEGDMA – Trietileno-glicol dimetacrilato, monômero resinoso

VA – Volt-Ampere, unidade de medida de potência aparente em sistemas elétricos de corrente alternada

VHN – Vickers hardness number, número de dureza Vickers

V – Volts, unidade (SI) de medida de tensão elétrica, a qual denomina o potencial da transmissão de energia

UDMA – Uretano-dimetacrilato, monômero resinoso

UFC – Universidade Federal do Ceará

UFSCar – Universidade Federal de São Carlos

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	OBJETIVO	30
3	MATERIAL E MÉTODOS	31
3.1	Material	31
3.1.1	Resinas compostas	31
3.1.2	Matriz de aço e instrumentos manuais	31
3.1.3	Aparelhos fotoativadores	32
3.2	Métodos	34
3.2.1	Obtenção dos espécimes	34
3.2.2	Avaliação da profundidade de polimerização e grau de conversão	35
3.2.2.1	Método visual e da raspagem.....	35
3.2.2.2	Teste de microdureza Vickers	37
3.2.2.3	Espectroscopia FT-RAMAN	40
3.2.2.4	Cálculo do grau de conversão	42
3.3	Análise estatística	43
3.3.1	Teste de microdureza Vickers	43
3.3.2	Espectroscopia Raman	44
4	RESULTADOS	45
4.1	Teste de microdureza Vickers	45
4.2	Espectroscopia FT-RAMAN	48
5	DISCUSSÃO	52
5.1	Da metodologia	52
5.2	Dos resultados	58
6	CONCLUSÕES	68
	REFERÊNCIAS	69

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da Odontologia adesiva, conciliada com a melhoria das propriedades físicas e mecânicas, transformou as resinas compostas em um dos principais materiais restauradores de uso direto para dentes anteriores e posteriores. Dessa forma, as resinas compostas juntamente com os sistemas adesivos representam atualmente a maior evolução na Odontologia restauradora (COELHO et al., 2005).

Esse desenvolvimento aconteceu de forma gradativa e acrescentou à Odontologia restauradora mudanças definitivas com significativo sucesso, pois o êxito reabilitador e estético está definitivamente incorporado na adesão do material restaurador, mediante a técnica do condicionamento ácido (BUONOCORE, 1955), dos avanços nos sistemas adesivos e dos conhecimentos sobre os diferentes substratos dentários (SEABRA, 2000) protegendo a estrutura dentária remanescente e reabilitando a forma, a estética e a função (COELHO et al., 2005; FRANCO; LOPES, 2003; SOARES et al., 2005; STANSBURY et al., 2005).

As resinas compostas são largamente indicadas como material restaurador, em razão também da maior conservação da estrutura dentária remanescente (FRÓES, 2005), 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 (FRANCO; LOPES, 2003).

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 (ANDRZEJEWSKA, 2001; ANUSAVICE, 1998; PEUTZFELDT, 1997; ROTH, 1994). A matriz orgânica e, principalmente, as partículas inorgânicas passaram por modificações em virtude de inúmeras pesquisas desenvolvidas com esses materiais, como alteração do tipo, quantidade e tamanho das partículas, aumentando a resistência ao desgaste e fazendo com que a resina composta se comporte adequadamente diante de restaurações em dentes posteriores (ROTH, 1994; SEABRA, 2000).

Outra importante evolução no campo das resinas compostas está relacionada ao sistema de ativar a reação de polimerização desses materiais. As primeiras resinas compostas tinham o seu processo de polimerização ativado por uma reação química (ANUSAVICE, 1998; O'BRIEN, 1997; ROTH, 1994; SOARES; MARTIN; PINHEIRO, 2003), por meio da mistura de duas pastas - base e catalisadora. Esse sistema apresentava, porém, algumas desvantagens: limitado tempo de trabalho e incorporação de bolhas no ato da manipulação das pastas, diminuindo a resistência (ANUSAVICE, 1998; FRANCO; LOPES, 2003; O'BRIEN, 1997) e aumentando a vulnerabilidade ao manchamento superficial desses materiais (O'BRIEN, 1997; ROTH, 1994; SEABRA, 2000). Visando a contornar esses problemas, em 1970, foram desenvolvidos sistemas fotoativados (OBICI et al., 2004; PEUTZFELDT; SAHAFI; ASMUSSEN, 2000), nos quais não é preciso a manipulação de duas pastas para o início da ativação da reação, mas sim 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, as quais melhoram a estabilidade de 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 (ANUSAVICE, 1998; FRANCO; LOPES, 2003; O'BRIEN, 1997; ROTH, 1994). A polimerização das resinas compostas fotoativadas por luz visível começa quando a canforoquinona é exposta a uma luz com um comprimento de onda de 450 a 500nm e absorve esses fótons de forma a entrar em um estado reativo, denominado tripleto. Há 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 (FRANCO; LOPES, 2003; O'BRIEN, 1997; ROTH, 1994; SILVA E SOUZA JR; ARAÚJO; SILVA, 2005).

Na reação de polimerização de resinas compostas à base de dimetacrilatos ativadas por luz visível, há uma conversão incompleta das duplas

ligações carbônicas, deixando uma quantidade significativa de grupos metacrilatos não convertidos (ANUSAVICE, 1998; COOK; BEECH; TYAS, 1984; FERRACANE, 1985; O'BRIEN, 1997). São aceitos, porém, como graus de conversão adequados, valores ordinários entre 55 e 75%, em condições normais de irradiação (ANUSAVICE, 1998; BARATIERI et al., 2001; ELIADES; VOUGIOUKLAKIS; CAPUTO, 1987; FERRACANE; GREENER, 1984; O'BRIEN, 1997; RUYTER; OYSAED, 1988). 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 (CHUNG, 1990; FERRACANE, 1985), aumentando a viscosidade da matriz orgânica. A alta viscosidade observada nos estádios iniciais da reação química impede que a polimerização ocorra completamente (ANDRZEJEWSKA, 2001).

O grau de conversão de uma resina composta é a mensuração da porcentagem de ligações monoméricas C=C transformadas em ligações poliméricas C-C na reação de polimerização de resinas compostas (ANUSAVICE, 1998; SOARES; MARTIN; PINHEIRO, 2003; SOARES et al., 2004; RUYTER; SVENDSEN, 1978; WATTS, 1992), e juntamente com a profundidade de polimerização, ou seja, extensão de polimerização, representam as mais importantes características a serem avaliadas, determinando a longevidade clínica das restaurações (FERRACANE, 1985; SOARES; MARTIN; PINHEIRO, 2003; STANSBURY; DICKENS, 2001; UCTASLI et al., 2005).

A extensão da conversão afeta as propriedades físicas das resinas compostas, incluindo propriedades mecânicas, solubilidade, estabilidade dimensional, mudanças de cor e biocompatibilidade. Tem se tornado uma prática comum, medir as propriedades mecânicas como método indireto de avaliação do grau de conversão de resinas compostas, pois parece existir uma boa correlação entre essas propriedades e o grau de conversão (FERRACANE, 1985; RUEGGERBERG; CRAIG, 1988). O aumento do grau de conversão da resina leva a maior dureza superficial, resistência à flexão e módulo de elasticidade, melhora a tenacidade à fratura, resistência à tração diametral e resistência ao desgaste (LOVELL et al., 2001).

Numa taxa de conversão inferior a 55%, os monômeros residuais podem ser lixiviados da restauração, ou seja, facilmente extraídos da massa de resina para a saliva, podendo, em conseqüência, produzir reações alérgicas (CARMICHAEL; GIBSON; WALLS, 1997; HANSEL; LEYHAUSEN; MAI; GEURTSSEN, 1998) ou estimular o crescimento bacteriano ao redor das restaurações (NIE et al., 1998; REICHL et al., 2002). As propriedades físicas e mecânicas de uma restauração, como a diminuição da resistência mecânica e aumento da sorção podem ser comprometidas em virtude da presença de monômeros residuais na matriz polimérica, agindo como plastificantes (LOVELL; NEWMAN; BOWMAN, 1999; NIE et al., 1998). Outras condições clínicas como o aparecimento de fendas na interface dente-restauração, permitindo que haja microinfiltração marginal, cáries recorrentes, efeitos pulpares adversos, levando à falha da restauração podem estar associadas a um baixo grau de conversão (BALA; ÜÇASLI; TÜZ, 2005; SOARES et al., 2004; STANSBURY et al., 2005; STANSBURY; DICKENS, 2001, INOUE; HAYASHI, 1982). Dessa forma, os materiais resinosos devem apresentar um grau de conversão adequado para se obter boas restaurações (NOMOTO et al., 2006).

O grau de conversão de uma resina composta depende de uma série de fatores, entre os quais o tipo de fonte de luz; comprimento de onda da luz emitida; densidade de potência (MIYAZAKI et al., 2003; LOHBAUER et al., 2005; O'BRIEN, 1997; UCTASLI et al., 2005); composição química do material, com relação ao tipo e concentração de monômero; iniciador e inibidor presentes (MIYAZAKI et al., 2003; OBICI et al., 2004; O'BRIEN, 1997; PEUTZFELDT; ASMUSSEN, 2004; VILJANEN et al., 2005); partículas de carga - tipo, tamanho, quantidade e refração (CALHEIROS et al., 2004; HALVORSON; ERICKSON; DAVIDSON, 2003; O'BRIEN, 1997; PEUTZFELDT; ASMUSSEN, 2004; UCTASLI et al., 2005); tempo de exposição (OBICI et al., 2004; LOHBAUER et al., 2005; TSAI; MEYERS; WALSH, 2004; UCTASLI et al., 2005); diâmetro da ponteira; profundidade e cor da resina composta (BALA; ÜÇASLI; TÜZ, 2005; TSAI; MEYERS; WALSH, 2004; O'BRIEN, 1997); e modulação da fotoativação (LOHBAUER et al., 2005; PEUTZFELDT; ASMUSSEN, 2004; TSAI; MEYERS; WALSH, 2004).

A determinação do grau de conversão pode ser feita por meio de uma variedade de métodos, sejam eles diretos ou indiretos (FRÓES, 2005). Os métodos diretos por técnicas vibracionais 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 (ASMUSSEN, 1982; ELIADES; VOUGIOUKLAKIS; CAPUTO, 1987; RUYTER; OYSAED, 1982, 1987); a espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) (DEWALD; FERRACANE, 1987; FERRACANE, 1985; FERRACANE; GREENER, 1984; RUEGGERBERG; CRAIG, 1988; RUEGGERBERG; HASHINGER; FAIRHURST, 1990); a espectroscopia Raman (SHIN et al., 1993); e a espectroscopia Raman com Transformada de Fourier (FT-RAMAN) (HALVORSON; ERICKSON; DAVIDSON, 2003; SOARES et al., 2005;). Desses métodos, o infravermelho convencional (IR) e a espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foram usados extensivamente, decorrente, em grande parte, da disponibilidade de equipamentos e de numerosas técnicas de amostragem (HALVORSON; ERICKSON; DAVIDSON, 2003).

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 freqüências, podendo constituir o espectro Raman da amostra (LIMA, 2006). Os pesquisadores Raman e Krishnan foram os primeiros a publicar os resultados de um trabalho no qual observaram linhas espectrais desse novo fenômeno em líquidos (RAMAN; KRISHNAN, 1928). Entretanto, a aplicação espectroscópica do efeito Raman deu-se somente em 1962, quando o primeiro espectro excitado por laser foi publicado (PORTO; WOOD, 1962). A partir de meados da década de 80, a espectroscopia Raman passa a ser aplicada quase como uma técnica universal, sendo utilizada em aplicações biológicas e biomédicas (PAPPAS; SMITH; WINERFORDNER, 2000), 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 (LIMA, 2006).

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 (LIMA, 2006).

Os métodos indiretos para determinação do grau de conversão constituem testes de propriedades mecânicas, como dureza e resistência flexural (FERRACANE, GREENER, 1986). São métodos bastante utilizados, em razão da facilidade de preparação do espécime, disponibilidade de equipamentos e domínio geral da metodologia (FRÓES, 2005).

A dureza é uma propriedade mecânica difícil de se definir e representa a interação de outras propriedades físicas e mecânicas dos materiais, cujo valor é obtido mediante a aplicação de uma carga por um penetrador acoplado a equipamentos especiais. Em mineralogia, a dureza relativa de um material é baseada na sua capacidade de resistir ao arranhamento. Em metalurgia e na maioria das outras áreas, 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 duração da aplicação da carga e do tipo de penetrador empregado (ANUSAVICE, 1998; ELIAS; LOPES, 2007; O'BRIEN, 1997; ROTH, 1994).

O ensaio de dureza é um método bastante empregado em pesquisas, por ser de realização simples e ser capaz 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 (ANUSAVICE, 1998; ELIAS; LOPES, 2007; O'BRIEN, 1997).

Dependendo do modo de execução do ensaio de dureza, ele pode ser dividido em três tipos: mediante 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 (ANUSAVICE, 1998; ELIAS; LOPES, 2007; O'BRIEN, 1997).

A diferença entre o ensaio de dureza convencional e o de microdureza está na 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, com profundidade limitada de menos de 19 micrômetros, sendo um ensaio aplicável a todos os tipos de materiais (ANUSAVICE, 1998; ELIAS; LOPES, 2007).

Existem dois tipos de microdureza, de acordo com o penetrador usado - Vickers e Knoop. No primeiro, utilizam-se o mesmo penetrador e o método de ensaio da dureza Vickers convencional. O penetrador é uma pirâmide - diamante com a base na forma de losango, visualizando-se uma impressão na forma de quadrado. Na microdureza Knoop, é utilizado 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 (ANUSAVICE, 1998; ELIAS; LOPES, 2007; O'BRIEN, 1997).

As técnicas mais empregadas para avaliar a extensão de polimerização em resinas compostas são a determinação física da dureza de superfície (indireta) e a análise química direta da conversão (espectroscopia Raman e infravermelho) (PAPPAS; SMITH; WINERFORDNER, 2000; STANSBURY; DICKENS, 2001; STANSBURY et al., 2005).

Nos últimos anos, o uso de aparelhos fotoativadores tornou-se mais freqüente nos consultórios odontológicos, em razão do acelerado desenvolvimento de materiais fotoativados, utilizados na clínica diária com ampla aplicabilidade (BALA; ÜÇASLI; TÜZ, 2005; SOARES; MARTIN; PINHEIRO, 2003), possibilitando aumento do tempo para inserção, contorno e manipulação do material na cavidade, menor tempo de presa e aumento da resistência do material (BALA; ÜÇASLI; TÜZ, 2005).

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) (FRANCO; LOPES, 2003; NITTA, 2005; TSAI; MEYERS; WALSH, 2004; ÜCTASLI et al., 2005;). Segundo Nitta (2005), as unidades de laser de argônio e de arco de plasma têm a vantagem de reduzir o tempo de

polimerização, entretanto, essas fontes de luz apresentam estrutura mais complexa e são mais caras do que as unidades de luz halógena e de LED.

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 (SOARES et al., 2004; BENNETT; WATTS, 2004). Assim, a faixa de interesse para fotoativação da maioria das resinas compostas está entre 400 e 500nm, espectro da luz azul (BENNETT; WATTS, 2004), sendo totalmente desnecessária para a fotoativação qualquer energia que esteja fora dessa faixa, promovendo somente emissão de calor (FRANCO; LOPES, 2003). Dessa forma, as unidades de luz visível devem apresentar componentes que filtrem, ou seja, eliminem os comprimentos de onda fora dessa faixa da luz visível (RAMP; BROOME; RAMP, 2006).

Em alguns compósitos, tem sido introduzido fotoiniciadores adicionais ou alternativos à canforoquinona, que são incompatíveis com os novos aparelhos do tipo LED, arco de plasma e laser de argônio, pois, esses aparelhos emitem luz em uma pequena faixa do espectro eletromagnético (450-500nm), ao contrário desses fotoiniciadores que absorvem energia fora do espectro da luz azul, não polimerizando adequadamente as resinas compostas (FRANCO; LOPES, 2003; BENNETT; WATTS, 2004).

As propriedades das fontes de luz, como região espectral onde atuam, irradiação emitida e degradação dos seus componentes ao longo do tempo, diferem de uma fonte de luz para outra e afetam a polimerização das resinas compostas (RAMP; BROOME; RAMP, 2006).

Haja vista essas quatro tecnologias para a fotoativação das resinas compostas, é importante que o cirurgião-dentista conheça as características de cada uma delas, suas vantagens e desvantagens, a eficácia de cada tipo de fonte de luz, a fim de selecionar qual tipo de fonte de luz melhor se adequa as suas necessidades clínicas diárias (BALA; ÜÇASLI; TÜZ, 2005).

A luz halógena é a fonte de luz mais utilizada pelos cirurgiões-dentistas para fotoativação de materiais resinosos (BALA; ÜÇASLI; TÜZ, 2005; NITTA, 2005; RAMP; BROOME; RAMP, 2006; SOARES et al., 2004). 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 $300\text{mW}/\text{cm}^2$ a $1000\text{mW}/\text{cm}^2$. Esses aparelhos são compostos por bulbo e refletor, os quais são constituídos por uma lâmpada de filamento de tungstênio, fibras ópticas para condução da luz, filtro e sistema de ventilação. 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 (FRANCO; LOPES, 2003; SOARES; MARTIN; PINHEIRO, 2003; BENNETT; WATTS, 2004). O calor gerado reduz drasticamente a potência e a vida útil da lâmpada, mesmo havendo um sistema de resfriamento; pois, 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 e podendo comprometer o processo de polimerização das resinas compostas e conseqüentemente afetando suas propriedades mecânicas e físicas (BALA; ÜÇASLI; TÜZ, 2005; FLEMING; MAILLET, 1999; FRANCO; LOPES, 2003; MILLS et al., 2002; SOARES et al., 2005).

Dessa forma, os profissionais que possuem um aparelho de luz halógena devem submeter os seus aparelhos à averiguação da densidade de potência regularmente, já que uma densidade de potência abaixo de $300\text{mW}/\text{cm}^2$ pode comprometer um adequado grau de conversão das resinas compostas (FRANCO; LOPES, 2003; MILLS et al., 2002).

Aparelhos de LEDs azuis foram montados em 1995, por Mills, como nova proposta para a fotoativação de resinas compostas, na tentativa de superar as desvantagens existentes nos aparelhos de luz halógena (BALA; ÜÇASLI; TÜZ, 2005; FRANCO; LOPES, 2003; MILLS et al., 2002) e no laser (SOARES et al., 2004).

Os LEDs são compostos por dois diferentes semicondutores de índio–gálio–nitrogênio que produzem energia pelas características próprias de um semicondutor, ao contrário do aparelho de luz halógena, que necessita do aquecimento do filamento de tungstênio para produção de luz visível (BALA; ÜÇASLI; TÜZ, 2005; FRANCO; LOPES, 2003; KURACHI, 2000; OBICI et al., 2004).

A luz produzida pelos LEDs é divergente e não coerente, assim como a luz halógena, porém, a faixa do espectro da luz visível emitida pelos LEDs é estreita e por volta de 470nm , próxima ao pico de absorção máxima da canforoquinona, sendo

toda a energia produzida aproveitada para a fotoativação das resinas compostas, estabelecendo-se como uma fonte de luz com comprimento de onda eficiente (BALA; ÜÇASLI; TÜZ, 2005; FRANCO; LOPES, 2003; MILLS et al., 2002; OBICI et al., 2004).

Os primeiros LEDs desenvolvidos apresentavam baixa densidade de potência variando de 50 a 300mW/cm², porém toda a luz emitida se encontrava dentro do espectro de absorção da canforoquinona. Não se sabia, entretanto, se esses LEDs de primeira geração, possuíam densidade de potência adequada para polimerizar materiais resinosos sob restaurações indiretas (FRANCO; LOPES, 2003).

Diante desses fatos, a tecnologia LED vem sendo aperfeiçoada, com a introdução, no mercado, de novos aparelhos com densidades de potência maior ou igual a 300mW/cm², constituídos por um único

LED, produzindo, segundo alguns trabalhos relatados na literatura (MILLS et al., 2002; SOARES et al., 2005), um grau de conversão semelhante ao obtido com a luz halógena de alta densidade de potência. Assim, os aparelhos de LED azul têm potencial para polimerizar resinas compostas dentro dos padrões estabelecidos pela ISO para profundidade de polimerização e força de tensão (JANDT et al., 2000; MILLS; JANDT; ASHWORTH, 1999).

Os LEDs apresentam ainda outras vantagens que contribuem para a sua consolidação no mercado odontológico, como fonte de luz alternativa à luz halógena, na fotoativação de resinas compostas, tais como: não necessita de filtros de luz (BALA; ÜÇASLI; TÜZ, 2005; NITTA, 2005), diminuindo consideravelmente seu custo; baixa emissão de calor, o que dispensa uso de sistema de ventilação nos LEDs de primeira geração (TSAI; MEYERS; WALSH, 2004; UHL et al., 2004); são aparelhos pequenos e silenciosos (TSAI; MEYERS; WALSH, 2004), em razão da ausência do sistema de resfriamento; podem ser operados por baterias, tornando-os mais portáteis; baixo consumo de energia, por ser um semicondutor; são mais resistentes a vibrações e choques; e apresentam uma vida útil de milhares de horas clínicas (FRANCO; LOPES, 2003; TSAI; MEYERS; WALSH, 2004; RAMP; BROOME; RAMP, 2006)

Por serem tecnologias recentes (MILLS et al., 2002; UHL et al., 2004) e, em virtude da necessidade de mais informações sobre as propriedades mecânicas e físicas de biomateriais fotoativados por esses aparelhos, nos últimos anos, esse

campo da pesquisa científica tornou-se intenso, assim como o desenvolvimento de produtos comerciais (MILLS et al., 2002; OBICI et al., 2004).

Calculado em todas essas observações que se terminou de apresentar, o objetivo deste trabalho foi avaliar *in vitro*, com o emprego de um método direto e de um indireto da medição do grau de conversão, a eficácia de um LED de alta potência na fotoativação de diferentes resinas compostas comerciais usadas na prática da clínica dos cirurgiões-dentistas.

2 OBJETIVO

Avaliar a eficácia do LED na fotoativação de diferentes resinas compostas.

3 MATERIAL E MÉTODOS

O modo de investigação deste estudo foi experimental *in vitro*, utilizando o método hipotético–dedutivo, como processo discursivo.

3.1 Material

3.1.1 Resinas compostas

Para o presente estudo, foram utilizados três tipos de resinas compostas de cores semelhantes (A3), sendo uma resina micro-híbrida (Z100[®]), uma de nanopartículas (Filtek[®] Z350) e uma micro-híbrida de alta densidade (Filtek[®] P60), todas da marca 3M ESPE (St. Paul, Estados Unidos). As informações e características gerais dos materiais citados encontram-se nos Quadros 1 e 2.

Resina Composta	Fabricante	Cor	Lote de fabricação	Validade
Z100 [®]	3M ESPE	A3	6BR	08/2009
Filtek [®] Z350	3M ESPE	A3	6HN	08/2009
Filtek [®] P60	3M ESPE	A3	6GR	07/2009

QUADRO 1 - Resinas compostas utilizadas nesse estudo

3.1.2 Matriz de aço e instrumentos manuais

Uma matriz metálica com um orifício central cilíndrico de 10mm de profundidade e 5mm de diâmetro foi utilizada para confecção dos espécimes (Figura 1). As resinas foram inseridas em único incremento na matriz com uma espátula de inserção nº1 e acomodadas com condensadores metálicos de Hollenback para evitar a inclusão de bolhas de ar. A espátula de Hollenback 3S foi utilizada para remover os excessos de resina não polimerizada das superfícies de topo (irradiada) e base (não irradiada).

Características	Z100[®]	Filtek[®] Z350	Filtek[®] P60
Classificação da resina	micro-híbrida	nanopartículas	micro-híbrida de alta densidade
Tipo de carga inorgânica	Zircônia/ Sílica	Nanopartículas (Agregados de matriz de Zircônia/ Sílica)	Zircônia/ Sílica
Principais componentes da matriz orgânica	Bis-GMA, TEGDMA	Bis-GMA, UDMA, TEGDMA e Bis-EMA	Bis-GMA, UDMA e Bis-EMA
Porcentagem de carga inorgânica	66% em volume 84,5% em peso	59,5% em volume 78,5% em peso	61% em volume (sem silano) 83% em peso
Tamanho médio das partículas	0,6µm	Aglomerados de 0,6 a 1,4 microns 5 a 20nm - tamanho primário, incorporação de sílica de 20nm não agregada	0,6µm
Profundidade de polimerização por tempo de exposição	2,5mm – 40s	2,0mm – 20s	Incrementos inferiores a 2,5mm – 20s
Apresentação	Seringa	Seringa	Seringa

QUADRO 2 - Características das resinas compostas utilizadas nesse estudo, segundo informações do fabricante

Fonte: (3M ESPE, 2006)

3.1.3 Aparelhos fotoativadores

As resinas compostas foram fotoativadas por dois tipos de aparelhos. Um aparelho de luz halógena Ultralux Dabi Atlante (Ribeirão Preto, São Paulo, Brasil) foi utilizado como controle para avaliação da eficácia do LED (diodo emissor de luz), com um tempo de exposição de 40 segundos. O aparelho de luz halógena apresenta

uma frequência de 50/60Hz, potência de 84VA, tensão bivolt, densidade de potência entre 350 e 500mW/cm² e emissão de luz no comprimento de onda de 400–500nm. Um aparelho fotoativador do tipo LED de alta potência, Elipar Freelight 2 3M ESPE (Sumaré, São Paulo, Brasil), foi utilizado com um tempo de exposição de 20 segundos para cada resina, equivalente aos 40 segundos da luz halógena, segundo recomendação do fabricante. Esse aparelho apresenta as seguintes características: densidade de potência de 1200mW/cm², emissão de luz no comprimento de onda de 430–480nm, ponteira de 8mm, peça de mão sem fio, bateria de níquel com base carregadora de 110 ou 220V, não origina aquecimento, produz sinal sonoro a cada 10 segundos e possui radiômetro interno.

Para averiguação da densidade de potência do aparelho fotoativador de luz halógena, durante o experimento, foi utilizado um radiômetro modelo 100 P/N – 10503 Demetron (Kerr Corporation, Estados Unidos). O aparelho de LED apresenta um radiômetro interno, mediante o qual foi verificada a densidade de potência do aparelho antes da fotoativação de cada grupo, assim como a bateria se encontrava com carga máxima antes do início da realização do experimento.

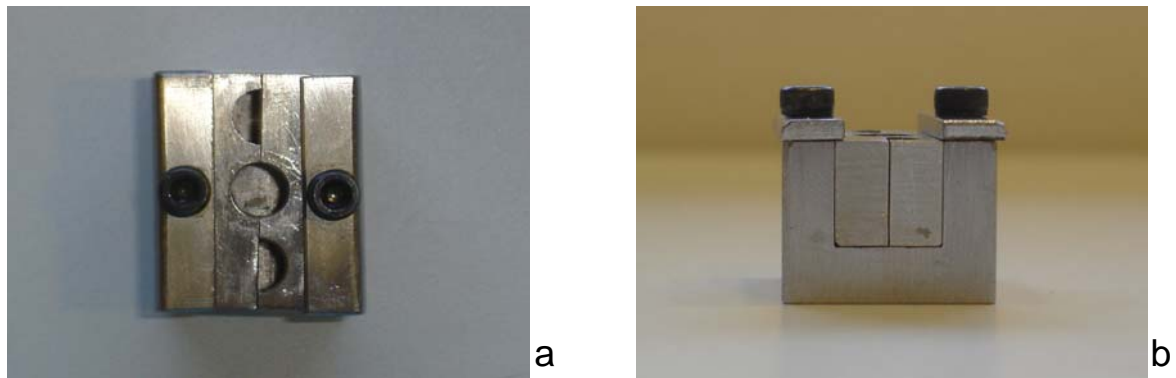


FIGURA 1– Matriz metálica cilíndrica para obtenção dos espécimes. (a) Vista superior do orifício central com 5mm de diâmetro e (b) vista lateral da profundidade com 10mm

3.2 Métodos

3.2.1 Obtenção dos espécimes

Para padronização dos corpos-de-prova, foi utilizada uma matriz de aço com orifício central cilíndrico de 10mm de profundidade e 5mm de diâmetro posicionada sobre uma placa de vidro. As resinas foram inseridas em incremento único com espátulas e condensadores metálicos próprios para a manipulação de resinas compostas. Após a inserção das resinas, foi posicionada uma tira de matriz de poliéster, nivelando a superfície de topo, voltada para a fonte de luz, e promovendo lisura superficial. A fotoativação foi realizada por meio da matriz de poliéster, evitando alterações na distância da fonte de luz e contato com a resina composta. O tempo de fotoativação foi de 40 segundos para o aparelho de luz halógena e de 20 segundos para o LED. Todos os espécimes foram fotoativados apenas uma vez. Foram confeccionados três espécimes para cada grupo. A representação esquemática da obtenção dos espécimes, o desenho experimental e sua distribuição por grupos encontram-se nas Figuras 2 e 3 e nos Quadros 3 e 4.

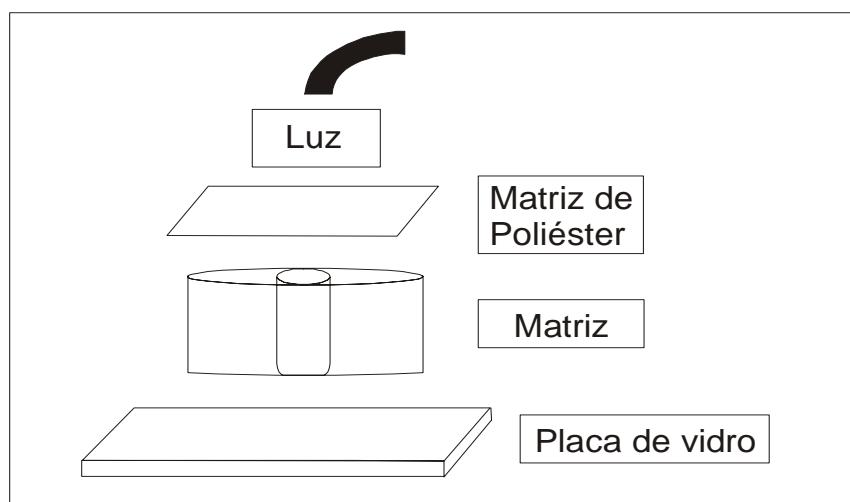


FIGURA 2 – Esquema representativo dos materiais e sua disposição para confecção dos corpos-de-prova

Grupos	LED	LH
Grupo 1- Filtek [®] Z350	n=3	n=3
Grupo 2 - Z100 [®]	n=3	n=3
Grupo 3 - Filtek [®] P60	n=3	n=3

QUADRO 3 - Distribuição dos espécimes por grupos para a realização do teste de microdureza Vickers

Grupos	LED	LH
Grupo I - Filtek [®] Z350	n=3	n=3
Grupo II – Z100 [®]	n=3	n=3
Grupo III - Filtek [®] P60	n=3	n=3

QUADRO 4 - Distribuição dos espécimes por grupos para a realização da espectroscopia FT-Raman

3.2.2 Avaliação da profundidade de polimerização e grau de conversão

3.2.2.1 Método visual e da raspagem

Conforme ISO 4049, imediatamente após a fotoativação dos espécimes e abertura da matriz, foi realizada a mensuração, com régua milimetrada plástica, da distância da porção inicial da resina até a linha visível que a separa da porção não polimerizada. Em seguida, a porção não polimerizada da superfície oposta à fonte de luz dos espécimes foi removida por meio de raspagem, com o uso de instrumento manual de Holleback 3S, e então verificada a espessura do material polimerizado, com um espessímetro (ISO, 2000). Dessa forma, obteve-se a profundidade de polimerização, em milímetros, de cada espécime, sendo assim possível efetuar a leitura de extensão de polimerização.

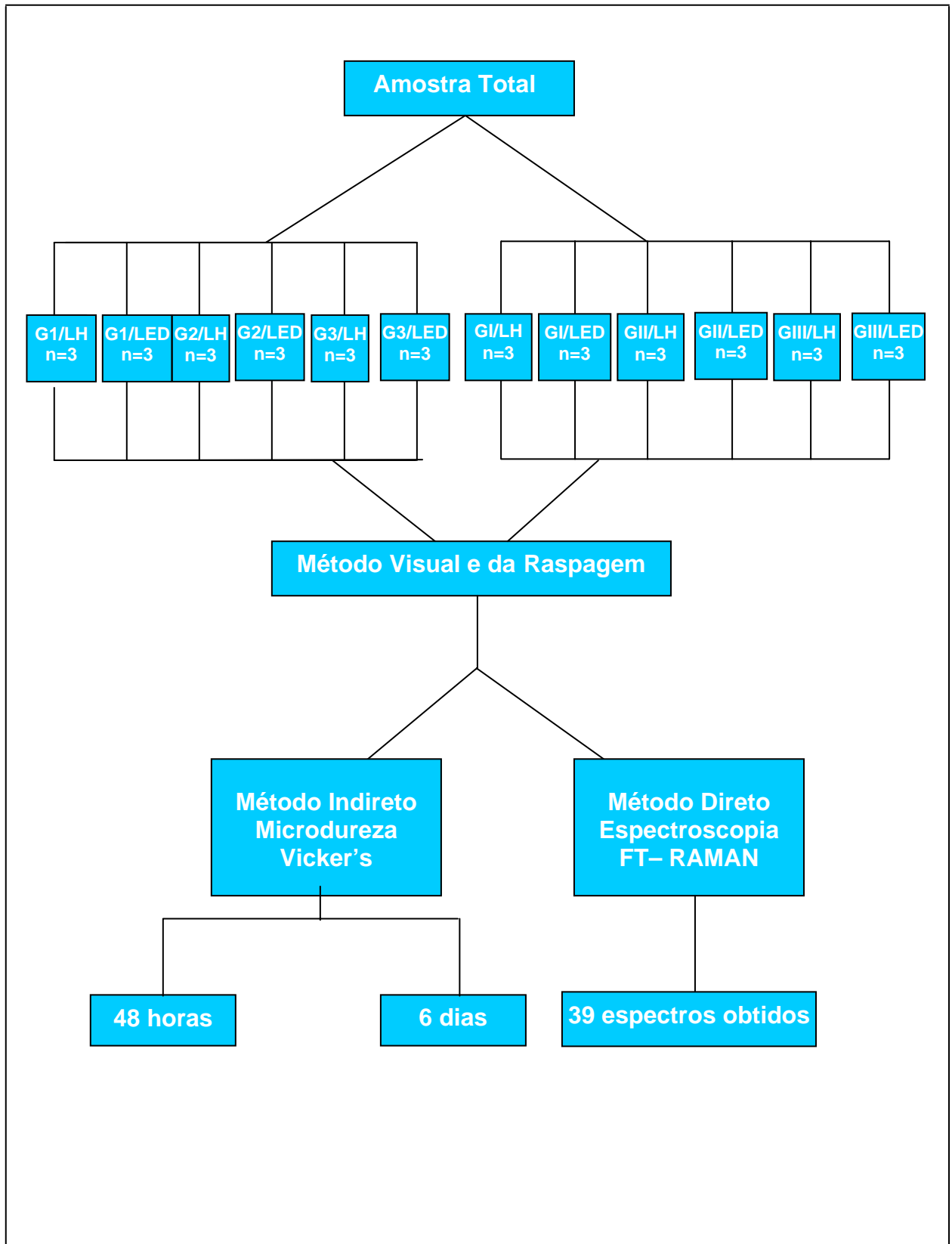


FIGURA 3 – Representação esquemática do desenho experimental

3.2.2.2 Teste de microdureza Vickers

Após a obtenção dos espécimes cilíndricos pelo método da raspagem, estes foram fixados em uma base acrílica plana com godiva de baixa fusão Lysanda (São Paulo, Brasil), plastificada, para que o corte pudesse ser executado. Discos flexíveis diamantados disponíveis com mandril KG Sorensen (São Paulo, Brasil), sob refrigeração em peça reta Kavo (São Paulo, Brasil), foram utilizados no sentido longitudinal do corpo-de-prova, ou seja, da superfície de topo (irradiada) para a base (não irradiada). Após o corte, cada espécime produziu duas metades, denominadas lados A e B, conforme desenho esquemático da Figura 4.

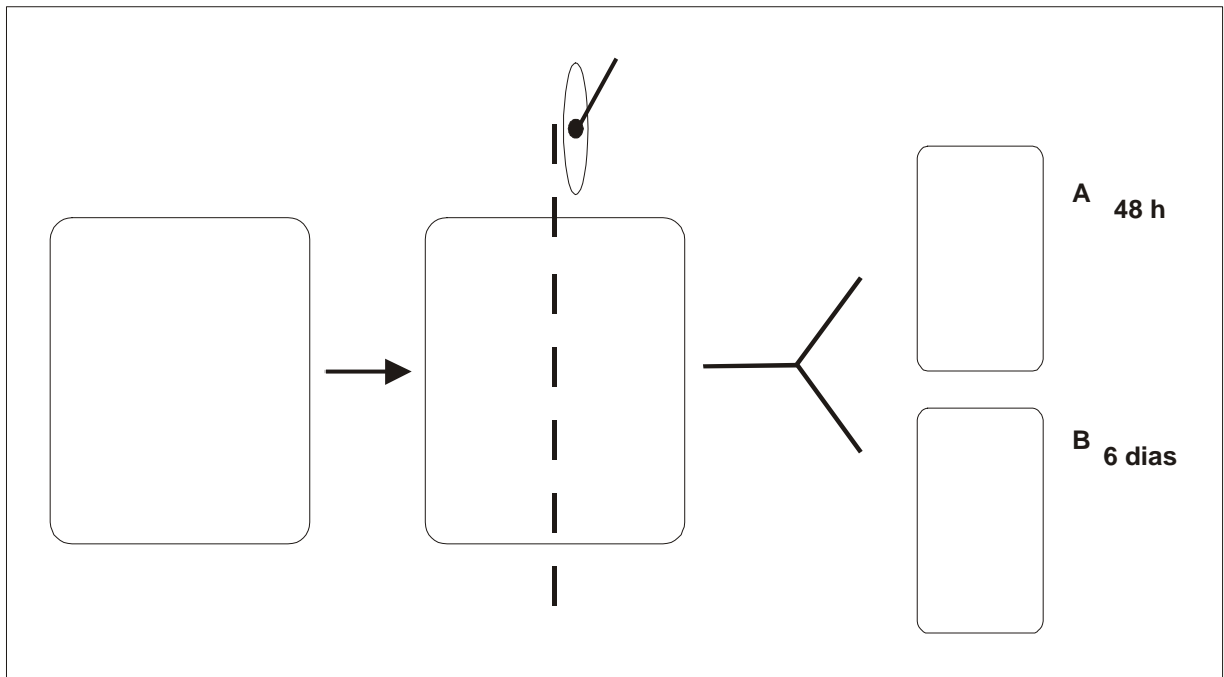


FIGURA 4 – Desenho representativo do corte longitudinal realizado nos espécimes, produzindo dois lados A e B para realização do teste de microdureza em 48 horas e 6 dias

Os lados A e B de cada espécime foram dispostos sobre uma fita adesiva dupla-face da marca Adere, posicionada sobre uma placa de vidro, com a parte interna do espécime voltada para cima. Anéis de plástico PVC lubrificadas com vaselina foram postos sobre os corpos de prova para que estes fossem incluídos em resina epóxica cristal da Centrofibra (Fortaleza, Ceará, Brasil). Os corpos-de-prova

foram mantidos a temperatura ambiente e protegidos da luz, por embalagem em papel-alumínio, durante o período de 24 horas, tempo necessário para a polimerização da resina epóxica. Os blocos de resina produzidos contendo os dois lados dos espécimes foram armazenados da forma descrita anteriormente por mais 24 horas.

Obtidos os blocos com os corpos-de-prova incluídos, procedeu-se ao seu polimento seqüencial, com lixas d'água de carbureto de silício da Norton (São Paulo, Brasil), nas seguintes granulações: 400, 600 e 1200. Uma politriz Arotec-98 (São Paulo, Brasil), do laboratório de caracterização de materiais (LACAM) da Universidade Federal do Ceará, foi utilizada com a seqüência de lixas citadas, sob refrigeração, para obtenção de uma superfície lisa e plana dos blocos de inclusão e dos corpos-de-prova, requisitos necessários para a leitura da microdureza.

As indentações foram feitas com um microdurômetro digital - HMV 2 Shimadzu (Tóquio, Japão) (Figura 5), pertencente ao LACAM, ao longo da superfície dos espécimes, ou seja, do topo para a base, sendo considerada topo a superfície diretamente irradiada pela luz e base a superfície não irradiada pela fonte de luz. A primeira análise de microdureza foi realizada no lado A dos espécimes após 48 horas da fotoativação. O lado B dos espécimes foi analisado após 6 dias da fotoativação. Nesse interregno, os espécimes foram armazenados, sob temperatura ambiente e ao abrigo da luz, com embalagem individual em papel-alumínio.



FIGURA 5 - Microdurômetro digital – HMV 2 Shimadzu

Dez indentações foram feitas na parte interna de cada lado A e B, sendo cinco no centro do corpo-de-prova e cinco a 1mm da periferia. A primeira impressão foi realizada a 0,4mm da superfície de topo, procedendo-se às outras quatro indentações com distância entre elas de 1mm. A Figura 6 apresenta o desenho esquemático das indentações realizadas.

A carga empregada no microdurômetro foi de 490,3mN (500g) por 15 segundos. Após a remoção do penetrador, as diagonais da indentação deixada na superfície do corpo-de-prova foram medidas através de visualização com um microscópio acoplado ao microdurômetro e o número de dureza Vickers (VHN) calculado automaticamente mediante a seguinte equação (MICROHARDNESS TEST, 2007):

$$H = \frac{1854.4 \times P}{d^2}$$

onde H é a microdureza Vickers em Kg/mm², P é a carga em gramas e d é o comprimento das diagonais em micrômetro.

Para a análise estatística, foram utilizadas as medidas do centro do corpo de prova em cada profundidade.

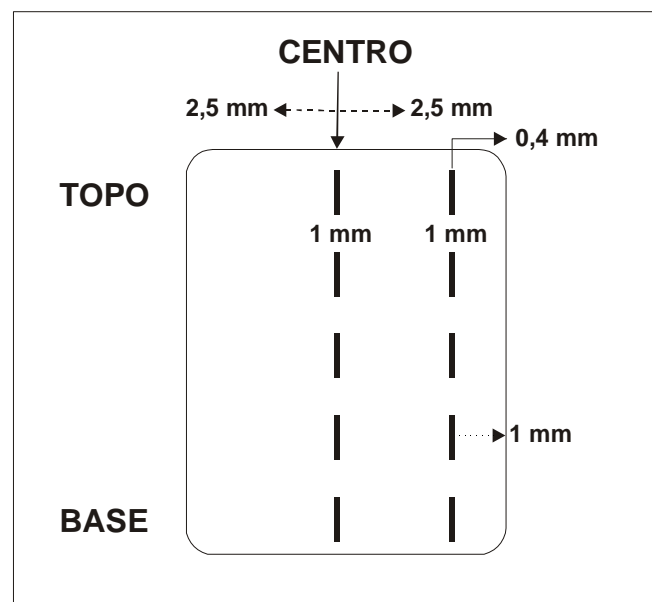


FIGURA 6 – Desenho esquemático das indentações realizadas pelo microdurômetro em cada espécime, apresentando as dimensões e distâncias utilizadas

3.2.2.3 Espectroscopia FT-RAMAN

As medidas de Raman por Transformada de Fourier (FT-Raman) foram realizadas com um Espectrofotômetro FT-Raman , modelo RFS 100/S, detector D418-T da Bruker Optics (Estados Unidos), excitado com um laser de Nd:YAG na linha 1064nm, pertencente ao Laboratório de Espectrofotometria do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica, da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) (Figura 7).

Três corpos-de-prova para cada grupo foram confeccionados, conforme descrito anteriormente, com a inserção de resina composta em matriz metálica de aço. O método da raspagem foi realizado e obtidas as profundidades de polimerização das resinas com os dois tipos de fontes de luz. Os corpos-de-prova foram embalados individualmente em papel-alumínio e armazenados em recipiente plástico âmbar, na sala do equipamento FT-Raman que possui controle de temperatura (18°C) e umidade, sendo analisados, em média, 30 minutos após a fotoativação.

Para cada espécime, os espectros FT-Raman foram obtidos da região central das superfícies de topo e base, posicionadas diretamente sob o feixe de laser do aparelho FT-Raman, na região espectral de 10cm^{-1} – 4000cm^{-1} . As medidas foram realizadas com resolução espectral de 4cm^{-1} e 200 varreduras por amostra.

Esse aparelho apresenta como fonte de excitação do sinal Raman um laser de baixa energia no infravermelho próximo (NIR), produzindo um espalhamento de luz na amostra, que é captada por um espectrofotômetro, responsável por traduzir as vibrações em um espectro, caracterizado por bandas e picos referentes às ligações duplas C=C aromáticas e alifáticas. Para retirar as informações relevantes, do fraco sinal espalhado pela amostra, é empregada a técnica matemática da Transformada de Fourier (LIMA, 2006).



FIGURA 7 - Espectrofotômetro FT-Raman
Fonte: (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, 2007).

Para obter a Transformada de Fourier, o espectrofotômetro é equipado com um interferômetro, que produz um sinal dentro do qual está embutido o sinal Raman espalhado pela amostra. Depois de decodificado pelo computador, obtém-se um espectro livre de luminescência e que jamais poderia ser obtido pelo método de espectroscopia Raman convencional.

Os espectros obtidos via método de espectroscopia FT-Raman são produzidos nas seguintes etapas, conforme Figura 8 (LIMA, 2006):

- (1) a luz de um laser NIR excita a amostra. Esta luz é espalhada em todas as direções. O interferômetro modula o sinal Raman que o atinge;
- (2) o detector registra o interferograma, dentro do qual está embutido o sinal Raman espalhado pela amostra;
- (3) o computador usa Transformada de Fourier para fazer a decodificação do interferograma; e
- (4) o espectro FT-Raman da amostra, livre de luminescência.

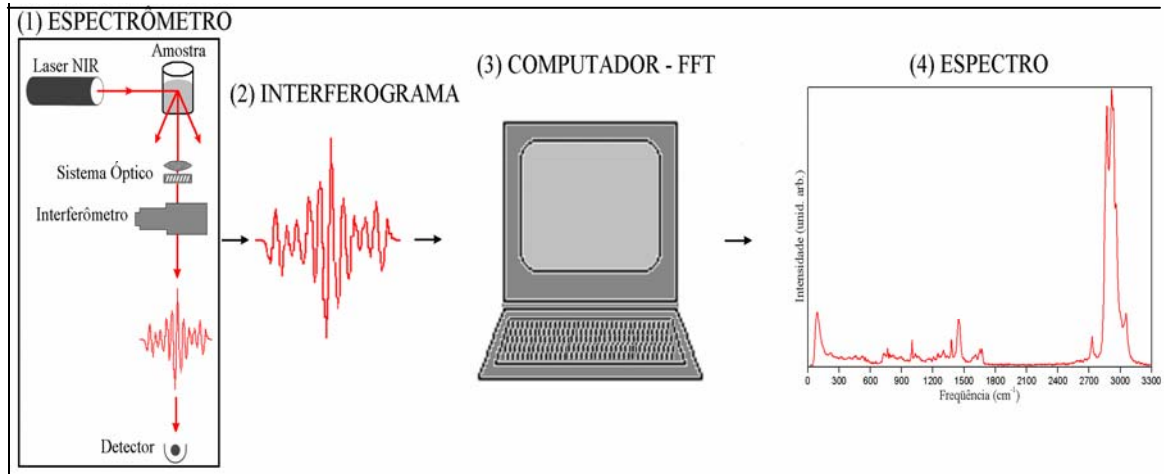


FIGURA 8 – Arranjo Experimental da Espectroscopia FT-Raman

Fonte: (LIMA, 2006).

3.2.2.4 Cálculo do grau de conversão

Inicialmente as amostras das resinas não polimerizadas foram submetidas ao laser do aparelho FT-Raman e analisadas para obtenção dos espectros das ligações C=C aromáticas e alifáticas, 1610cm^{-1} e 1640cm^{-1} , respectivamente. O pico aromático C=C origina-se dos anéis benzênicos das moléculas de monômero e sua intensidade permanece inalterada durante a polimerização. As resinas polimerizadas foram analisadas em suas superfícies de topo e base e os respectivos espectros aromáticos e alifáticos obtidos (39 espectros).

No procedimento de polimerização de uma resina, as ligações duplas alifáticas C=C se transformam em ligações simples C-C. Isto significa que, no espectro Raman, a polimerização da resina pode ser caracterizada pela observação da variação de intensidade da banda Raman das ligações C=C alifáticas em 1640cm^{-1} , ou seja, quanto mais polimerizada estiver uma resina, menor será a intensidade da banda Raman em 1640cm^{-1} .

Para efeitos de calibração dos espectros Raman, eles foram normalizados pela banda Raman em 1610cm^{-1} , em virtude das ligações duplas C=C aromáticas cuja quantidade, e portanto, a intensidade Raman, não é afetada pelo processo de polimerização (padrão interno de referência). Através do programa PEAKFIT (SYSTAT SOFTWARE, 2007), removeu-se a linha de base linear dos espectros no intervalo de 1550cm^{-1} – 1750cm^{-1} e a intensidade das bandas Raman foi determinada

fazendo-se o ajuste com uma curva lorentziana (SOARES; MARTIN; PINHEIRO, 2003).

A razão entre as intensidades da banda Raman em 1640cm^{-1} (devidamente normalizada pela banda Raman em 1610cm^{-1}) para a resina polimerizada relativamente à não polimerizada fornece o seu grau de conversão – GC (BEUN et al., 2007):

$$\text{GC (\%)} = 100 \cdot \left(1 - \left(\frac{\text{R polimerizada}}{\text{R não polimerizada}} \right) \right)$$

onde R = Intensidade normalizada da banda Raman em 1640cm^{-1} .

3.3 Análise estatística

3.3.1 Teste de microdureza Vickers

Com origem nas medidas obtidas no microdurômetro, foram calculadas as médias e os desvios-padrão para cada associação resina composta / fonte de luz / momento de avaliação. Os resultados foram avaliados estatisticamente mediante o programa Bioestat 2.0 (Ribeirão Preto, São Paulo, Brasil), utilizando-se análise de variância a dois critérios (ANOVA 2) para determinar as possíveis diferenças em função dos fatores tipos de resina e fonte de luz na microdureza Vickers de 48 horas e seis dias, individualmente. Um teste de comparações múltiplas, Student-Newman-Keuls foi aplicado para determinar a diferença, quando presente. Em ambos os testes foi adotado o nível de significância de 5%.

Uma análise de variância a um critério (ANOVA) foi utilizada para determinar se havia diferença estatística em função do momento de avaliação (48 horas e 6 dias). Um teste de comparações múltiplas Student-Newman-Keuls foi aplicado para determinar a diferença, quando esta diferença estava presente. Um teste t-Student foi aplicado para confirmar o que determinava a diferença. Nesses testes foi adotado o nível de significância de 1%.

Com base nos resultados de microdureza obtidos nas diferentes profundidades de polimerização em cada espécime, na avaliação de 48 horas, uma

análise de variância a um critério (ANOVA) foi aplicada em função da profundidade de polimerização para determinar se havia diferença estatística. Um teste de comparações múltiplas Bonferroni foi utilizado para determinar a diferença. Em ambos os testes foi adotado o nível de significância de 5%.

3.3.2 Espectroscopia Raman

De posse dos espectros obtidos e do cálculo do grau de conversão realizado para cada espécime, as médias e desvios-padrão foram determinados para cada grupo. Os coeficientes de variação encontravam-se todos no intervalo desejável, ou seja, abaixo de 30%. O programa Bioestat 2.0 (Ribeirão Preto, São Paulo, Brasil) foi utilizado para realização da análise estatística.

Primeiramente, duas análises de variância a dois critérios (ANOVA 2) (resina composta e superfície do espécime) foram realizadas para determinar se havia diferença estatística entre os grupos, nas duas condições de fotoativação (LED e LH), separadamente. Constatando-se a presença de diferença estatística, um teste de Student-Newman-Keuls foi aplicado para localizar a diferença. Em ambos os testes foi adotado o nível de significância de 5%.

Em seguida, outras duas análises de variância a dois critérios (ANOVA 2) (resina composta e fonte de luz) foram aplicadas para verificar se havia diferença estatística entre os grupos em relação às superfícies de topo e base, individualmente. O teste de Student-Newman-Keuls determinou onde estava a diferença. Em ambos os testes foi adotado o nível de significância de 5%. Um resumo da análise estatística realizada encontra-se na Tabela 5 da seção dos Resultados.

4 RESULTADOS

4.1 Teste de microdureza Vickers

As médias e desvios-padrão de microdureza Vickers dos Grupos 1, 2 e 3 submetidos a duas condições de fotoativação - luz halógena (LH) e diodo emissor de luz (LED) - em dois momentos de avaliação (imediate e mediata), encontram-se compilados nas Tabelas de 1 a 4.

Verificadas diferenças numéricas nos valores de microdureza Vickers na avaliação imediata (48 horas) das resinas compostas estudadas, realizou-se a análise estatística por intermédio dos valores médios das quinze leituras de microdureza ($n=15$) obtidas da parte central dos espécimes, em cada grupo, para se verificar a possibilidade de haver diferença estatisticamente significativa entre os grupos. Optou-se por aplicar um teste estatístico paramétrico, uma análise de variância a dois critérios (ANOVA 2), uma vez estavam presentes duas variáveis (resina composta e fonte de luz). Após essa análise (ANOVA 2), observou-se que não houve diferenças estatisticamente significantes ($p>0,05$) entre os grupos fotoativados com a luz halógena, de tal forma que os diferentes tipos de resinas compostas não foram determinantes para provocar diferença estatística. Nos grupos fotoativados com o LED, entretanto, houve diferença estatisticamente significativa entre o Grupo 3 (P60), que apresentou maior valor de dureza ($85,73\text{kg/mm}^2$) e o Grupo 2 ($74,65\text{kg/mm}^2$), demonstrando que o tipo de resina composta influenciou os resultados de microdureza inicial. Não houve, porém, diferença estatisticamente significativa entre o Grupo 2 (Z100) e Grupo 1 (Z350), e entre os grupos 1 (Z350) e 3 (P60), quando as resinas foram ativadas pelo LED.

Na comparação intragrupo (LH x LED), o Grupo 2 (Z100) foi o único que apresentou diferença estatisticamente significativa, apresentando maior valor de dureza quando a luz halógena foi aplicada ($85,51\text{kg/mm}^2$). Verificou-se que o tipo de fonte de luz foi responsável pela diferença encontrada. A Tabela 1 apresenta os resultados tratados estatisticamente na avaliação de 48 horas.

TABELA 1 - Valores médios de microdureza Vickers (kg/mm^2) das resinas compostas utilizadas, em função das diferentes fontes de luz (Média \pm d.p., $n=15$), testados após 48 horas (Imediato).

Resina Composta	Aparelhos Fotopolimerizadores	
	LED	LH
Grupo 1 (Z350)	81,88 \pm 7,03 ^{AB, a}	81,85 \pm 23,42 ^{A, a}
Grupo 2 (Z100)	74,65 \pm 11,08 ^{B, b}	85,51 \pm 13,97 ^{A, a}
Grupo 3 (P60)	85,73 \pm 12,23 ^{A, a}	86,41 \pm 15,07 ^{A, a}

Letras maiúsculas semelhantes em uma mesma coluna indicam a ausência de diferenças estatisticamente significantes entre si ($p>0,05$). Letras minúsculas semelhantes em uma mesma linha indicam a ausência de diferenças estatisticamente significantes entre si ($p>0,05$).

Na avaliação mediata (6 dias), os mesmos testes estatísticos utilizados na avaliação imediata foram aplicados, tendo-se observado que não houve diferença estatisticamente significativa ($p>0,05$) entre os grupos fotoativados com LED, verificando-se que o tipo de resina composta não determinou diferença estatística. Nos grupos onde a luz halógena foi aplicada, entretanto, o Grupo 1 (Z350) apresentou diferença estatística em relação aos grupos 2 (Z100) e 3 (P60), sendo que não foi observada diferença estatisticamente significativa entre os grupos 2 (Z100) e 3 (P60).

Na comparação intragrupo, os grupos 1, 2 e 3 apresentaram diferença estatisticamente significativa, evidenciando que o tipo de fonte de luz aplicada determinou diferença estatística na microdureza dos grupos estudados, conforme Tabela 2.

TABELA 2 – Valores médios de microdureza Vickers (kg/mm^2) das resinas compostas utilizadas, em função das diferentes fontes de luz (Média \pm d.p., $n=15$), testados após 6 dias (Mediato)

Resina Composta	Aparelhos Fotopolimerizadores	
	LED	LH
Grupo 1 (Z350)	82,86 \pm 11,31 ^{A, a}	70,17 \pm 13,72 ^{A, b}
Grupo 2 (Z100)	74,93 \pm 13,51 ^{A, a}	94,39 \pm 20,11 ^{B, b}
Grupo 3 (P60)	74,53 \pm 5,63 ^{A, a}	88,20 \pm 10,11 ^{B, b}

Letras maiúsculas semelhantes em uma mesma coluna indicam a ausência de diferenças estatisticamente significantes entre si ($p>0,05$). Letras minúsculas semelhantes em uma mesma linha indicam a ausência de diferenças estatisticamente significantes entre si ($p>0,05$).

Uma análise de variância (ANOVA) a um critério (momento da avaliação) e um teste de comparações múltiplas Student-Newman-Keuls foram aplicados para determinar se havia diferença estatística e localizá-la na microdureza Vickers imediata e mediata de cada grupo com as duas fontes de luz. Após a análise intragrupo, somente o Grupo 3 (P60) apresentou diferença estatisticamente significativa ($p < 0,01$), havendo uma diminuição da dureza quando aplicado o LED ($74,53 \text{ kg/mm}^2$) na avaliação de 6 dias. A Tabela 3 apresenta os resultados tratados estatisticamente na avaliação de 48 horas e seis dias.

TABELA 3 – Valores médios de microdureza Vickers (kg/mm^2) das resinas compostas utilizadas, em função das diferentes fontes de luz (Média \pm d.p., $n=15$), testados após 48 horas (Imediato) e 6 dias (Mediato)

Resina Composta	Aparelhos Fotopolimerizadores	Imediato	Mediato
Grupo 1 (Z350)	LED	81,88 \pm 7,03	82,86 \pm 11,31
Grupo 1 (Z350)	LH	81,85 \pm 23,42	70,17 \pm 13,72
Grupo 2 (Z100)	LED	74,65 \pm 11,08	74,93 \pm 13,51
Grupo 2 (Z100)	LH	85,51 \pm 13,97	94,39 \pm 20,11
Grupo 3 (P60)	LED	<u>85,73 \pm 12,23</u>	<u>74,53 \pm 5,63</u>
Grupo 3 (P60)	LH	86,41 \pm 15,07	88,20 \pm 10,11

Valores médios conectados pela linha horizontal apresentam diferenças estatísticas entre si. ($p < 0,01$)

As profundidades de polimerização dos grupos 1, 2 e 3, testadas após 48 horas da fotoativação, em função dos diferentes aparelhos de fotoativação (LED e LH), estão apresentadas na Tabela 4. A média do valores de microdureza dos três espécimes em cada profundidade de cada grupo ($n=3$) foi obtida. Com as médias e desvios-padrão calculados, análise de variância (ANOVA) a um critério (profundidade de polimerização) foi aplicada para determinar possíveis diferenças entre os grupos, e um teste de comparações múltiplas (Bonferroni) foi utilizado para localizar a diferença intragrupo. No Grupo 1 (Z350), houve diferença estatisticamente significativa entre as profundidades 1 e 5, tanto com o LED quanto com a LH, apresentando maiores valores de dureza na profundidade 1 com o LED ($90,20 \text{ kg/mm}^2$) e LH ($108,53 \text{ kg/mm}^2$), quando comparados, respectivamente, às profundidades 5 com o LED ($72,5 \text{ kg/mm}^2$) e LH ($46,03 \text{ kg/mm}^2$). No Grupo 2 (Z100),

não houve diferença estatisticamente significativa entre as cinco profundidades quando o aparelho LED foi utilizado. Quando, entretanto, a LH foi aplicada, houve diferença estatística entre as profundidades 1 (100,00kg/mm²) e 5 (73,13kg/mm²). No Grupo 3 (P60), assim como no Grupo 2 (Z100), não houve diferença estatisticamente significativa entre as cinco profundidades quando o aparelho LED foi utilizado. Quando, porém, a LH foi aplicada, houve diferença estatística entre as profundidades 1 (104,30kg/mm²) e 5 (70,80kg/mm²).

Os grupos 1, 2 e 3 apresentaram valores de microdureza na profundidade 3 (2,4mm), superiores aos valores requeridos de pelo menos 80% do valor da microdureza obtida na superfície de topo, conforme descrito por Stansbury et al.(2005), determinando conversão uniforme do material até essa profundidade.

TABELA 4 – Valores médios de microdureza Vickers (kg/mm²) das resinas compostas utilizadas, em função das diferentes fontes de luz (Média ± d.p., n=3), testados após 48 horas (Imediato) nas diferentes profundidades dos espécimes

Profundidade	Grupo 1 (Z350)		Grupo 2 (Z100)		Grupo 3 (P60)	
	LED	LH	LED	LH	LED	LH
1	90,20 ± 3,60 ^A	108,53 ± 15,28 ^A	84,77 ± 2,76 ^A	100,00 ± 10,15 ^A	93,13 ± 12,88 ^A	104,30 ± 14,62 ^A
2	82,97 ± 3,80 ^B	96,07 ± 5,05 ^{AB}	80,63 ± 18,14 ^A	92,27 ± 15,09 ^A	95,10 ± 6,15 ^A	94,27 ± 10,36 ^{AB}
3	84,27 ± 3,57 ^{AB}	83,97 ± 4,62 ^{BC}	74,83 ± 5,53 ^A	87,63 ± 7,39 ^{AB}	84,90 ± 9,36 ^A	87,00 ± 4,23 ^{BC}
4	79,47 ± 5,87 ^{BC}	74,63 ± 8,20 ^C	66,30 ± 9,10 ^A	74,50 ± 9,70 ^B	79,30 ± 11,35 ^A	75,70 ± 11,84 ^{CD}
5	72,50 ± 4,06 ^{BC}	46,03 ± 10,49 ^D	66,70 ± 1,67 ^A	73,13 ± 9,17 ^B	76,23 ± 14,65 ^A	70,80 ± 0,36 ^D

Letras maiúsculas semelhantes em uma mesma coluna indicam a ausência de diferenças estatisticamente significantes entre si (p>0,05).

4.2 Espectroscopia FT-RAMAN

As Figuras 9, 10 e 11 demonstram os espectros obtidos mediante o FT-Raman dos grupos I, II e III, respectivamente, nas duas condições de fotoativação (LED e LH), antes e após a polimerização, comparando a intensidade dos picos de 1640cm⁻¹ das superfícies de topo (azul) e base (vermelha). O pico 1610cm⁻¹ referente às ligações duplas aromáticas C=C permaneceu inalterado durante todo o experimento, funcionando como padrão interno de referência. Verificou-se redução

na intensidade dos picos das ligações duplas alifáticas C=C (1640cm^{-1}) após a polimerização, evidenciando um aumento do grau de conversão em todos os grupos. As superfícies de topo dos grupos I, II e III apresentaram redução da intensidade dos picos maior do que as superfícies-base, determinando maior grau de conversão na face diretamente irradiada pela luz (topo).

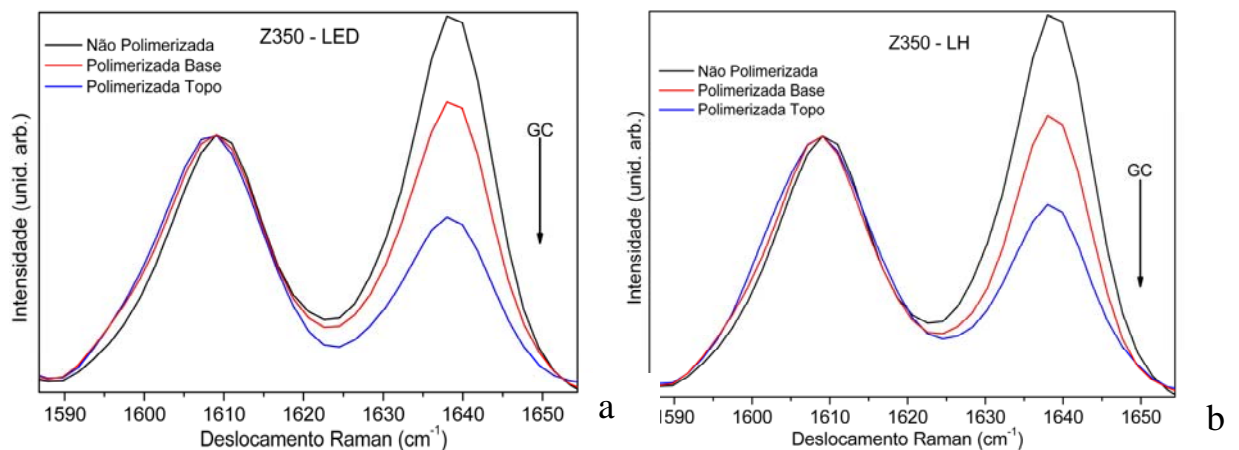


FIGURA 9 – Espectros do Grupo I obtidos a partir da resina não polimerizada (preta), superfícies de topo (azul) e base (vermelha) nas duas condições de fotoativação: (a) LED e (b) LH

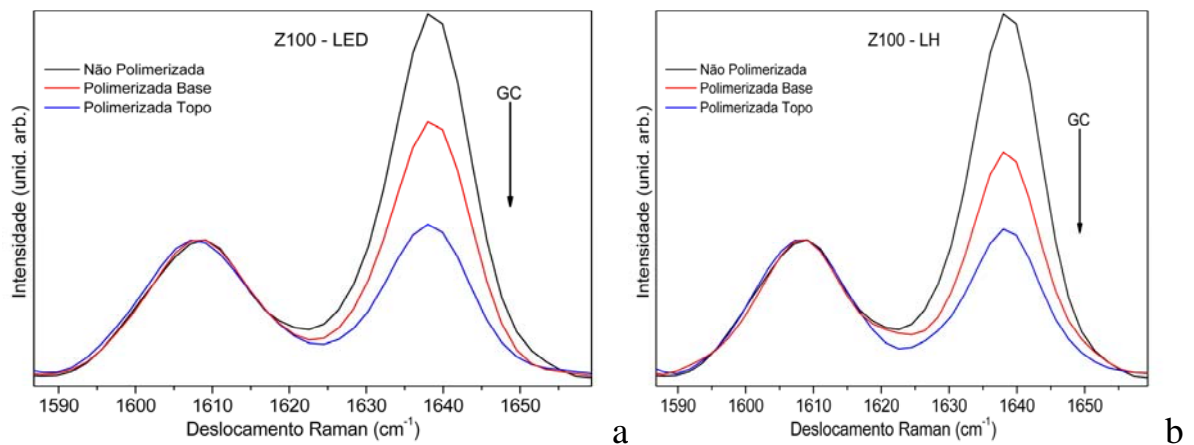


FIGURA 10 – Espectros do Grupo II obtidos a partir da resina não polimerizada (preta), superfícies de topo (azul) e base (vermelha) nas duas condições de fotoativação: (a) LED e (b) LH

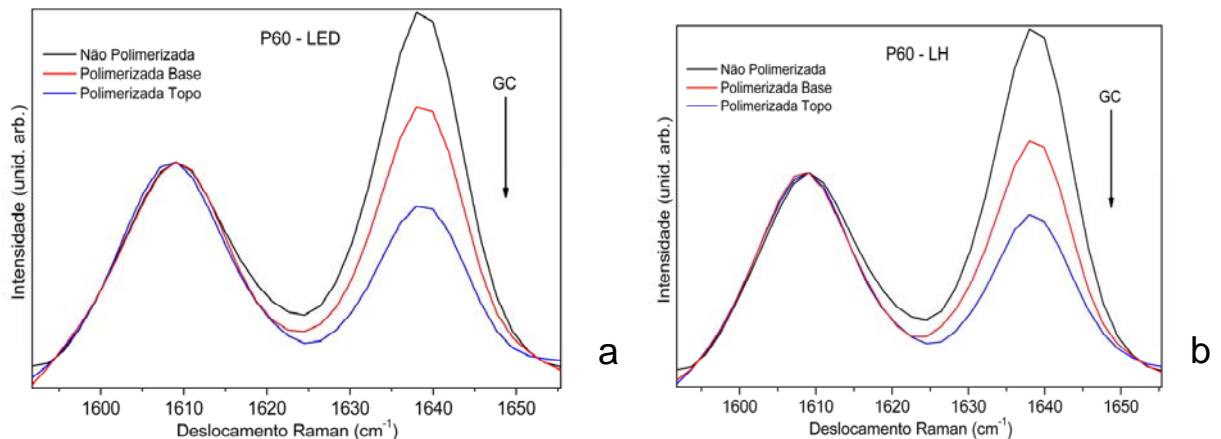


FIGURA 11 – Espectros do Grupo III obtidos a partir da resina não polimerizada (preta), superfícies de topo (azul) e base (vermelha) nas duas condições de fotoativação: (a) LED e (b) LH

Uma vez obtidos os espectros, a altura dos picos de 1640cm^{-1} das resinas polimerizadas e não polimerizadas foram determinadas e aplicadas na fórmula previamente descrita para o cálculo do grau de conversão de cada grupo nas duas superfícies (topo e base) e nas duas condições de fotoativação. As médias e desvios-padrão dos graus de conversão dos grupos estudados foram calculados e submetidos à análise estatística. A Tabela 5 apresenta os valores médios e desvios-padrão do grau de conversão dos grupos estudados, tratados estatisticamente.

Uma análise de variância (ANOVA) a dois critérios, resina composta e superfície analisada, foi aplicada para os dois tipos de fonte de luz (LED e LH), separadamente, a fim de verificar se havia diferença estatística entre os grupos. Nessa análise, observou-se diferença estatisticamente significativa entre os grupos, tanto para o LED ($p=0,00014$), quanto para a LH ($p=0,000115$). Um teste de comparações múltiplas Student-Newman-Keuls foi utilizado e verificou-se que não houve diferença estatística entre as médias dos graus de conversão dos grupos fotoativados com o LED, tanto no topo como na base, evidenciando que o tipo de resina composta não foi capaz de determinar diferença estatística. Houve, porém, diferença estatisticamente significativa entre as superfícies de topo e base em todos os grupos, sendo a localização da superfície analisada determinante de diferença estatística.

Na análise realizada para a luz halógena, o teste Student-Newman-Keuls foi capaz de localizar onde estava a diferença estatística, obtendo-se os seguintes resultados: o Grupo I (Z350) foi estatisticamente diferente em relação aos grupos II (Z100) e III (P60) quando a superfície de topo foi analisada, apresentando menor grau de conversão (53,30%). Na avaliação da superfície base, entretanto, não houve diferença estatística entre os grupos, de tal forma que o tipo de resina não determinou diferença estatística. Na comparação intragrupo, diferença estatisticamente significativa foi encontrada entre as superfícies de topo e base, havendo sempre menor grau de conversão na superfície base.

Duas outras análises de variância a dois critérios (ANOVA 2), resina composta e fonte de luz, foram realizadas para cada superfície analisada (topo e base), separadamente. Com base nessas análises, obteve-se diferença estatisticamente significativa entre os grupos ($p=0,017510$) para a superfície de topo. Para a superfície-base, nenhuma diferença estatística foi encontrada ($p=0,1182$), demonstrando que nem o tipo da resina composta, nem o tipo de fonte de luz foi capaz de provocar diferença estatisticamente significativa.

Um teste Student-Newman-Keuls foi novamente aplicado para localizar a diferença detectada na análise da superfície de topo. O Grupo I (Z350) apresentou diferença estatística em relação aos grupos II (Z100) e III (P60), quando a LH foi utilizada. Quando o LED foi utilizado, não houve diferença estatística entre os três grupos. Também nenhuma diferença estatística foi observada entre as duas fontes de luz na superfície de topo.

TABELA 5 – Grau de conversão (%) das resinas compostas em função do tipo de fonte de luz utilizada e da profundidade do corpo-de-prova (Média \pm d.p., $n=3$)

Resinas	Luz Halógena		LED	
	Topo	Base	Topo	Base
Grupo I (Z350)	53,30 \pm 2,74 ^B	28,32 \pm 8,53 ^C	56,74 \pm 4,63 ^{AB}	24,89 \pm 3,06 ^C
Grupo II (Z100)	60,83 \pm 0,85 ^A	37,22 \pm 6,07 ^C	59,14 \pm 2,73 ^A	27,99 \pm 3,98 ^C
Grupo III (P60)	58,75 \pm 1,83 ^A	36,06 \pm 3,76 ^C	57,68 \pm 1,76 ^A	31,10 \pm 5,35 ^C

Valores cujas letras maiúsculas sobrescritas são semelhantes não apresentam diferenças estatisticamente significantes entre si ($p>0,05$)

5 DISCUSSÃO

5.1 Da metodologia

O grau de conversão de uma resina composta exerce influência sobre suas propriedades físicas e mecânicas (SILIKAS; ELIADES; WATTS, 2000; VANDEWALLE et al., 2004), determinando bom ou mau desempenho da restauração (LIN; DRZAL; LIN-GIBSON, 2006). Dessa forma, vários estudos são desenvolvidos para avaliação do grau de conversão desses materiais, seja via métodos diretos ou indiretos (DE GEE; HARKEL-HAGENAAR; DAVIDSON, 1984; DEWALD; FERRACANE, 1987; EMAMI; SÖDERHOLM, 2003; LU; STANSBURY; BOWMAN, 2005; RAHIOTIS et al., 2004; SANO; MELLO, 1999; VANDEWALLE et al., 2004; VARGAS; COBB; SCHMIT, 1998; YEARN, 1985), de tal forma que o método selecionado deve reproduzir *in vitro*, de forma confiável, as condições clínicas (YEARN, 1985).

A espectroscopia Raman é um método direto de avaliação do grau de conversão de resinas compostas, baseado na identificação química de seus componentes. Nessa técnica, cada estrutura molecular apresenta um espectro único, assim como a impressão digital é única para cada indivíduo (LIMA, 2006). A obtenção do grau de conversão de monômeros como o Bis-GMA e TEGDMA é feita inicialmente através da mensuração das alturas (intensidades) dos picos dos espectros resultantes da análise Raman. Com base nessas alturas, o cálculo do grau de conversão é realizado por meio da razão entre as intensidades da banda Raman das ligações alifáticas C=C (1640cm^{-1}) da resina polimerizada e não polimerizada, utilizando como padrão interno de referência a banda vibracional C=C aromática (1610cm^{-1}), cuja altura permanece inalterada durante o processo de polimerização (BEUN et al., 2007; PIANELLI et al., 1999; SILIKAS; ELIADES; WATTS, 2000). A espectroscopia Raman convencional apresentava pouca sensibilidade e alta fluorescência no sinal de interesse de amostras orgânicas. Para eliminar essas desvantagens, a técnica por Transformada de Fourier (FT-RAMAN) foi desenvolvida, possibilitando retirar as informações relevantes do fraco sinal

emitido pelos compostos orgânicos, obtendo-se um espectro livre de luminescência (LIMA, 2006; SHIN et al, 1993).

A espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) também é uma técnica direta de avaliação do grau de conversão de resinas compostas. Métodos de reflexão ou refração podem ser utilizados para determinar o grau de conversão. Com o método via refração, é necessário que a amostra tenha espessura muito fina, sendo uma condição desfavorável para análise de materiais friáveis. Outra desvantagem do FTIR é a interferência da fase inorgânica dos materiais constituídos por partículas de carga nas bandas de interesse (SHIN et. al, 1993). A espectroscopia FT-Raman apresenta como principal vantagem sobre o FTIR, o fato de não haver necessidade de preparo especial da amostra (SOARES et al., 2005). Nesse método, qualquer espessura e qualquer formato da amostra podem ser utilizados, como aconteceu com os espécimes produzidos neste estudo, que apresentavam dimensões em torno de 4 a 5mm, embora as medidas tenham sido feitas nas superfícies de topo e base. Outra vantagem apresentada por essa técnica é o fato de as partículas de sílica da matriz inorgânica das resinas compostas utilizadas neste trabalho, não provocarem interferência na curva usada para o cálculo do grau de conversão, além da vibração das ligações duplas C=C ser bem distinguida (SHIN et al., 1993).

O entendimento das principais diferenças entre as duas técnicas vibracionais (FTIR e Raman) é necessário para a escolha do melhor método direto de avaliação da polimerização desses materiais. Ambos os métodos provocam mudanças moleculares no estado de energia vibracional quando estas moléculas são excitadas por uma radiação em uma região espectral selecionada. FTIR e Raman, contudo, diferem na forma pela qual a energia da luz é transferida para a molécula. De fato, FTIR é uma técnica de absorção, enquanto a espectroscopia Raman é um método de espalhamento. Portanto, os critérios de seleção para FTIR e Raman são diferentes e definidos. Qualitativamente, modos vibracionais anti-simétricos e vibrações decorrentes de grupos polares são mais prováveis de exibir proeminências na absorção no infravermelho, enquanto modos vibracionais simétricos e vibrações de ligações polarizadas são freqüentemente mais fortes no Raman (PIANELLI et al., 1999). No FTIR, a amostra entra em contato com o cristal de reflexão da unidade de refletância total atenuada (ATR) que corresponde a uma plataforma acoplada ao espectrofotômetro, dificultando a remoção do espécime após a análise. Entretanto,

no FT-Raman, a amostra fica a uma certa distância do cristal, facilitando a manipulação do espécime (DARONCH, 2005; EMAMI; SÖDERHOLM, 2003). Com base no que foi relatado, conclui-se que a espectroscopia Raman é uma técnica fácil e executável para permitir a avaliação do grau de conversão e profundidade de polimerização de resinas compostas de metacrilato durante os primeiros estádios da polimerização (PIANELLI et al., 1999), justificando a escolha do método Raman neste ensaio.

A quantidade de calor produzida pela amostra de resina composta durante a reação de polimerização, constitui-se também em um método direto eficaz para determinação do grau de conversão, por intermédio de medidas térmicas ou calorimetria (FRÓES, 2005; CHEN et al., 2006). A calorimetria diferencial por varredura é extensivamente usada para examinar a cinética das reações de muitos monômeros de dimetacrilato e misturas de co-monômeros. A técnica é limitada a quantidades em microgramas da amostra e uma atmosfera purificada é geralmente requerida para evitar os efeitos de inibição do excesso de oxigênio. A análise da cinética da conversão pela calorimetria tem algumas limitações: a resolução temporal da técnica, a qual é baseada na mensuração do fluxo de calor, que resulta da reação exotérmica de polimerização, pode não ser apropriada para materiais de rápida reação e a sensibilidade não é tipicamente adequada para monitorar acuradamente o aumento contínuo e sutil na conversão (STANSBURY et al., 2005).

Comparando-se os métodos vibracionais de espectroscopia às análises térmicas, verifica-se que a calorimetria mede a quantidade de calor que é liberado por toda a amostra, enquanto as técnicas de espectroscopia analisam inicialmente o grau de conversão em determinada superfície (EMAMI; SÖDERHOLM, 2003). Esse fato ratifica a escolha da espectroscopia FT-Raman como um dos métodos para avaliar o grau de conversão neste trabalho, pois a análise foi realizada em regiões distintas e localizadas (topo e base) dos espécimes e não na amostra total.

Os métodos indiretos mais utilizados para avaliação da profundidade de polimerização dos materiais são a raspagem e inspeção visual (ARAVAMUDHAN; RAKOWSKI; FAN, 2006; KOUPIS et al., 2004; PIANELLI et al., 1999; NITTA, 2005; NOMOTO et al., 2006; PEUTZFELDT; SAHAFI; ASMUSSEN, 2000; YEARN, 1985) e a dureza de superfície (ASMUSSEN, 1982; BALA; ÜÇASLI; TÜZ, 2005; HOFMANN; HUGO; KLAIBER, 2002; KURACHI et al., 2001; NITTA, 2005). A dureza de superfície mostra-se como um indicador do grau de conversão, e o teste de dureza

parece ser o mais popular método para investigação da polimerização em virtude da relativa simplicidade (YAP, 2000).

A profundidade de polimerização é avaliada usando-se vários métodos. O mais simples é o da raspagem, adotado de acordo com a ISO 4049 (ISO, 2000). O método da raspagem e o visual correlacionam-se bem, mas ambos não dão indicação precisa do grau de conversão e tendem a superestimar a profundidade de polimerização das resinas compostas - quando comparadas com outros métodos, tais como dureza Knoop e espectroscopia no infravermelho, entretanto, eles permitem uma comparação da profundidade de polimerização dos materiais (DEWALD; FERRACANE, 1987; KOUPIS et al., 2004).

O método da raspagem consiste na raspagem da parte amolecida (não polimerizada) da resina correspondente à superfície inferior de uma amostra polimerizada, para, então, medir a profundidade do material remanescente polimerizado (KOUPIS et al., 2004; NITTA, 2005; NOMOTO et al., 2006; PIANELLI et al., 1999; TSAI; MEYERS; WALSH, 2004; YEARN, 1985).

A microscopia óptica também é empregada para avaliar a profundidade de polimerização. Esse método permite detectar a mudança de translucidez da resina composta fotoativada e, então, a determinação da junção entre a resina polimerizada e a não polimerizada na amostra. Nesse caso, a profundidade de polimerização é definida como a distância entre a junção e o topo da parte polimerizada (PIANELLI et al., 1999).

O ensaio de dureza tem grande aplicabilidade na Odontologia e é um parâmetro freqüentemente utilizado para avaliar a resistência de superfície de um material à deformação plástica pela penetração. O método usual para obtenção do valor de dureza é a mensuração da área da indentação deixada por um penetrador com forma e carga específicas aplicado por um determinado tempo (ANUSAVICE, 1998; WANG et al., 2003). Diferentes formas de indentação podem ser utilizadas, de acordo com a forma do penetrador, determinando as durezas Brinell (esfera), Rockwell (esfera ou cone), Barcol (ponta de metal carregada por uma mola), Vickers (pirâmide de base quadrada) e Knoop (pirâmide alongada) (ANUSAVICE, 1998; ELIAS; LOPES, 2007; WANG et al., 2003; YEARN, 1985).

O valor da dureza de superfície de um compósito pode ser correlacionado com a sua conversão (DEWALD; FERRACANE, 1987; STANSBURY et al., 2005; WANG et al., 2003), mas os resultados irão variar baseados na armazenagem da

amostra, nas condições de teste, na porcentagem de partículas de carga, na matriz orgânica e na reação de polimerização das resinas compostas (ROTH, 1994; STANSBURY et al., 2005).

Os testes de dureza Knoop e Vickers são classificados como testes de microdureza em comparação aos testes de macrodureza tipo Brinell e Rockwell (ANUSAVICE, 1998). A profundidade de polimerização e a dureza de resinas compostas são usualmente obtidas por meio de ensaios de microdureza Vickers e Knoop (WANG et al., 2003), cuja intensidade da carga utilizada não ultrapassa o valor de 1kgf (ANUSAVICE, 1998; ELIAS; LOPES, 2007).

A microdureza Vickers utiliza um penetrador piramidal de diamante com base quadrada, cuja indentação deixada na superfície do material após a remoção da carga apresenta duas diagonais que são medidas por meio de um microscópio e suas médias obtidas para posterior cálculo da área da indentação. O método de computação do número de dureza Vickers (VHN) consiste na divisão da carga aplicada pela área projetada da indentação. A microdureza Knoop caracteriza-se por ter um penetrador com formato de pirâmide alongada, cuja indentação apresenta-se com uma diagonal longa e uma curta, na proporção de 7:1. Quando a ponta do penetrador é removida, o formato da ponta Knoop causa uma recuperação elástica da indentação projetada primariamente ao longo da diagonal menor, gerando alterações por relaxamento. Portanto, somente a extensão da diagonal maior é medida e a área projetada é dividida de acordo com a carga que determina o número de dureza Knoop (KHN) (ANUSAVICE, 1998; ELIAS; LOPES, 2007; WANG et al., 2003).

Uma análise comparativa baseada nas diferenças técnicas entre as microdurezas Vickers e Knoop deve ser realizada, como um dos critérios para seleção do melhor método de avaliação da microdureza de determinados materiais. A indentação Vickers penetra duas vezes mais do que a Knoop e suas diagonais são 1/3 (um terço) do comprimento da diagonal mais longa da microdureza Knoop; a microdureza Vickers é menos sensível às condições da superfície do material, porém mais sensível a erros de mensuração; os dois testes são utilizados para avaliar áreas pequenas, entretanto, a microdureza Vickers é melhor para regiões arredondadas, enquanto a Knoop é melhor para regiões delgadas. Ambos os testes são adequados para materiais friáveis e muito duros (MICROHARDNESS TEST, 2007).

A preparação das amostras para o ensaio de microdureza, normalmente, requer o embutimento em resina acrílica ou epóxica para garantir uma boa estabilidade durante o ensaio, pois qualquer movimento da amostra durante a aplicação da carga pode danificar o penetrador. A superfície da amostra deve ser plana e polida para permitir a observação da indentação. Quanto melhor for o polimento da amostra, mais fácil será a leitura das dimensões da impressão por meio de um microscópio acoplado ao equipamento (ELIAS; LOPES, 2007).

O método Vickers apresenta ainda, algumas vantagens em relação aos ensaios de dureza Rockwell e Brinell, pois utiliza apenas uma escala contínua de dureza, produz impressões extremamente pequenas que não inutilizam a peça e possibilita grande precisão de medida em qualquer espessura de material, sem deformar o penetrador (ELIAS; LOPES, 2007). Com base nas características individuais de cada teste e do material a ser avaliado, a microdureza Vickers foi o método selecionado para avaliar a dureza das resinas compostas neste estudo.

Segundo Ferracane (1985), o grau de conversão e a densidade das ligações cruzadas formadas durante a reação de polimerização são fatores que influenciam as propriedades físicas dos polímeros. Quanto maior o número de ligações cruzadas, melhores serão as propriedades das resinas compostas (O'BRIEN, 1997). De acordo com Vandewalle et al. (2004), altos níveis de densidade de potência da fonte de luz promovem a formação de cadeias poliméricas cruzadas, determinando maiores valores de dureza. Logo, a dureza é mais sensível do que as técnicas vibracionais para detectar pequenas mudanças no grau de conversão depois da cadeia polimérica formada, obtendo os maiores valores quando 85% do total da conversão foi alcançado (FERRACANE, 1985; PIANELLI et al., 1999; RUEGGERBERG; CRAIG, 1988).

A matriz utilizada para confecção dos espécimes de resina composta pode ser constituída de materiais como o teflon, polipropileno ou metal. De acordo com Yearn (1985), a variação no material que constitui a matriz influencia a profundidade de polimerização da resina, obtendo-se 10mm de profundidade com a matriz de teflon e menos de 5mm com a de metal. A maior profundidade obtida com a matriz de teflon é explicada pela propagação da luz por meio da matriz durante a fotoativação. Com base nesses resultados, optou-se, neste estudo, utilizar uma matriz metálica de 10mm de altura para confecção dos espécimes, eliminando-se a presença de uma variável a mais que pudesse interferir nos resultados do ensaio. O

tamanho dos espécimes obtidos neste estudo, variou de 4 a 5mm, confirmando os valores encontrados por Yearn (1985).

5.2 Dos resultados

Analisando o teste de microdureza Vickers imediato (48 horas), não houve diferença estatisticamente significativa entre os grupos quando a LH foi empregada, independente da composição das resinas. Porém, quando o LED foi utilizado, houve diferença estatística entre os Grupos 2 (Z100) e 3 (P60), sendo que o Grupo 3 apresentou o maior valor de dureza ($85,73\text{kg/mm}^2$). Embora a resina P60 não apresente TEGDMA em sua composição, sendo um material mais viscoso, por possuir monômeros de alto peso molecular, o fato de o Grupo 3 ter apresentado maior grau de conversão na fotoativação com o LED, indica que esse resultado decorre do fato de a fonte de luz Elipar Freelight 2 (3M ESPE) ser um LED de alta potência e com o espectro da luz numa faixa estreita (EMAMI; SÖDERHOLM, 2003; HOFMANN; HUGO; KLAIBER, 2002), próximo ao pico de absorção máxima da canforoquinona - 468 nm (JANDT et al., 2000; KURACHI et al., 2001), havendo um aproveitamento máximo da luz emitida para a reação de polimerização. As partículas de carga presentes nas duas resinas (P60 e Z100) são do mesmo tipo (zircônia/sílica), do mesmo tamanho (0,6 micrômetros) e praticamente apresentam a mesma quantidade, eliminada está, pois, a possibilidade de a matriz inorgânica ter influenciado esse resultado.

Na comparação intragrupo (48 horas), quando as resinas de um mesmo grupo eram fotoativadas com LED e LH, apenas o Grupo 2 apresentou diferença estatística, alcançando maior valor de dureza quando a LH foi empregada. Embora o LED produza luz dentro de uma faixa estreita do espectro de emissão da luz visível e bem próximo ao pico de absorção máxima da canforoquinona - 468 nm (JANDT et al., 2000; KURACHI et al., 2001), a LH apresentou melhores resultados. Esses resultados podem estar associados a uma maior quantidade de calor gerada pela LH, em decorrência de uma grande quantidade de luz emitida fora do espectro de interesse para a fotoativação, promovendo uma adição à aceleração da reação de polimerização, conforme observado por Hofmann, Hugo e Klaiber (2002).

Decorridos seis dias da fotoativação, uma nova análise da microdureza foi realizada, constatando-se que não houve diferença estatística nos grupos fotoativados com o LED, comprovando sua eficácia independente da composição da resina. Quando a LH foi empregada, o Grupo 1 (Z350) apresentou diferença estatística em relação aos Grupos 2 (Z100) e 3 (P60), apresentando menor valor de dureza ($70,17\text{kg/mm}^2$). Esse resultado pode estar relacionado à presença de aglomerados de nanopartículas na resina composta Z350, funcionando com obstáculo à propagação da luz ao longo do espécime.

Na comparação intragrupo de seis dias, houve diferença estatística entre todos os grupos quando fotoativados com LH e LED, observando-se influência da fonte de luz aplicada. O aparelho de luz halógena promoveu os maiores valores de dureza nos Grupos 2 ($94,39\text{kg/mm}^2$) e 3 ($88,20\text{kg/mm}^2$). Quando o LED foi empregado, o Grupo 1 (Z350) apresentou maior valor de dureza ($82,86\text{kg/mm}^2$) quando comparado a LH ($70,17\text{kg/mm}^2$), demonstrando a capacidade do aparelho LED superar as supostas dificuldades na propagação da luz, determinadas pelas partículas de carga na resina composta Z350. No trabalho de Beun et al. (2007), verifica-se que a resina composta Z100 apresentou o maior valor de microdureza Vickers, sendo superior aos valores alcançados pelas demais resinas de nanopartículas, inclusive a resina Supreme (3M ESPE), cuja composição é semelhante a da Z350. As resinas de nanopartículas desse estudo apresentaram valores de microdureza baixos, porém, maiores do que os das resinas híbridas e de micropartículas. Esses resultados ampliam a indicação das nanopartículas para restaurações em áreas de maior intensidade mastigatória, tanto em dentes anteriores, como em posteriores. Neste ensaio, entretanto, somente na avaliação da microdureza de 6 dias, a Z100 apresentou maior valor de microdureza ($94,39\text{kg/mm}^2$) em relação à Z350 ($70,17\text{kg/mm}^2$), quando a LH foi empregada; e a resina Z350 apresentou maior valor de microdureza ($82,86\text{kg/mm}^2$) em relação à Z100 e P60, quando o LED foi aplicado.

Na Tabela 3, verifica-se que houve diferença estatisticamente significativa na comparação das microdurezas imediata e mediata somente no Grupo 3 (P60) quando fotoativado com o LED, observando-se uma diminuição no valor da dureza após seis dias da fotoativação. Nenhum aumento significativo da dureza foi observado entre 48 horas e 6 dias. Esse resultado confronta o trabalho de Watts, Amer e Conbe (1987), no qual a dureza Knoop de resinas compostas de várias

marcas comerciais foi determinada, logo após o término da irradiação e ao longo do tempo; tendo sido observado um aumento significativo da dureza nas primeiras horas até atingir praticamente um valor máximo após uma semana, aumentando discretamente até o fim do período de estudo de um mês, em consequência da continuidade do processo da polimerização após o término da fotoativação. Com base no exposto, acredita-se que a diminuição da dureza no Grupo 3 (P60) ocorreu por possíveis falhas durante o embutimento da amostra, na leitura e medição das diagonais da indentação e/ou um polimento inadequado da região analisada. No trabalho de Chen et al. (2006), resultados semelhantes foram encontrados, uma vez que uma resina composta de nanopartículas com quantidade de partículas de carga similar à P60, apresentou baixos valores de microdureza Knoop. Segundo os autores, quanto maior a porcentagem de carga, maior a dureza; logo, esses baixos valores encontrados devem-se a defeitos e linhas de fratura na região analisada.

Quando os valores numéricos das microdurezas nas diversas profundidades de polimerização foram analisados, verificou-se que em todos os grupos, os valores de microdureza nas profundidades 1 (topo) foram maiores que os das profundidades 5 (base), confirmando os resultados obtidos com a espectroscopia FT-Raman, na qual os valores do grau de conversão das superfícies de topo foram maiores do que os da base. A LH apresentou diferença estatística entre as profundidades 1 (topo) e 5 (base) em todos os grupos. Esses resultados podem ser explicados devido ao maior número de fótons produzidos na superfície de topo oriundos de uma maior densidade de potência nessa região. Quanto mais fótons disponíveis, mais moléculas de canforoquinona ficam no estado tripleto e reagem com a amina promovendo radicais livres para a polimerização; enquanto na superfície base, a densidade de potência é diminuída devido ao espalhamento da luz em regiões mais profundas do espécime, havendo uma diminuição na quantidade de fótons disponíveis para a polimerização (VANDEWALLE et al., 2004).

Quando o LED foi empregado, os Grupos 2 (Z100) e 3 (P60) não apresentaram diferenças estatísticas entre as profundidades de polimerização (1 a 5). Isso demonstra a eficácia de polimerização desse tipo de luz, que atua numa região espectral próxima ao do pico de absorção máxima da canforoquinona – 468nm (JANDT et al., 2000; KURACHI et al., 2001), de tal forma que toda a energia produzida é aproveitada para o processo de polimerização. Outra explicação decorre

de o fato do LED, empregado nesse trabalho, ser uma fonte de luz de alta potência ($1200\text{mW}/\text{cm}^2$). Embora um tempo de exposição reduzido (20 segundos) tenha sido utilizado, confirmaram-se as recomendações do fabricante quanto à eficácia da polimerização nesse período de exposição, inclusive em profundidades maiores (5,4mm) que a recomendada (2mm). Mesmo havendo uma adequada polimerização nas profundidades 5 quando o LED foi utilizado, de acordo com trabalho realizado por Emami e Söderholm (2003), incrementos de resina composta de até 2mm de espessura são mais adequados para se obter uma efetiva polimerização, pois há uma quantidade fixa de energia total, de tal forma que não há diferenças no grau de conversão, independente da densidade de potência aplicada. Um teste relativamente simples para verificar se houve adequada conversão em um espécime de resina composta é comparar a dureza das superfícies de topo e base (COHEN et al., 2004). Um resultado geralmente aceito é quando a dureza da superfície da base é pelo menos 80–90% do valor da superfície de topo, de ordinário, em um espécime de 2mm de espessura. Esse tipo de medida indica conversão uniforme através do material (STANSBURY et al., 2005). Esses dados estão em concordância com este trabalho, pois, em todos os grupos estudados, na profundidade 3 (2,4mm), obteve-se pelo menos 80% do valor da microdureza da superfície de topo.

Os resultados de microdureza neste trabalho variaram de $46,03\text{kg}/\text{mm}^2$ (base) a $108,53\text{kg}/\text{mm}^2$ (topo) e $66,70\text{kg}/\text{mm}^2$ (base) a $93,13\text{kg}/\text{mm}^2$ (topo), quando a LH e o LED foram empregados, respectivamente. Os valores mínimos de microdureza foram obtidos da superfície base dos espécimes (profundidade 5).

Aravamudhan, Rakowski e Fan (2006) observaram uma redução na densidade de potência com o aumento da distância da fonte, em todas as fontes de luz testadas. O LED Elipar Freelight 2 (3M ESPE) apresentou uma redução de 80% da densidade de potência a uma distância de 10mm da fonte. Entretanto, a perda de potência não foi a mesma para todas as fontes de luz, evidenciando que as características individuais dos aparelhos fotoativadores são fatores importantes a serem considerados. Os resultados encontrados neste ensaio confrontam o trabalho acima citado; pois, quando o LED Elipar Freelight 2 (3M ESPE) foi empregado, não houve diferença estatística nos valores de microdureza entre as profundidade 1 a 5 nos Grupos 2 (Z100) e 3 (P60), demonstrando que não houve uma redução da densidade de potência do LED com o aumento da distância da fonte. O Grupo 1 (Z350) provavelmente não apresentou o mesmo comportamento com o aparelho

LED, em decorrência do tipo de partículas de carga presentes (aglomerados de nanopartículas), dificultando a propagação da luz às regiões mais profundas.

As partículas de carga que constituem a matriz inorgânica das resinas compostas também demonstram importantes funções no seu desempenho mecânico, na sua viscosidade e no seu grau de conversão (RUYTER; OYSAED, 1987). Essas partículas absorvem calor e aceleram a reação de polimerização, reduzindo o comprimento de cadeia. Por outro lado, funcionam como obstáculos, inibindo radicais livres proporcionalmente à sua área. Nas resinas compostas fotoativadas, sua influência sobre o grau de conversão pode ser dúbia: na superfície, espalham a luz e favorecem a fotoativação; nas porções mais profundas, pode diminuir a polimerização em razão do efeito de difração da luz (ELIADES; VOUGIOUKLAKIS; CAPUTO, 1987). Nas resinas de nanopartículas, porém, com tamanhos de carga próximos a 50 nanômetros, não há possibilidade de difração da luz pelas partículas, já que o menor comprimento de luz visível corresponde a 0,4 micrômetros, o que explica maior translucidez desse grupo de resinas (MITRA; WU; HOLMES, 2003). Entretanto, a resina composta Z350 utilizada neste estudo, possui aglomerados de nanopartículas com tamanho médio de 0,6 a 1,4 micrômetros, ou seja, com tamanho maior que o menor comprimento de luz visível, havendo possibilidade de difração da luz pelos nanoaglomerados e, conseqüentemente, menores valores de dureza e grau de conversão. CHEN et al. (2006) avaliaram o grau de conversão de duas resinas de nanopartículas, mediante calorimetria. A resina composta que possuía tamanhos maiores de partículas de carga e uma maior concentração na matriz orgânica, apresentou um menor grau de conversão, devido ao maior espalhamento da luz na amostra em comparação às resinas compostas com partículas menores e menor concentração de carga. Esses dados estão em concordância com Ruyter e Oysaed (1982), que afirmam que o grau de conversão é inversamente proporcional ao conteúdo de partículas de carga.

Um dos maiores avanços, nos últimos anos, é a aplicação de nanotecnologia às resinas compostas. A nanotecnologia é de grande interesse na pesquisa com esses materiais, em decorrência da reduzida dimensão das partículas, resultando em um aumento da quantidade de partículas de carga e, conseqüentemente, melhorando as propriedades mecânicas e ampliando a indicação das resinas de nanopartículas (BEUN et al., 2007).

Os resultados encontrados neste estudo evidenciam que a resina composta de nanopartículas Z350 apresentou uma performance inferior em relação às propriedades físicas e mecânicas, conforme observado nas Tabelas 2 e 5. Com base nesses dados, pode-se concluir que a composição de determinadas resinas compostas pode influenciar a sua polimerização final, conforme já descrito por outros autores (ARAVAMUDHAN; RAKOWSKI; FAN, 2006; EMAMI; SÖDERHOLM, 2003; VANDEWALLE et al., 2004). Para confirmar a sua influência no processo de polimerização, novos trabalhos são sugeridos com a resina composta Z350, a fim de que a composição da matriz orgânica, o tamanho, a distribuição e a quantidade das partículas de carga sejam melhor investigadas.

Os resultados da espectroscopia FT-Raman apresentados neste trabalho, evidenciam uma diminuição da intensidade dos picos referentes a ligações C=C alifáticas (1640cm^{-1}) após a polimerização, em comparação com a intensidade dos picos das resinas não polimerizadas, demonstrando a formação de cadeias poliméricas mediante quebra das ligações duplas. Maior grau de conversão foi observado na superfície diretamente irradiada pela luz (topo) em comparação à superfície oposta à fonte de luz (base), em todos os grupos, independentemente da fonte de luz empregada. Esses dados estão em concordância com o trabalho de Emami e Söderholm (2003), no qual valores de grau de conversão foram maiores em áreas menos profundas dos espécimes. No presente estudo, esses resultados podem ser explicados pela diminuição da densidade de potência com o aumento da espessura do corpo de prova, havendo um número maior de ligações duplas C=C alifáticas (1640cm^{-1}) não convertidas nas regiões mais profundas.

Em condições normais de irradiação, todos os monômeros de dimetacrilato apresentam considerável quantidade de monômeros residuais não reagidos, com o grau de conversão variando de 55 a 75% após a reação de polimerização terminar (ELIADES, VOUGIOUKLAKIS; CAPUTO, 1987).

Os valores de grau de conversão variaram neste trabalho de 28,32% (base) a 60,83% (topo) e 24,89% (base) a 59,14% (topo), quando as resinas compostas foram fotoativadas com a LH e o LED, respectivamente. O maior valor de grau de conversão alcançado foi da resina Z100 fotoativada pela LH. Esse resultado é contrário aos achados de Viljanen, Skrifvars e Vallittu (2007), onde a resina composta Z100 obteve um grau de conversão de 38%, muito inferior ao valor obtido neste estudo. Uma explicação dada pelos autores está relacionada a baixas

concentrações de iniciadores presentes na resina, diminuindo o grau de conversão. O estudo realizado por Beun et al. (2007), avaliou a eficácia do LED Elipar Freelight 2, com tempo de exposição de 10s, utilizando uma luz halógena como controle. Os resultados encontrados apontam para um maior grau de conversão com a LH; entretanto, neste trabalho, observou-se uma equivalência na eficácia do LED Elipar Freelight 2 em relação a LH, contrariando os achados de Beun et al.(2007). Supõe-se que a diferença de resultados seja devido a um tempo de exposição maior (20s) utilizado neste trabalho, em comparação ao usado no estudo citado acima (10s), sendo considerado tempo insuficiente para promover adequado grau de conversão.

No trabalho de Soares et al. (2005), o grau de conversão da resina composta Z100 foi analisado através de espectroscopia FT-Raman, nas superfícies de topo e base, em duas condições de fotoativação (LED e LH). Os valores do grau de conversão variaram de 45 a 52% no LED e de 49 a 55% na LH, cujos menores valores correspondem às superfícies-base. Somente quando o LED foi aplicado com 40 e 60 s de irradiação, não houve diferença estatística em relação à LH com o mesmo tempo de exposição. Um LED de baixa densidade de potência ($90\text{mW}/\text{cm}^2$) foi utilizado, sendo necessário um tempo de exposição equivalente ao da LH para promover valores de grau de conversão semelhantes. Entretanto, o LED Elipar Freelight 2 avaliado neste trabalho, é um LED de alta densidade de potência ($1200\text{mW}/\text{cm}^2$), cujo tempo de 20s foi suficiente para promover grau de conversão adequado da resina composta Z100, similar à LH, conforme apresentado na Tabela 5.

Na comparação entre LH e LED, não houve diferença estatística entre os três grupos nas superfícies de topo e base. Embora a LH tenha sido aplicada com o dobro do tempo de exposição (40 segundos) do LED (20 segundos), um maior tempo de exposição não produziu aumento no grau de conversão em ambas as superfícies. Esses resultados mostram que a eficácia de polimerização das duas fontes de luz estudadas foi semelhante, independentemente da região analisada, do tipo de resina composta utilizada e do tempo de exposição.

O Grupo II, representante da resina composta micro-híbrida Z100, apresentou os maiores valores numéricos de grau de conversão nas superfícies de topo, tanto quando polimerizada com LED quanto com LH. Só houve diferença estatística, entretanto, em relação ao Grupo I (Z350), quando fotoativada com a LH,

evidenciando que uma quantidade maior (50%) de monômeros diluentes TEGDMA presentes na Z100 promoveu maior grau de conversão em virtude de maior mobilidade das moléculas desses monômeros, facilitando a reação de polimerização. Segundo Asmussen (1982) e Lin, Drzal e Lin-Gibson (2006), a composição da matriz orgânica de uma resina composta exerce influência para um menor ou maior grau de conversão. Quando a matriz orgânica é formada por monômeros com alto peso molecular, como o Bis-GMA e o UDMA, há a presença de muitas moléculas não reagidas na massa polimérica, em razão da pouca mobilidade desses monômeros no processo de formação das cadeias (CHUNG,1990; FERRACANE; GREENER, 1986; LIN; DRZAL; LIN-GIBSON, 2006). De acordo com os resultados encontrados neste trabalho, o Grupo I, constituído pela resina composta Z350, cujos principais componentes da matriz orgânica são monômeros de alto peso molecular (Bis-GMA, UDMA e Bis-EMA), apresentou grau de conversão menor na superfície de topo quando a LH foi empregada, em relação aos Grupos II (Z100) e III (P60). Assim, a adição de monômeros diluentes, como o TEGDMA, facilita o encontro dos monômeros restantes, aumentando o grau de conversão (FEILZER; DAUVILLIER, 2003; FERRACANE; GREENER, 1986; VILJANEN; SKRIFVARS; VALLITTU, 2007), embora, sejam responsáveis pela sorção de água e por maior contração de polimerização (KALACHANDRA; TURNER,1987). Lin, Drzal e Lin-Gibson (2006), em seu trabalho, verificaram que uma resina com grande quantidade de Bis-GMA apresentou menor grau de conversão e menor densidade de ligações cruzadas, entretanto, obteve maiores valores de dureza, indicando que a maior viscosidade e dureza do Bis-GMA influenciou a resposta mecânica. Dessa forma, embora uma resina com alta concentração de Bis-GMA apresente melhores propriedades mecânicas, a biocompatibilidade deve ser considerada.

As amins terciárias e os monômeros diluentes presentes na matriz orgânica das resinas compostas aumentam o grau de conversão; entretanto, uma maior concentração de inibidores aumenta a ocorrência de monômeros residuais, pois, o número de radicais livres diminui provocando a terminação de cadeias poliméricas em início de formação (FERRACANE; GREENER,1986). Esses fatores, porém, não foram analisados neste trabalho, pelo fato de o fabricante das resinas compostas estudadas, não fornecer informações, nas especificações do produto, quanto aos

tipos e quantidades dessas substâncias presentes na matriz orgânica, embora, possam ter exercido alguma influência nos resultados encontrados.

Um dos fatores essenciais quando da seleção de determinada fonte de luz para utilização clínica é o tempo de exposição necessário para uma adequada polimerização da resina composta, devendo este ser o mais curto possível, diminuindo o tempo de trabalho do profissional, com maior conforto para o paciente (KURACHI, 2000). Dessa forma, o aparelho LED Elipar Freelight 2 (3M ESPE), estudado neste trabalho, apresentou valores de grau de conversão adequados, na superfície de topo, e microdureza adequada até a profundidade 3 (2,4mm) em todos os grupos estudados, com um tempo de exposição de apenas 20 segundos, enquanto a fonte de luz halógena Ultralux (Dabi Atlante) obteve a mesma performance, na superfície de topo e profundidade 3, porém, com um maior tempo de exposição (40 segundos).

Quando os Grupos 2 (Z100) e 3 (Z350) foram fotoativados com o LED, as superfícies base (5,4mm) obtiveram dureza adequada semelhante às superfícies de topo. Neste trabalho, entretanto, não foi observada relação entre a microdureza Vickers e o grau de conversão nas superfícies base dos Grupos 2 (Z100) e 3 (P60) quando o LED foi empregado, conforme descrito nas Tabelas 4 e 5. Esses resultados são importantes para o conhecimento do clínico, pois nem sempre quando a superfície de uma restauração de resina composta apresenta-se endurecida, significa ter uma superfície base com adequado grau de conversão (BARATIERI et al., 2001; KURACHI, 2000). Entretanto, pode existir interferência nos resultados, em decorrência dos ensaios de microdureza e de espectroscopia Raman terem utilizados espécimes diferentes. Lin, Drzal e Lin-Gibson (2006) recomendam o uso de um gradiente de amostras para avaliação de várias propriedades dos materiais, reduzindo a variabilidade que possa existir entre as amostras.

Os trabalhos de Soares, Martin e Pinheiro (2003) e Soares et al. (2004) analisaram o grau de conversão e a microdureza Vickers da resina composta Z100 fotoativada com laser e luz halógena. Os resultados encontrados apontam para melhor biocompatibilidade, na superfície base, das resinas compostas fotoativadas com laser em decorrência de um menor número de monômeros residuais presentes. Materiais com pobre biocompatibilidade podem gerar hipersensibilidade, inflamação e perda da vitalidade pulpar, freqüentemente resultando em falha da restauração e substituição. Em sistemas com Bis-GMA/TEGDMA, um mínimo de 52% de grau de

conversão é necessário para viabilidade celular normal (LIN; DRZAL; LIN-GIBSON, 2006). Porém, neste estudo não houve diferença estatisticamente significativa entre os valores do grau de conversão das superfícies-base, independentemente da fonte de luz empregada. LED e LH apresentaram a mesma performance em relação à biocompatibilidade da base dos espécimes de resina composta.

Alguns aspectos da fonte de luz devem ser analisados antes da aquisição de um aparelho fotoativador. Assim, o LED apresenta uma série de vantagens em relação à luz halógena, como: menor indução de alteração térmica do dente e da resina, maior seletividade da luz, maior tempo de vida útil, manutenção simples, utilizam fontes de baixa potência e os aparelhos são mais simples e compactos (BALA; ÖLMEZ; KALAYCI, 2005; FRANCO; LOPES, 2003; KURACHI, 2000) Embora, os LEDs apresentem uma emissão de luz mais constante que os aparelhos de LH e por um período de tempo maior, os aparelhos de LED também devem ser checados regularmente, assim como a LH (UHL et al, 2005).

Segundo Kurachi (2000), comparando a densidade espectral do LED e LH, o LED é cerca de três vezes mais eficiente no que se refere ao aproveitamento de luz emitida para o processo de polimerização, pois ele aproveita praticamente 100% de sua densidade espectral. Dessa forma, a relação custo–benefício de um aparelho LED (40) é melhor do que a da LH (500), pois, a quantidade de potências consumida e emitida é maior na luz halógena do que no LED.

Embora as características do LED ,de um modo geral, sejam favoráveis ao desenvolvimento de um processo de polimerização adequado, a técnica incremental indicada na confecção de restaurações de resinas compostas, com incrementos de 2mm, deve ser realizada quando esse tipo de fonte de luz é empregada, de acordo com os resultados encontrados no trabalho de Bala, Ölmez e Kalayci (2005).

Com base nos resultados deste trabalho, o avanço na tecnologia LED, com o desenvolvimento de aparelhos com maior densidade de potência, faz do LED uma alternativa eficaz à luz convencional amplamente utilizada nos serviços odontológicos. Entretanto, outros estudos devem ser desenvolvidos para avaliar a alteração térmica e a contração de polimerização produzidas por LEDs de alta densidade de potência, pois o comportamento físico e a performance clínica dessas fontes de luz devem ser inteiramente investigados antes de serem empregados na prática clínica.

6 CONCLUSÕES

Com esteio nos resultados obtidos neste estudo, através de metodologias para determinação do grau de conversão eficazmente reconhecidas na literatura e fundamentado pela análise estatística realizada, pode-se concluir que:

1. A espectroscopia FT-Raman e a microdureza Vickers são métodos eficientes para determinação direta e indireta, respectivamente, do grau de conversão das diferentes resinas compostas estudadas em duas condições de fotoativação;
2. A espectroscopia FT-Raman é uma técnica de relativa simplicidade e sensível às mudanças no grau de conversão das resinas compostas, além de não haver destruição da amostra durante a análise, podendo o mesmo corpo de prova ser utilizado em outros experimentos;
3. A microdureza Vickers é um método simples, embora haja necessidade de uma preparação mais apurada da amostra, sendo capaz de determinar uma diminuição da microdureza com o aumento da profundidade nos espécimes fotoativados com a LH e no Grupo 1 com LED, demonstrando que uma adequada dureza superficial não reflete a dureza em regiões mais profundas;
4. Todos os grupos apresentaram microdureza adequada na profundidade 3 (2,4 mm), correspondente a pelo menos 80% do valor da dureza da profundidade 1 (topo), determinando polimerização adequada nessa espessura;
5. O aparelho fotoativador LED Elipar Freelight 2 é uma fonte de luz alternativa à luz halógena, pois além de promover um adequado grau de conversão, apresenta características desejáveis para um aparelho fotoativador, sendo tão eficaz quanto à luz halógena.

REFERÊNCIAS

- ANDRZEJEWSKA, E. Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers. **Prog. Polym. Sci.**, v.26, p.605-665, 2001.
- ANUSAVICE, K.J. **Materiais Dentários**. 10. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1998. 412p.
- ARAVAMUDHAN, K.; RAKOWSKI, D.; FAN, P.L. Variation of depth of cure and intensity with distance using LED curing lights. **Dent. Mater.**, v.22, p.988-994, 2006.
- 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.
- BALA, O.; ÖLMEZ, A.; KALAYCI, S. Effect of LED and halogen light curing on polymerization of resin-based composites. **J. Oral Rehab.**, v.32, p.134-140, 2005.
- BALA, O.; ÜÇASLI, M.B; TÜZ, M.A. Barcoll hardness of different resin-based composites cured by halogen or light emitting diode (LED). **Oper. Dent.**, v.30, p.69-74, 2005.
- BARATIERI, L.N.; MONTEIRO, S.J.; ANDRADA, M.A.C.; VIEIRA, L.C.C.; RITTER, A.V.; CARDOSO, A.C. **Odontologia restauradora: fundamentos e possibilidades**. São Paulo: Santos, 2001. 739p.
- BENNETT, A.W.; WATTS, D.C. Performance of two blue light-emitting-diode dental light curing units with distance and irradiation-time. **Dent. Mater.**, v.20, p.72-79, 2004.
- BEUN, S.; GLORIEUX, T.; DEVAUX, J.; VREVEN, J.; LELOUP, G. Characterization of nanofilled compared to universal and microfilled composites. **Dent. Mater.**, v.23, p.51-59, 2007.
- BRUKER OPTICS. **RFS 100/S**. Disponível em: <[http:// www.brukeroptics.com/raman/rfs100.html](http://www.brukeroptics.com/raman/rfs100.html)>. Acesso em: 2 jul. 2007.
- BUONOCORE, M.G. A simple method of increasing the adhesion of acrylic filing materials to enamel surfaces. **J. Dent. Res.**, v.34, n.6, p.849-853, 1955.
- CALHEIROS, F.C.; BRAGA, R.R.; KAWANO, Y.; BALLESTER, R.Y. Relationship between contraction stress and degree of conversion in restorative composites. **Dent. Mater.**, v.20, n.10, p.939-946, 2004.

- CARMICHAEL, A.J.; GIBSON, J.J.; WALLS, A.W.G. Allergic contact dermatitis to bisphenol-a-glycidylmethacrylate (bis-gma) dental resin associated with sensitivity to epoxy resin. **Br. Dent. J.**, v.183, n.8, p.297-298, 1997.
- CHEN, M.H.; CHEN, C.R.; HSU, S.H.; SUN, S.P.; SU, W.F. Low shrinkage lighth curable nanocomposite for dental restorative material. **Dent. Mater.**, v.22, p.138-145, 2006.
- CHUNG, K.H. The relationship between composition and properties of posterior resin composites. **J. Dent. Res.**, v.69, n.3, p.852-856, 1990.
- COELHO, J.C. de B. et al. Evolução histórica das resinas compostas de uso direto. **Rev. Ibero Ameri. Odont. Estét. & Dentíst.**, v.4, n.15/16, p.307-10, 2005.
- COHEN, M.E.; LEONARD, D.L.; CHARLTON, D.G.; ROBERTS, H.W.; RAGAN, J.C.J. Statistical estimation of resin composite polymerization sufficiency using microhardness. **Dent. Mater.**, v.20, p.158-166, 2004.
- COOK, W.D.; BEECHE, D.R.; TYAS, M.J. Resin-based restorative materials- a review. **Aust. Dent. J.**, v.29, n.5, p.291-295, 1984.
- DARONCH, M. **Avaliação in vitro e in vivo da resina composta pré-aquecida em relação à cinética de polimerização.** 2005. 135 f. Tese (Doutorado em Odontologia) - Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
- DE GEE, A.J.; HARKEL-HAGENAAR, E.; DAVIDSON, C.L. Color dye for identification of incompletely cured composite resins. **J. Prost. Dent.**, v.52, n.5, p.626-631, 1984.
- DEWALD, J.P.; FERRACANE, J.L. A comparison of four modes of evaluating depth of cure of lighth-activated composites. **J. Dent. Res.** v.66, n.3, p.727-730, 1987
- ELIADES, G.C.; VOUGIOUKLAKIS, G.J.; CAPUTO, A.A. Degree of double bond conversion in light-cured composites. **Dent. Mater.**, v.3, p.19-25, 1987.
- ELIAS, C.N.; LOPES, H.P. Ensaio de dureza. In: _____. **Materiais dentários: Ensaio Mecânicos.** São Paulo: Santos, 2007. cap. 7, p.121-148.
- EMAMI, N.; SÖDERHOLM, K.J.M. How lighth irradiance and curing time affect monomer conversion in lighth-cured resin composites. **Eur. J. Oral Sci.**, v.111, p.536-542, 2003.
- FEILZER, A.J; DAUVILLIER, B.S. 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.

FERRACANE, J.L. 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.

FERRACANE, J.L.; GREENER, E.H. Fourier transform infrared analysis of degree of polymerization in unfilled resin-methods comparison. **J. Dent. Res.**,v.63, n.8, p.1093-1095, 1984.

FERRACANE, J.L.; GREENER, E.H. 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.

FLEMING, M.G.; MAILLET, W.A. Photopolymerization of composite resin using the argon laser. **J. Can. Dent. Assoc.**, v.65, n.8, p.447-450, 1999.

FRANCO E.B.; LOPES L.G. Conceitos atuais na polimerização de sistemas restauradores resinosos. **Rev. Biodonto**, Maringá, n.2, p.9-61, 2003.

FRÓES, N.R.G. **Influência do modo de fotoativação e da distância da fonte de luz no grau de conversão e microinfiltração de um compósito**. 2005. 67 f. Dissertação (Mestrado em Odontologia) – Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

HALVORSON, R.H; ERICKSON, R.L; DAVIDSON, C.L. The effect of filler and silane content on conversion of resin-based composite. **Dent. Mater.**,v.19, p.327-333, 2003.

HANSEL, C.; LEYHAUSEN, G.; MAI, U.E.H.; GEURTSSEN, W. Effects of various resin composite (co) monomers and extracts on two caries-associated micro-organisms in vitro. **J. Dent. Res.**,v.77, n.1, p.60-67, 1998.

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.**, v.110, p.471-479, 2002.

INOUE, K.; HAYASHI,I. Residual monomer (Bis-GMA) of composite resins. **J. Oral Rehabil.**, v.9, p.493-497, 1982.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO Nº 4049:2000. Dentistry – polymer – based filling, restorative and luting materials**. Geneva, 2000.

JANDT, K.D.; MILLS, R.W.; BLACKWELL, G.B.; ASHWORTH, S.H. Depth of cure and compressive strength of dental composites cured with blue light emitting diodes (LEDs). **Dent. Mater.**, v.16, p.41-47, 2000.

KALACHANDRA, S.; TURNER, D.T. Water sorption of polymethacrylate networks: bis-GMA/TEGDM copolymers. **J. Biomed. Mater. Res.**, v.21, n.3, p.329-338, 1987.

KOUPIS, N.S.; VERCRUYSSSE, C.W.J.; MARKS, L.A.M.; MARTENS, L.C.; VERBEECK, R.M.H. Curing depth of (polyacid-modified) composite resins determined by scraping and a penetrometer. **Dent. Mater.**, v.20, p.908-914, 2004.

KURACHI, C. **Estudo comparativo do laser, do led azul e da lâmpada convencional no processo de polimerização da resina composta dental**. 2000. 82 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia, Instituto de Física e Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

KURACHI, C.; TUBOY, A.M.; MAGALHÃES, D.V., BAGNATO, V.S. Hardness evaluation of a dental composite polymerized with experimental LED-based devices. **Dent. Mater.**, v.17, p.309-315, 2001.

LIMA, K.C.V. **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.

LIN, N.J.; DRZAL, P.L.; LIN-GIBSON, S. Two dimensional gradient platforms for rapid assessment of dental polymers: a chemical, mechanical and biological evaluation. **Dent. Mater.**, v.30, p.1047-1056, 2006.

LOHBAUER, U.; RAHIOTIS, C.; KRÄMER, N.; PETSCHERT, A.; ELIADES, G. The effect of different light-curing units on fatigue behavior and degree of conversion of a resin composite. **Dent. Mater.**, v.21, p.608-615, 2005.

LOVELL, L.G.; BERCHTOLD, K.A.; ELLIOT, J.E.; LU, H.; BOWMAN, C.N. Understanding the kinetics and network formation of dimethacrylate dental resins. **Polym. Adv. Technol.**, v.12, n.6, p.335-345, 2001.

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.**, v.78, n.8, p.1469-1476, 1999.

LU, H.; STANSBURY, J.W.; BOWMAN, C.N. Impact of curing protocol on conversion and shrinkage stress. **J. Dent. Res.**, v.84, n.9, p.822-826, 2005.

MICROHARDNESS TEST. Disponível em: <http://www.gordonengland.co.uk/hardness/microhardness.htm>. Acesso em 15 ago. 2007.

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.**, v.186, n.8, p.388-391, 1999.

MILLS, R.W.; UHL, A.; BLACKWELL, G.B.; JANDT, K.D. High power light emitting diode (LED) arrays versus halogen light polymerization of oral biomaterials: Barcol

hardness, compressive strength and radiometric properties. **Biomaterials**, v.23, p.2955-2963, 2002.

MITRA, S.B.; WU, D.; HOLMES, B.N. An application of nanotechnology in advanced dental materials. **J. Am. Dent. Assoc.**, v.134, p.10, p.1382-1390, 2003.

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.

NIE, J.; LINDÉN, L.A.; RABEK, J.F.; FOUASSIER, J.P.; 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.

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.

NOMOTO, R.; ASADA, M.; McCABE, J.F.; HIRANO, S. Light exposure required for optimum conversion of light activated resin systems. **Dent. Mater.**, v.22, p.1135-1142, 2006.

O'BRIEN, W.J. **Dental Materials and their selections**. 2.ed. United States of América: Quintessence Publishing, 1997. 421p.

OBICI, A.C.; SINHORETI, M.A.C.; SOBRINHO, L.C.; GOES, M.F.; CONSANI, S. Evaluation of depth of cure and Knoop hardness in a dental composite photo-activated using different methods. **Braz. Dent. J.**, v.15, n.3, p.199-203, 2004.

PAPPAS, D; SMITH, B.W; WINERFORDNER, J.D. Raman spectroscopy in bioanalysis. **Talanta**, v.51, p.131-144, 2000.

PEUTZFELDT, A. Resin composites in dentistry: The monomer systems. **Eur. J. Oral Sci.**, v.105, n.2, p.97-116, 1997.

PEUTZFELDT, A.; SAHAFI, A.; ASMUSSEN, E. Characterization of resin composites polymerized with plasma arc curing units. **Dent. Mater.**, v.16, p.330-336, 2000.

PEUTZFELDT, A.; ASMUSSEN, E. Investigations on polymer structure of dental resinous materials. **Trans. Acad. Dent. Mater.**, v.18, p.81-104, 2004.

PIANELLI, C.; DEVAUX, J.; BEBELMAN, S.; LELOUP, G. The micro-Raman spectroscopy, a useful tool to determine the degree of conversion of light-activated composite resins. **J. Biomed. Mater. Res. (Appl Biomater)**, v.48, n.5, p.675-681, 1999.

PORTO, S.P.S.; WOOD, D.L. Ruby optical maser as a Raman Source. **J. Opt. Soc. Am.**, v.52, n.3, p.251-152, 1962.

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.

RAMAN, C.V.; KRISHNAN, K.S. A new type of secondary radiation. **Nature**, v.121, p.501-502, 1928.

RAMP, L.C.; BROOME, J.C.; RAMP, M.H. Hardness and wear resistance of two resin composites cured with equivalent radiant exposure from a low irradiance LED and QTH light-curing units. **Am. J. Dent.**, v.19, p.31-36, 2006.

REICHL, F.X.; DURNER, J.; HICKEL, R.; SPAHL, W.; KEHE, K.; WALTHER, U.; GEMPEL, K.; LIEBL, B.; KUNZELMANN, K.H.; HUME, W. Uptake, clearance and metabolism of tegdma in guinea pigs. **Dent. Mater.**, v.18, n.8, p.581-589, 2002.

ROTH, F. **Los Composites**. Barcelona: Masson, 1994. 244p.

RUEGGERBERG, F.A.; CRAIG, R.G. Correlation of parameters used to estimate monomer conversion in a light-cured composite. **J. Dent. Res.**, v.67, n.6, p.932-937, 1988.

RUEGGERBERG, F.A.; HASHINGER, D.T.; FAIRHURST, C.W. Calibration of FTIR conversion analysis of contemporary dental resin composites. **Dent. Mater.**, v.6, p.241-249, 1990

RUYTER, I.E.; OYSAED, H. Analysis and characterization of dental polymers. **Crit. Rev. Biocompat.**, v.4, p.247-279, 1988.

RUYTER, I.E.; OYSAED, H. Composites for use in posterior teeth: composition and conversion. **J. Biomed. Mater. Res.**, v.21, n.1, p.11-23, 1987.

RUYTER, I.E.; OYSAED, H. Conversion in different depths of ultraviolet and visible light activated materials. **Acta Odontol. Scand.**, v.40, n.3, p.179-192, 1982.

RUYTER, I.E.; SVENDSEN, S.A. Remaining methacrylate groups in composite restorative materials. **Acta Odontol. Scand.**, v.36, n.2, p.75-82, 1978.

SANO, W.; MELLO, C.B.M. Dureza das resinas odontológicas e quantidade de radicais determinadas por ESR. **Rev. Bras. Eng. Bioméd.**, São Paulo, v.15, n.1/2, p. 17-20, jan./ago. 1999.

SEABRA, B.G.M. **Avaliação da profundidade de polimerização de resinas compostas “condensáveis” em função do tempo de exposição à luz e da interferência do esmalte dentário.** 2000. 94 f. Dissertação (Mestrado em Odontologia) – Faculdade de Odontologia de Bauru da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

SHIN, W.S.; LI, X.F.; SCHWARTZ, B.; WUNDER, S.L.; BARAN, G.R. 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.

SILIKAS, N.; ELIADES, G.; WATTS, D.C. Light intensity effects on resin-composite degree of conversion and shrinkage strain. **Dent. Mater.**, v.16, p.292-296, 2000.

SILVA E SOUZA JR., M.H.; ARAÚJO, J.L.N.; SILVA, C.M. Aparelhos Fotopolimerizadores que empregam LEDs (Light Emitting Diodes) e lâmpada halógena de quartzo tungstênio. **Rev. Ibero-am. Odontol. Estética & Dentística**, Curitiba, v.4, n.14, p.189-194, abr./jun. 2005.

SOARES, L.E.S.; MARTIN, A.A.; PINHEIRO, A.L.B. Degree of conversion of composite resin: a Raman study. **J. Clin. Laser Med. & Surg.**, v.21, n. 6, p.357-362, 2003.

SOARES, L.E.S.; ROCHA, R.; MARTIN, A.A.; PINHEIRO, A.L.B.; 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.

SOARES, L.E.S; MARTIN, A.A.; PINHEIRO, A.L.B.; PACHECO, M.T.T. Vicker's hardness and Raman spectroscopy evaluation of a dental composite cured by an argon laser and a halogen lamp. **J. Biomed. Optics**, v.9, n.3, p.601-608, 2004.

STANSBURY, J. W.; TRUJILLO-LEMON, M.; LU, H.; DING, X.; LIN, Y.; GE, J. Conversion-dependent shrinkage stress and strain in dental resins and composites. **Dent. Mater.**, v.21, p.56-67, 2005.

STANSBURY, J. W; DICKENS, S.H. Determination of double bond conversion in dental resins by near infrared spectroscopy. **Dent. Mater.**, v.17, p.71-79, 2001.

SYSTAT SOFTWARE. **PEAKFIT v. 4.11 demo.** Disponível em: <<http://www.systat.com/products/PeakFit>>. Acesso em: 2 jul. 2007.

3M ESPE. Especificação Técnica de produtos 2006. São Paulo, 2006.

TSAI, P.C.L; MEYERS, I.A; WALSH, L.J. Depth of cure and surface microhardness of composite resin cured with blue LED curing lights. **Dent. Mater.**,v.20, p.364-369, 2004.

UCTASLI, S.; TEZVERGIL, A.; LASSILA, L.V.J.; VALLITTU, P.K.; The degree of conversion of fiber-reinforced composites polymerized using different light-curing sources. **Dent. Mater.**, v.21, p.469-475, 2005.

UHL, A.; MILLS, W.R.; RZANNY, A.E.; JANDT, K.D. Time dependence of composite shrinkage using halogen and LED light curing. **Dent. Mater.**, v.21, p.278-286, 2005.

UHL, A.; MICHAELIS, C.; MILLS, R.B.; JANDT, K.D. 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.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS. Departamento de Química. Laboratório de Cerâmica. **Espectrofotômetro**. Disponível em: <<http://www.liec.ufscar.br/ceramica>>. Acesso em: 2 jul. 2007.

VANDEWALLE, K.S.; FERRACANE, J.L.; HILTON, T.J.; ERICKSON, R.L.; SAKAGUCHI, R.L. Effect of energy density on properties and marginal integrity of posterior resin composite restorations. **Dent. Mater.**, v.20, p.96-106, 2004.

VARGAS, M.A; COBB, D.S; SCHMIT, J.L. Polymerization of composite resins: argon laser vs conventional light. **Oper. Dent.**, v.23, p.87-93, 1998.

VILJANEN, E.K.; LASSILA, L.V.J.; SKRIFVARS, M.; VALLITTU, P.K. Degree of conversion and flexural properties of a dendrimer / methyl methacrylate copolymer: design of experiments and statistical screening. **Oper. Dent.**, v.21, p.172-177, 2005.

VILJANEN, E.K.; SKRIFVARS, M.; VALLITTU, P.K. Dendritic copolymers and particulate filler composites for dental applications. **Dent. Mater.**, v.30, p.1075-1082, 2007.

WANG, L.; D'ALPINO, P.H.P.; LOPES, L.G.; PEREIRA, J.C. Mechanical properties of dental restorative materials: Relative contribution of laboratory tests. **J. Appl. Oral. Sci.**, v.11, n.3, p.162-167, 2003.

WATTS, D.C.; AMER, O.M.; CONBE, E.G. Surface hardness development in light-cured composites. **Dent. Mater.**, v.3, n.5, p.265-269, 1987.

WATTS, D.C. Kinetic mechanism of visible-light-cured resins and resin-composites. **Trans. Acad. Dent. Mater.**, v.5, p.80-112, 1992.

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

YEARN, J.A. Factors affecting cure of visible light activated composites. **Int. Dent. J.**, Grã-Bretanha, v.35, p.218-225, 1985.

