UNIVERSIDADE DE TAUBATÉ Luís Felipe Marques de Resende

INFLUÊNCIA DE DIFERENTES SISTEMAS FOTOINICIADORES EM PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPÓSITOS EXPERIMENTAIS FOTOPOLIMERIZADOS COM LED POLYWAVE

Taubaté - SP 2017

UNIVERSIDADE DE TAUBATÉ Luís Felipe Marques de Resende

INFLUÊNCIA DE DIFERENTES SISTEMAS FOTOINICIADORES EM PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPÓSITOS EXPERIMENTAIS FOTOPOLIMERIZADOS COM LED POLYWAVE

Tese apresentada para obtenção do título de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Odontologia, da Universidade de Taubaté Área de concentração: Dentística Orientadora: Profa. Dra. Priscila Christiane Suzy Liporoni Coorientador: Prof. Dr. Anderson Catelan

Taubaté - SP 2017

Ficha catalográfica elaborada por Liliane Castro – Bibliotecária CRB-8/6748

Г

R433i	Resende, Luís Felipe Marques de Influência de diferentes sistemas fotoiniciadores em propriedades mecânicas de compósitos experimentais fotopolimerizados com led polywave / Luís Felipe Marques de Resende 2017. 76. : il.
	Tese (doutorado) – Universidade de Taubaté, Departamento de Pós- graduação em Odontologia, 2017. Orientação: Orientador: Profa. Dra. Priscila Christiane Suzy Liporoni; Coorientador: Prof. Dr. Anderson Catelan, Departamento de Pós-graduação em Odontologia.
	1. Resinas Compostas. 2. Dureza. 3. Módulo de Elasticidade. 4. Fotoinicia- dores Dentários. I. Título.

LUÍS FELIPE MARQUES DE RESENDE

Data:	
Resultado:	
BANCA EXAMINADORA	
Prof. Dr	Universidade de Taubaté
Assinatura	
Prof. Dr Assinatura	Universidade de Taubaté
Prof. Dr	Universidade de Taubaté
Prof. Dr Assinatura	Universidade de
Prof. Dr Assinatura	Universidade de

Dedico este trabalho principalmente a Deus, que coloca obstáculos em minha vida porque confia que eu possa ultrapassá-los e adquirir sabedoria com eles.

A meus pais Waldemar e Helena por sempre estarem do meu lado, dedicando suas vidas a cuidar da família, nosso bem maior.

A minha querida esposa Thyara, por dividir seus momentos comigo e batalhar com muito amor pelo nosso lar.

Aos meus irmãos Alexandre e Leandro com suas respectivas esposas e meus lindos sobrinhos Lívia, Gustavo, Cauã e Matheus.

Aos meus amigos, de todos os momentos, importantes e indispensáveis sempre.

AGRADECIMENTOS

A minha querida orientadora Profa. Dra. Priscila Christiane Suzy Liporoni pelo carinho, paciência e dedicação a mim dispensados. Mostrando todo seu conhecimento e coragem para fazer essa pesquisa difícil e desafiadora.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Anderson Catelan sem sua ajuda esse trabalho não teria acontecido, sua atenção, comprometimento e amizade foram extremamente importantes para realização do trabalho.

Aos Professores do Programa de Mestrado e Doutorado em Odontologia da Universidade de Taubaté, transmitindo conhecimento para nosso crescimento acadêmico e pessoal.

Ao Prof. Dr. Alan Rodrigo Muniz Palialol que me ajudou muito na pesquisa no laboratório de Piracicaba.

Ao Prof, Dr Mário Alexandre Coelho Sinhoreti pela atenção e auxílio crucial no trabalho.

A Profa. Dra. Maria das Graças Afonso de Miranda Chaves por me encorajar a fazer o doutorado e permitir a utilização do laboratório da Faculdade de Odontologia da UFJF.

Aos Funcionários do Programa de Mestrado e Doutorado em Odontologia da Universidade de Taubaté.

A todos meus amigos de turma, Felipe da Silva Peralta, Priscila Maximo, Albano Porto Cunha, Leandro Tolomelli, Kandice Martins, Fabio Venturini e Ana Paula Lima Guidi Damascendo. Período foi curto do nosso convívio, mas muito especial. Que eu continue com vontade de viver, mesmo sabendo que a vida é, em muitos momentos, uma lição difícil de ser aprendida.

Que eu permaneça com vontade de ter grandes amigos, mesmo sabendo que, com as voltas do mundo, eles vão indo embora de nossas vidas.

Que eu realimente sempre a vontade de ajudar pessoas, mesmo sabendo que muitas delas são incapazes dever, sentir, entender ou utilizar essa ajuda.

Que eu mantenha meu equilíbrio, mesmo sabendo que muitas coisas que vejo no mundo escurecem meus olhos.

Que eu realimente minha garra. Mesmo sabendo que a derrota e a perda são ingredientes tão fortes quanto o sucesso e a alegria.

Que eu atenda sempre mais à minha intuição, que sinaliza o que mais de autêntico eu possuo.

Que eu pratique mais o sentimento de justiça, mesmo em meio à turbulência dos interesses.

Que eu manifeste amor por minha família, mesmo sabendo que ela muitas vezes me exige muito para manter sua harmonia. E, acima de tudo...

Que eu lembre sempre que todos nós fazemos parte dessa maravilhosa teia chamada vida, criada por alguém bem superior a todos nós!

E que as grandes mudanças não ocorrem por grandes feitos de alguns e, sim, nas pequenas parcelas cotidianas de todos nós!

Chico Xavier

Resende LFM. Influência de diferentes sistemas fotoiniciadores em propriedades mecânicas de compósitos experimentais fotopolimerizados com led polywave. [Tese de Doutorado]. Taubaté: Universidade de Taubaté, Departamento de Odontologia, 2017. 76p.

RESUMO

Hipótese do estudo: No presente estudo foi hipotetizado que resinas compostas experimentais contendo fotoiniciadores alternativos apresentassem melhores propriedades mecânicas comparado ao sistema com CQ. Objetivos: Neste estudo foi avaliado a influência de diferentes sistemas fotoiniciadores na dureza Knoop da superfície de topo e de base, na plastificação do polímero, na resistência à flexão, no módulo de elasticidade e na profundidade de cura de resinas compostas experimentais. Metodologia: Os compósitos experimentais foram confeccionados com os monômeros BisGMA e TEGDMA nas proporções de 50/50% em massa e partículas de carga de BaAlSi e SiO₂ que corresponderam a 65% em massa. Os fotoiniciadores foram utilizados nas seguintes proporções: CQ+DMAEMA a 0,2% e 0,8%; fenil propanolona PPD+DMAEMA a 0,2% e 0,8%; MAPO a 0,42%; BAPO a 0,50%; CQ+PPD+DMAEMA a 0,1%, 0,1% e 0,8% em massa, respectivamente. O agente inibidor utilizado foi o BHT com 0,01% em massa. Todas as amostras foram fotoativadas com o LED Bluephase G2 polywave (Ivoclar Vivadent) durante 20s. Para dureza Knoop, amostras cilíndricas (n=10) de 4mm x 2mm foram confeccionadas, após 24h foram submetidas ao ensaio de dureza Knoop nas superfícies de topo e base, em seguida as mesmas amostras permaneceram imersas em álcool absoluto durante intervalo de 24h, posteriormente levadas ao microdurômetro para nova avaliação da plastificação do polímero. A resistência à flexão e o módulo de elasticidade foram avaliados com o teste de mini-flexão em espécimes com formato de barra com 7 x 2 x 1mm (n=10) em máguina de ensaio universal. A profundidade de cura foi observada através do perfil de dureza em amostras semicircular com 4mm de espessura e 2,5mm de raio (n=10) considerando até 80% da maior média de dureza. Os dados obtidos foram estatisticamente avaliados pela análise de variância "one way" e teste de Tukey, com nível de significância de 5%. Resultados: A resina experimental contendo o fotoiniciador MAPO apresentou maior módulo de elasticidade, resistência à flexão, dureza de topo e menor degradação causada pelo álcool comparado à CQ. O BAPO apresentou maior módulo de elasticidade, dureza da superfície de topo e menor degradação pelo álcool nesta superfície em relação a CQ. A CQ e o PPD apresentaram resultados similares em praticamente todas as variáveis, exceto na profundidade de cura e dureza da base. A resina contendo CQ apresentou maior profundidade de cura entre as resinas testadas. Conclusões: O MAPO e BAPO seriam alternativas interessantes para substituir a CQ como agente fotoiniciador, apresentando melhores propriedades mecânicas, porém com menor profundidade de cura do que a CQ.

Palavras-chave: Resinas Compostas; Dureza; Módulo de Elasticidade; Fotoiniciadores Dentários.

Resende LFM. Influence of different photoinitiator systems on mechanical properties of photopolymerized experimental composites with led polywave [Doctoral thesis]. Taubaté: University of Taubaté, Department of Dentistry, 2017. 76p.

ABSTRACT

Hypothesis of the study: In the present study it was hypothesized that experimental composite resins containing alternative photoinitiators presented better mechanical properties compared to the QC system. Objectives: In this study, the influence of different photoinitiator systems on Knoop hardness of top and base surfaces, polymer plastification, flexural strength, modulus of elasticity and depth of cure of experimental composite resins was evaluated. Methods: The experimental composites were made with BisGMA and TEGDMA monomers in the proportions of 50/50% by mass and BaAISi and SiO2 loading particles corresponding to 65% by mass. The photoinitiators were used in the following proportions: CQ + 0.2% and 0.8% DMAEMA; Phenyl propanolone PPD + 0.2% and 0.8% DMAEMA; MAPO at 0.42%; BAPO 0.50%; CQ + PPD + 0.1% DMAEMA, 0.1% and 0.8% by mass, respectively. The inhibitory agent used was 0.01% by weight BHT. All samples were photoactivated with the Bluephase G2 polywave LED (Ivoclar Vivadent) for 20s. For Knoop hardness, cylindrical samples (n = 10) of 4mm x 2mm were made, after 24h were subjected to the Knoop hardness test on top and base surfaces, then the same samples remained immersed in absolute alcohol for 24h Taken to the microdurometer for a new evaluation of the plastification of the polymer. The flexural strength and modulus of elasticity were evaluated with the mini-flexion test in 7 x 2 x 1mm (n = 10) bar-shaped specimens in a universal test machine. The depth of cure was observed through the hardness profile in semicircular samples with 4mm thickness and 2.5mm radius (n = 10) considering up to 80% of the highest hardness average. The obtained data were statistically evaluated by the analysis of variance "one way" and Tukey test, with significance level of 5%. Results: The experimental resin containing the MAPO photoinitiator presented higher modulus of elasticity, flexural strength, top hardness and lower degradation caused by alcohol compared to CQ. BAPO presented higher modulus of elasticity, top surface hardness and lower alcohol degradation on this surface in relation to CQ. The CQ and PPD presented similar results in practically all variables, except for the depth of cure and hardness of the base. The resin containing CQ presented a greater depth of cure among the resins tested. Conclusions: The MAPO and BAPO would be interesting alternatives to replace the QC as photoinitiating agent, presenting better mechanical properties, but with a lower depth of cure than the QC.

Keywords: Composite Resins; Hardness; Elastic Modulus; Photoinitiators, Dental.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Média* (desvio padrão) do módulo de elasticidade (GPa) e da resistência àflexão (MPa) de resinas compostas experimentais de acordo com o sistemafotoiniciador usado57

Tabela 2 - Média* (desvio padrão) da dureza Knoop (Kgf/mm²) de resinas compostas experimentais de acordo com o sistema fotoiniciador usado e superfície analisada 58 Tabela 3 - Média* (desvio padrão) da plastificação do polímero pela redução da dureza (%) de resinas compostas experimentais de acordo com o sistema fotoiniciador usado e superfície analisada 59

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Monómeros utilizados nas resinas experimentais	50
Figura 2 - Partícula de BaAlSi	50
Figura 3 - Fotoiniciadores e co-iniciador (DMAEMA) utilizados nas res	sinas
experimentais	51
Figura 4 - Centrífuga (esquerda) e balança de precisão (direita)	52
Figura 5 - Armazenamento das resinas experimentais em recipientes pretos.	52
Figura 6 - Matriz (4x2mm) e amostra da resina	54
Figura 7 - Amostra posicionada antes da execução do teste de RF (A); Amo	ostra
posicionada no momento do teste (B); Maquina de ensaio universal (C)	56
Figura 8 - Profundidade de cura através do perfil de DK da resina experime	ental
contendo fotoiniciador PPD.	60
Figura 9 - Profundidade de cura através do perfil de DK da resina experime	əntal
contendo fotoiniciador CQ.	61

LISTA DE ABREVIATURAS

ΔE	Alteração de cor
µg/mm³	Micrograma por milímetro cúbico
μm	Micrômetro
ANOVA	Análise de variância
BaAlSi	Bário alumínio silicato
BAPO	Óxido bis-alquil fosfínico
BHT	Hidroxi butil tolueno
BisEMA	Bisfenol A dimetacrilato etoxilado
BisGMA	Bisfenol glicidil dimetacrilato
CEMA	Cianoetilmetilanilina
CIE	Commission Internationale d'Eclairage
cm⁻¹	Número de comprimento de onda por unidade de distância
CQ	Canforquinona
DABE	Éster etílico do ácido dimetil aminobenzóico
DK	Dureza Knoop
DMAEMA	Dimetil amino etil metacrilato
DMPOH	(4- (N, N-dimetilamino) álcool fenetil)
DPIHP	Difenil iodônio hexafluorofosfato
DSC	Calorimetria diferencial por varredura
DV	Dureza Vickers
EDAB	Benzoato de etil dimetilamino
EDMAB	Acetato de 4-dimetilaminobenzoato
EPR	Espectroscopia de ressonância paramagnética
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

FTIR-ART	Espectroscopia de infravermelho transformada de Fourier equipado com		
	acessório de reflexão total atenuada		
FT-NIR	Espectroscopia por transformada de Fourier (Near Infrared) de		
	infravermelho próximo		
FT-Raman	Espectroscopia Raman por transformada de Fourier		
g	Gramas		
GaN	Nitreto de gálio		
GC	Grau de conversão		
GPa	Gigapascal		
н	Horas		
HEMA	Hidroxi-etil-metacrilato		
J/cm ²	Joules por centímetro quadrado		
kgf/mm ²	Kilograma força por milímetro quadrado		
KHN	Knoop hardness number		
LED	Diodo emissor de luz		
Lucirin TPO	ou MAPO Óxido mono-alquil fosfínico		
Me	Módulo de elasticidade		
Min	Minutos		
Mm	Milímetro		
mm/min	Milímetro por minuto		
mol%	Concentração molar		
MPa	Megapascal		
mW/cm ²	Miliwatts por centímetro quadrado		
nm	Nanômetro		
٥C	Graus Celsius		

OPPI	p-octiloxi-fenil-fenil iodónio hexafluoroantimonato
рН	Potencial hidrogeniônico
PPD	Fenil propanodiona
Psi	libra por polegada quadrada (Pounds per Square Inch)
QTH	Fonte de luz baseada em lâmpada de halogênio-quartzo-tungstênio
RF	Resistência à flexão
Rpm	Rotações por minuto
S	Segundos
SiO ₂	Sílica coloidal
TEGDMA	Trietileno glicol dimetacrilato
UDMA	Uretano dimetacrilato
UV	Luz ultravioleta
UV-Vis	Luz ultravioleta visível
μTS	força de micro-ruptura à tração

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 REVISÃO DA LITERATURA	18
3 OBJETIVOS	48
4 MATERIAL E MÉTODO	49
4.1 Delineamento experimental	49
4.2 Preparo dos compósitos experimentais	49
4.3 Confecção das amostras e unidade de luz	52
4.4 Dureza Knoop e plastificação do polímero	53
4.5 Profundidade de cura por perfil de dureza	54
4.6 Teste de resistência à flexão de três pontos e módulo de elasticidade	55
4.7 Análise estatística	56
5 RESULTADOS	57
5.1 Módulo de elasticidade e resistência à flexão	57
5.2 Dureza Knoop e plastificação do polímero	58
5.3 Profundidade de cura por perfil de microdureza	60
6 DISCUSSÃO	64
7 CONCLUSÕES	71
REFERÊNCIAS	72

1 INTRODUÇÃO

A evolução dos compósitos odontológicos ocorre desde que foram introduzidos há mais de cinquenta anos (Ferracane, 2011), quando foi realizada a síntese da molécula de BisGMA (bisfenol glicidil metacrilato) e a utilização do silano como agente de união das partículas de carga (inorgânicas) com a matriz orgânica; iniciando-se a era das resinas compostas (Bowen, 1962). Este evento permitiu o desenvolvimento de materiais restauradores com excelentes propriedades físicas e químicas, com melhor desempenho clínico (Ferracane, 2011).

Devido a sua grande versatilidade, os cirurgiões dentistas tendem a aumentar a frequência de uso dos compósitos para uma ampla variedade de procedimentos odontológicos como: restaurações estéticas diretas e indiretas, selantes, núcleos de preenchimento, inlays, onlays, restaurações provisórias, cimentos para próteses e bráquetes ortodônticos (Ferracane, 2011).

O sistema monomérico da maioria dos compósitos é baseado no BisGMA ou em seus derivados. Porém, devido ao seu alto peso molecular o BisGMA apresenta alta viscosidade, baixa molhabilidade, reduzida capacidade de incorporação de partículas de carga e menor grau de conversão (GC) (Monte Alto et al., 2006; Gonçalves et al., 2011). Para minimizar essas deficiências, faz-se necessária a incorporação de outros monômeros (dimetacrilatos) à matriz orgânica, mais frequentemente o TEGDMA (trietileno glicol dimetracrilato), de baixo peso molecular para alcançar a viscosidade ideal, aumentar a concentração de partículas de carga e melhorar GC (Gonçalves et al., 2009; 2011). Outros dimetacrilatos como UDMA (uretano dimetacrilato) e BisEMA (bisfenol A dimetacrilato etoxilato) podem ser utilizados em combinação com BisGMA em diferentes proporções, com variação da porcentagem e do tamanho das partículas de carga (Porto et al., 2013).

As principais resinas compostas disponíveis no mercado são fotoativáveis, materiais que absorvem a luz e geram radicais livres através da excitação dos fotoiniciadores que desencadeiam a polimerização dos compósitos (Bittencourt et al., 2014). Os sistemas fotoiniciadores podem ser classificados com base no mecanismo de formação dos radicais livres, no tipo I os radicais são gerados por fragmentação da molécula do fotoiniciador após a absorção de luz e no tipo II os fotoiniciadores são excitados pela luz e precisam interagir com um co-iniciador para ocorrer a formação dos radicais livres (Stansbury, 2000; Meereis et al., 2014).

O fotoiniciador mais utilizado nos compósitos é a canforquinona (CQ) associada a um co-iniciador (tipo II), geralmente uma amina terciária que não absorve luz (Porto et al., 2010; Kameyama et al., 2011; Leprince et al., 2013). O fotopolimerizador emite a luz ativando a canforquinona que interage com o co-iniciador produzindo radicais livres iniciando a formação das cadeias poliméricas (Silami et al., 2013; Bittencourt et al., 2014). Porém, esse sistema apresenta algumas desvantagens como baixa biocompatibilidade, características mutagênicas (Bittencourt et al., 2014) e coloração amarela que pode comprometer em alguns casos a estética (Park et al., 1999; Ilie & Hickel, 2008; Albuquerque et al., 2013; Kim et al., 2013; Bittencourt et al., 2014). Outra preocupação decorre do baixo pH (potencial hidrogeniônico) dos adesivos autocondicionantes interferir na atuação do co-iniciador, que pode retardar a polimerização ou torná-la insuficiente (Ilie & Hickel, 2008).

Algumas substâncias como fenil propadiona (PPD), óxido mono-alquil fosfínico (MAPO) e óxido bis-alquil fosfínico (BAPO) estão sendo pesquisadas como alternativa de fotoiniciador ou co-iniciador, o que poderia melhorar a qualidade das resinas compostas principalmente em relação à coloração e o GC (Kameyama et al., 2011; Leprince et al., 2011; Albuquerque et al., 2013; Leprince et al., 2013; Silami et al., 2013; Meereis et al., 2014; Palin et al., 2014). Basicamente uma grande vantagem desses fotoiniciadores é reagir diretamente com a ação do fotopolimerizador, diferentemente da CQ que necessita de um co-iniciador, indutor de efeitos diretos nas propriedades mecânicas e ópticas do material (Schneider et al., 2009; Ikemura & Endo, 2010; Schneider et al., 2012; Albuquerque et al., 2013). Para aumentar a eficiência de polimerização e diminuir a coloração amarelada da CQ, associa-se a esta ao PPD (Schneider et al., 2009; Park et al., 2010; Dressano et al., 2016).

A formação do polímero (ligações monoméricas) é extremamente importante para o sucesso das restaurações em resina composta. Este procedimento requer uma intensidade de energia suficiente e o comprimento de onda adequado para ativação do fotoiniciador e iniciação do processo de conversão dos monômeros em polímeros (Porto et al., 2010; Stansbury, 2012). Um baixo GC reduz as propriedades mecânicas (Shin & Rawls, 2009; Leprince et al., 2010; Park et al., 2010; Podgorski, 2010; Leprince et al., 2013), a biocompatibilidade e a estabilidade de cor dos compósitos odontológicos (Shin & Rawls, 2009).

Esses fotoiniciadores alternativos com coloração mais clara podem ser utilizados de forma eficaz nas resinas compostas. Entretanto, absorvem comprimento de onda próximo a 400nm, região ultravioleta visível (UV-vis), menor em relação a CQ que está na faixa de 470nm (Miletic & Santini, 2012; Leprince et al., 2013). A profundidade de cura nessa região UV-vis do espectro possui uma limitação de penetração da luz (Jandt & Mills, 2013). Outra dificuldade é que a maioria dos LEDs (diodo emissor de luz) possuem espectro de emissão na faixa de 430nm a 480nm (Miletic & Santini, 2012). Assim, sistemas de LEDs mais modernos foram criados para atingir as duas regiões do espectro de absorção de luz, aproximadamente 467nm e 400nm, tornando uma boa alternativa para os novos fotoiniciadores (Miletic & Santini, 2012; Jandt & Mills, 2013).

A redução da concentração dos agentes fotoiniciadores seria uma alternativa que poderia diminuir a velocidade de polimerização, sem modificar o GC e reduzindo o efeito de contração da polimerização (Venhoven et al., 1996). Essas novas alternativas com absorção máxima na região UV, que não necessitam de co-iniciador, poderiam diminuir o tempo de exposição a luz e aumentar o GC e as propriedades mecânicas com menores concentrações de fotoiniciador. Além disso, a redução da CQ diminuiria o processo de inibição da polimerização pelo oxigênio causada com este fotoiniciador (Stansbury, 2000).

2 REVISÃO DA LITERATURA

A necessidade de um material restaurador estético com melhores propriedades que os cimentos de silicato e resinas baseadas em metil metacrilato, fez com que Bowen (1962) desenvolvesse a patente do monômero Bisfenol glicidil dimetacrilato (BisGMA). O autor tinha como objetivo produzir um material dentário que fosse de fácil manipulação para o cirurgião dentista e apresentasse maior resistência e durabilidade, menor solubilidade que o cimento de silicato, menor contração e coeficiente de expansão térmica do que as resinas anteriores. A constituição do material restaurador investigado foi de aproximadamente 70% em massa de partículas de carga (sílica fundida) tratadas ou não tratadas com vinil silano, posteriormente unidas a matriz orgânica com BisGMA, misturado ao monômero tetraetilenoglicol dimetacrilato. A ativação para o início da reação de polimerização ocorreu pela amina dimetil-ptoluidina contida na matriz misturada com o peróxido de benzoíla presente no pó de sílica fundida. A reação ocorreu em aproximadamente três minutos a temperatura ambiente. De acordo com os resultados obtidos, o material composto por sílica não tratada apresentou valores de resistência à compressão menores do que quando a sílica foi tratada pela adição do agente vinil silano. Os valores médios de desintegração e solubilidade foram de 0,04%, dentro das especificações permitidas. A radiopacidade média apresentou-se sem diferença visual entre os valores do esmalte e dentina. Quando cinco partes de peróxido de benzoíla foram misturadas a cem partes de resina com 74 a 83% de sílica tratada com vinil silano, a média de resistência à compressão foi de 22.000 psi.

Venhoven et al. (1996) investigaram a influência de diferentes concentrações de CQ e amina terciária sobre a taxa de polimerização de nove resinas experimentais.

As amostras de resinas foram preparadas misturando 50% de BisGMA e 50% de TEGDMA, alterando as proporções do agente iniciador CQ e co-iniciador DMAEMA (dimetil amino etil metacrilato) em 0,1, 0,25 e 0,5%, obtendo nove variações possíveis e realizados três protocolos de fotoativação para cada resina com tempos de 10s, 20s e 60s. Os resultados demonstraram que a taxa de cura diminuiu com a diminuição dos agentes, sem necessariamente diminuir o GC. Os tempos de polimerização de 20s e 60s não apresentaram valores muito diferentes. Os autores concluíram que a diminuição da concentração dos agentes fotoiniciadores seria uma eficiente alternativa para diminuir a velocidade de polimerização, sem alterar o GC e possivelmente diminuindo o efeito da contração de polimerização.

Park et al. (1999) fizeram um estudo na tentativa de melhorar o GC e otimizar as propriedades mecânicas combinando a CQ com PPD. A resina experimental foi preparada com uma mistura dos monômeros BisGMA, UDMA e TEGDMA (30%, 40% e 30% em massa, respectivamente). A concentração dos fotoiniciadores variou entre zero a 3,2% em massa, limitados a 3,4% e o co-iniciador Cianoetilmetilanilina (CEMA) a 0,2% em massa, fotopolimerizados com luz halógena. Para obter o GC os autores utilizaram a espectroscopia transformada de Fourier no infravermelho (FTIR) com concentrações de 0,2, 0,4 e 1,8% em massa dos fotoiniciadores sendo que estes eram utilizados isoladamente ou em proporções iguais. Um espectrofotômetro UV-Vis foi utilizado para avaliar o espectro de absorção da CQ e PPD. Para analisar a alteração de coloração (amarelamento) foram feitas proporções de PPD/CQ de 0/1,8, 1,8/0, 3,2/0,2 e 0,2/3,2% em massa, fotoativadas por 60s e avaliadas por três observadores diferentes. O PPD e a CQ utilizados isoladamente apresentaram GC similares, quando foram combinados o GC aumentou. O maior valor para GC foi para relação de PPD/CQ de 1/1 e 1/4 respectivamente. Como conclusão o estudo demonstrou que o

19

PPD associado com a CQ pode aumentar o GC e diminuir o amarelamento, consequentemente melhorando as propriedades estética e mecânica da resina composta.

Stansbury (2000) fez uma revisão sobre o mecanismo de ação dos fotoiniciadores na conversão dos monômeros em polímeros e quais as limitações deste processo. O autor descreve o fotoiniciador padrão CQ e sua dependência na utilização do co-iniciador (amina terciária) para iniciar a reação de polimerização, novos fotoiniciadores poderiam aumentar a eficiência de polimerização, diminuindo o tempo de cura e utilizando menores concentrações. Essas novas alternativas com absorção máxima na região UV entre 320 e 390nm estão sendo estudados, que não necessitam de co-iniciador, poderiam diminuir o tempo de exposição a luz, aumentar o GC com reduzidas concentrações. A redução da CQ poderia diminuir o processo de inibição da polimerização pelo oxigênio, melhorar a estabilidade de cor e ainda aumentar a força de adesão com a estrutura dentária.

Monte Alto et al. (2006) avaliaram a profundidade de cura das resinas P60 (3M ESPE), Admira (Voco), Z250 (3M ESPE), Supreme (3M ESPE) e A110 (3M ESPE) submetidas a diferentes tipos de fotoativação. Foram utilizados trinta terceiros molares humanos recém extraídos, nos quais com uma broca esférica diamantada foram preparadas cavidades nas faces vestibulares em forma de canaleta com 5mm de comprimento. A fotoativação ocorreu na parte superficial com uma tira de poliéster utilizando os seguintes protocolos: 500mW/cm² por 40s (grupo 1); 250mW/cm² por 20s + 500mW/cm² 10s (grupo 2) e LED 250 mW/cm² por 40s (grupo 3). Os dentes foram armazenados em água destilada a 37°C durante sete dias, passado esse período as faces longitudinais foram polidas e demarcadas com uma escala milimetrada de 1mm em 1mm até 4mm. A profundidade de cura foi calculada pela

dureza Knoop realizada com cinco indentações a cada milímetro com 20g de carga com penetração de 15s. Todos os materiais apresentaram diminuição significativa da dureza Knoop no terceiro e quarto milímetro. A resina P60 apresentou maior dureza superficial, seguida pela Supreme, depois a Z250, posterior foi a Admira e menor dureza a A110. Para todas as resinas os grupos 1 e 2 dos protocolos de fotoativação apresentaram resultados similares e maiores que o grupo 3 do LED. Assim o autor chegou à conclusão que a composição da matriz orgânica, o tipo e a concentração das partículas de carga, além do protocolo de fotoativação influenciam na profundidade de cura. A densidade de energia é o fator mais importante para efetividade da polimerização e a utilização de 2mm por incremento é aceitável.

Ilie & Hickel (2008) estudaram fotoiniciadores alternativos para sistema adesivo que substituíssem de maneira efetiva a CQ com amina terciária. Quatro adesivos foram utilizados na pesquisa onde foi avaliado o GC e propriedades mecânicas. Dois adesivos comercias Heliobond e Excite (ambos da Ivoclar Vivadent) e dois adesivos experimentais com a mesma composição dos anteriores, porém, o fotoiniciador usado foi o Lucirin TPO (também denominado MAPO). Para fotoativação os autores utilizaram dois grupos com aparelhos de duplo espectro (*polywave*) (Prototype - Ivovlar Vivadent e UltraLume - Ultradent) e um grupo com LED convencional (monowave) (BluePhase – Ivoclar Vivadent), por um tempo de cura de 10s e 20s a distâncias de 0 e 5mm. Para obter o GC os autores utilizaram o FTIR-ART equipado com acessório de reflexão total atenuada, medindo antes e 24h após a fotoativação. As propriedades mecânicas foram avaliadas usando os testes de dureza e módulo de elasticidade. A análise estatística foi realizada com os testes ANOVA (modelo linear generalizado) e teste de Tukey *post hoc* (α =0,05). Os resultados demonstraram o menor tempo de cura (10s) diminuiu todas as características medidas no estudo para

21

todos adesivos. O LED convencional diminuiu o grau de polimerização sem alterar as propriedades mecânicas comparando os fotoiniciadores. Os autores observaram com os resultados obtidos que a CQ/amina podem ser substituídos pelo Lucirin TPO quando utilizado fotopolimerizador com duplo espectro. O aumento do tempo de polimerização e diminuição da distância melhorou as propriedades mecânicas do material.

Goncalves et al. (2009) pesquisaram diferentes estruturas monoméricas para determinar sua influência nas propriedades físicas e mecânicas dos materiais. Nove formulações foram preparadas com BisGMA, associado com TEGDMA e/ou BisEMA, nas seguintes proporções (% em massa) respectivamente: 33,3/66,6/0 (A); 33,3/33,3/33,3 (B); 33,3/0/66,6 (C); 50/50/0 (D); 50/25/25 (E); 50/0/50 (F); 66,6/33,3/0 (G); 66,6/16,5/16,5 (H) e 66,6/0/33,3 (I). O fotoiniciador foi a CQ, o co-iniciador [2-(dimetilamino) etil metacrilato] e o inibidor (2,6-di-tetra-butil-4- metilfenol) nas concentrações de 0,5% da massa cada. Para os ensaios de resistência à flexão foram adicionados 40% do peso em partículas de sílica silanizadas. Para avaliar a viscosidade, sem as partículas de carga, foram utilizados três amostras com viscosímetro. Para o GC foi utilizado a espectroscopia Raman por transformada de Fourier (FT-Raman) em amostras cilíndricas com 5mm de diâmetro com 1mm de espessura, fotoativadas por luz halógena durante 38s e posteriormente armazenadas por 48h a 37°C. Foram realizadas 64 leituras nas resinas polimerizadas e não polimerizadas. Na avaliação da resistência à flexão para cada grupo experimental foram feitas dez amostras em forma de barra com (10 x 2 x 1mm), após a fotoativação os corpos de prova foram submetidos ao teste de flexão em três pontos em uma máquina de ensaio universal com extensão de 6mm entre os suportes e velocidade de 0,5mm/min, os valores obtidos foram usados numa fórmula para calcular a resistência flexural. Os autores observaram que o BisGMA em concentrações de cinquenta e 66% apresentou aumento significativo da viscosidade e quando 33% associado somente ao TEGDMA também aumentou a viscosidade. No GC as menores médias ocorreram quando BisGMA estava em concentração de 66%, e as maiores médias foram quando associado somente ao TEGDMA assim como na resistência à flexão. Concluiu-se que os melhores resultados para GC e resistência flexural foram obtidos quando 50% de peso de BisGMA associado com TEGDMA ou TEGDMA e BisEMA juntos na mesma concentração.

Schneider et al. (2009b) avaliaram o efeito de diferentes concentrações da amina terciária EDMAB (acetato de 4-dimetilaminobenzoato) no valor máximo de polimerização, GC, dureza Knoop, sorção de água, solubilidade e alteração de coloração durante o tempo com resinas compostas usando diferentes formulações de fotoiniciadores. Neste estudo foi utilizado BisGMA e TEGDMA 50/50% em massa, os fotoiniciadores foram CQ, PPD e CQ/PPD (associados em iguais proporções), como inibidor butil metil fenol (BHT) 0,05% da massa. A amina terciária EDMAB foi testada nas seguintes proporções com o fotoiniciador: 0,3/0, 15%; 0,3/0,3%; 0,3/0,45%; e 0,3/0,6% em massa. As partículas de carga foram silanizadas e eram constituídas de estrôncio de vidro e sílica num total de 60% em massa, todos componentes misturados durante 1 min a 1300 rpm. Os compósitos foram fotoativados com luz halógena. Cada resina experimental foi avaliada em tempo real de polimerização através da calorimetria de escaneamento diferencial (DSC) para máxima taxa de polimerização, o FTIR foi utilizado para calcular o GC, na dureza Knoop foram feitas cinco indentações de 100g por 20s, na sorção e solubilidade seguiram o padrão ISO 4049 e na alteração de coloração seguiu-se o padrão CIELab (Commission Internationale d'Eclairage). Os resultados demonstraram que as maiores concentrações das aminas

terciárias melhoram as propriedades das resinas independente do sistema de iniciação. A sorção foi semelhante em todos os grupos testados e a solubilidade foi maior quando a concentração de fotoiniciador era maior que a amina. A alteração de coloração aumentou até o sétimo dia e após esse período estabilizou ou diminuiu a alteração, sendo que quanto maior a concentração da amina maior a mudança de coloração. Os autores concluíram que o PPD não apresentou bons resultados e a associação do PPD/CQ apresentou resultados semelhantes aos da CQ. A amina terciária melhorou as propriedades dos materiais, porém diminuiu a estabilidade de cor das resinas.

Schneider et al. (2009a) também estudando o efeito de fotoiniciador PPD comparado a CQ e a associação de ambos, compararam valor máximo de polimerização, GC, desenvolvimento de tensão de polimerização e densidade de ligações cruzadas. As resinas experimentais eram constituídas de BisGMA e TEGDMA 50/50% da massa, os fotoiniciadores utilizados foram CQ e PPD, coiniciador foi a amina EDMAB e como agente inibidor BHT (0,05% em massa). As variações de foiniciador e co-iniciador foram de 1:2. As partículas de carga utilizadas foram estrôncio de vidro total de 80% em massa. As resinas foram fotopolimerizadas com luz halógena e para calcular a taxa de polimerização foi utilizado a calorimetria de escaneamento diferencial, a tensão foi mensurada a partir da força que a contração fazia sobre a célula de carga, o GC foi obtido pela espectroscopia de infravermelho (FTIR) 10min após fotopolimerização, a densidade das ligações cruzadas foram calculadas através da imersão das amostras em etanol, medindo os valores da dureza antes e após. Como resultado os autores verificaram que a CQ isolada ou associada com PPD apresentou o maior GC, na taxa de polimerização a CQ apresentou o maior valor seguida pela associação com o PPD. A densidade das ligações cruzadas foi maior para a CQ. A tensão de polimerização foi semelhante para todas resinas experimentais. Foi possível concluir que a associação do PPD/CQ obteve menor taxa e tensão de polimerização sem diminuir o GC e a densidade das ligações cruzadas.

Shin & Rawls (2009) estudaram o fotoiniciador p-octiloxi-fenil-fenil iodónio hexafluoroantimonato (OPPI) e a combinação com o sistema CQ/amina. Os autores testaram o grau e a taxa de conversão, coloração inicial e estabilidade de cor de resinas experimentais. Essa resina foi preparada misturando 37.5% de BisGMA. 37,5% BisEMA e 25% em massa de TEGDMA. As concentrações dos fotoiniciadores e co-iniciador variaram em 1% e 3% em massa para cada uma das seguintes configurações: somente CQ; CQ/OPPI proporção de 1:2; CQ/DMAEMA proporção 1:2 e por último CQ/OPPI/DMAEMA em iguais proporções. Para o GC o FTIR foi utilizado antes da polimerização com luz halógena, e após cada etapa de polimerização: 5s, 20s, 40s, 60s e 300s. A estabilidade de cor foi avaliada com colorímetro pelo método CIELab após incorporação de 78% em massa de partículas de carga com vidro de bário, foram eliminados os grupos da CQ utilizada sem amina e o grupo 1% do OPPI/CQ porque não obtiveram boa polimerização abaixo de 80s. As amostras de 10mm de diâmetro e 1,5mm espessura foram avaliadas nos períodos de uma, duas e quatro semanas, armazenadas em local seco ou em soro fisiológico, a temperatura ambiente ou a 60°C. Os resultados demonstraram que a CQ sem amina apresentou baixo GC, em geral as resinas com sistema fotoiniciador a 3% apresentaram maior GC e mais rápida conversão, sendo o melhor resultado para associação CQ/OPPI/DMAEMA. Para estabilidade de cor, em geral a temperatura de 60°C e seco apresentaram maior alteração de coloração guando comparados a temperatura ambiente e armazenadas em soro fisiológico. A CQ apresentou maior alteração de coloração em comparação aos demais grupos. Os autores concluíram que o OPPI pode ser usado para substituir a amina terciária e associado a CQ, melhorando suas características de polimerização e estabilidade de cor. E pode ser associado a canforquinona e a amina terciária reduzindo a concentração de ambos, melhorando o GC e a coloração.

Brandt et al. (2010) fizeram uma pesquisa para analisar o GC (GC) de resinas experimentais contendo diferentes fotoiniciadores e diferentes fontes de luz. O compósito foi preparado misturando 29% de BisGMA, 32,5% de UDMA, 32,5 de BisEMA e 6% em massa de TEGDMA. Os fotoiniciadores foram PPD e CQ, coiniciador DMAEMA. As partículas de carga silanizadas foram 65% em massa (80%) vidro de bário-aluminio silicato e 20% sílica). As variações dos sistemas de polimerização foram: CQ (0,4% em massa) + DMAEMA (0,8%); PPD (0,4%) + DMAEMA (0,8%) e CQ (0,2%) + PPD (0,2%) + DMAEMA (0,8%). As fontes de luz utilizadas para a fotoativação dos compósitos foram luz halógena (QTH) (XL 2500 -3M/ESPE) e duas fontes de diodo emissor de luz - LED (UltraBlue IS - DMC e UltraLume LED 5 - Ultradent). A análise do GC foi realizada através de espectroscopia de infravermelho (FTIR). A análise do espectro de absorção dos fotoiniciadores demonstrou que a CQ possui absorção concentrada na região azul do espectro da luz visível em 470nm, enquanto que o PPD inicia na região UV-Vis em 398nm com término na região visível. Quando os compósitos foram fotoativados pelas fontes de luz LED, não existiu diferença nos valores de GC, independentemente do fotoiniciador usado. Porém, guando a fonte de luz QTH foi utilizada, o compósito contendo PPD mostrou valores de GC estatisticamente menores que os contendo somente CQ. O fotoiniciador PPD mostrou potencial para a iniciação da reação de polimerização de resinas compostas. Um importante fator a ser considerado é a correlação entre o espectro de absorção do fotoiniciador e o espectro de emissão da fonte de luz.

Leprince et al. (2010) estudaram diversos parâmetros de irradiação como tempo de cura, irradiação e exposição radiante, de maneira contínua ou pulso atrasado. A resina composta foi feita com a mistura de BisGMA e TEGDMA 50/50% em massa, o sistema fotoiniciador foi canforquinona a 0,5% em massa e o co-iniciador éster etílico do ácido dimetil aminobenzóico (DABE) a 0,5% em massa. As amostras foram posicionadas em molde retangular (7 x 1 x 1 mm), sobrepostas por uma tira de poliéster e fotopolimerizada por luz halógena (Optilux 501, Demetron/Kerr Co., Orange, CA, USA) nos seguintes parâmetros: 80s a 150mW/cm²; 40s a 300mW/cm²; 1s (espera 1min) + 39s a 300mW/cm²; 1s (espera 2min) + 39s a 300mW/cm²; 1s (espera 3min) + 39s a 300mW/cm²; 20s a 600mW/cm²; 1s (espera 1min) + 19s a 600mW/cm²; 1s (espera 2min) + 19s a 600mW/cm²; 1s (espera 3min) + 19s a 600mW/cm²; 40s a 150mW/cm²; 20s a 300mW/cm²; 1s (espera 1min) + 19s a 300mW/cm²; 1s (espera 2min) + 19s a 300mW/cm²; 1s (espera 3min) + 19s a 300mW/cm²; 10s a 600mW/cm²; 1s (espera 1min) + 9s a 600mW/cm²; 1s (espera 2min) + 9s a 600mW/cm² e 1s (espera 3min) + 9s a 600mW/cm². As amostras (n=3) foram analisadas por espectroscopia de ressonância paramagnética (EPR) com 5min e 24h após polimerização. Analisando os resultados os autores concluíram que o número de radicais livres retidos nas resinas compostas foi maior nos maiores tempos e menores irradiações, em exposições radiantes semelhantes. Comparando o modo contínuo e de pulso atrasado não houve diferença estatisticamente significante.

Park et al. (2010) pesquisaram a influência da adição de um sal iodônio aos sistemas de fotopolimerização com fotoiniciador e co-iniciador. As amostras foram constituídas de BisGMA (55% em massa) e hidroxi-etil-metacrilato (HEMA a 45% em massa). Quatro formulações foram feitas para sistema de fotoiniciação: CQ + DMAEMA (co-iniciador hidrofóbico); CQ + EDMAB (co-iniciador hidrofílico); CQ +

DMAEMA + difenil iodónio hexafluorofosfato (DPIHP) e CQ + EDMAB + DPIHP. Diferentes concentrações de água (0,8 e 16% em peso) foram utilizadas nos adesivos para simular as condições da boca. Foi avaliado a viscosidade, o GC, tempo de cura e as propriedades viscoelásticas do adesivo resinoso. Os resultados demonstraram que o aumento da concentração de água diminuiu a viscosidade. O GC foi menor para CQ/DMAEMA e os valores diminuíram muito com aumento da concentração de água. O maior GC e módulo de elasticidade ocorreu na associação CQ/EDMAB/DPIHP. Os autores concluíram que a inclusão do sal iodônio aumentou significativamente o GC para os dois sistemas de fotoiniciação e as propriedades viscoelásticas desses materiais.

Porto et al. (2010) estudaram a influência de duas unidades de luz para polimerização (LED e luz halógena) sobre o GC de três resinas compostas, sendo uma com sistema fotoiniciador alternativo. Foram preparados sessenta corpos de prova das resinas com 7mm de diâmetro e 2mm de espessura, fotopolimerizada por 40s na parte superior de acordo com os grupos e tipo de unidade de luz. As resinas utilizadas foram Filtek Supreme (3M/ESPE), Filtek Z250 (3M/ESPE) e Tetric Ceram Bleach (Ivoclair/Vivadent - fotoiniciador Lucirin TPO + CQ). Para avaliar o GC foi utilizado a espectroscopia Raman por transformada de Fourier (FT-Raman) na porção fotopolimerizadas superior e inferior das amostras das resinas não е fotopolimerizadas. Analisando os resultados os autores verificaram que o LED e luz halógena produziram valores adeguados de GC, a porção superior apresentou maior GC compara a porção inferior. A resina Tetric Ceram apresentou GC maior em relação a Filtek Supreme independente da fonte de luz, e estatisticamente a diferença não foi significativa em relação a Filtek Z250.

Ferracane (2011) fez uma revisão da literatura com o objetivo de avaliar o estado das resinas compostas odontológicas na época. O autor fez uma introdução sobre o processo de evolução das resinas compostas desde sua criação e suas principais utilizações na odontologia. Descreveu os tipos de monômeros utilizados como BisGMA, TEGDMA e UDMA entre outros, informou sobre os fotoiniciadores alternativos como Lucirin TPO (MAPO), PPD e BAPO ou fotoiniciadores adicionais para melhorar as características do sistema formado pela CQ/amina terciária e diminuir sua coloração amarelada. Alterações nas formulações das partículas de carga ou outras alternativas, como as nanopartículas, em concentrações diferentes para melhorar principalmente as características mecânicas. Algumas considerações clínicas importantes entre as diversas técnicas existentes na literatura, seria encontrar uma que reduza a tensão e a contração de polimerização que afetam a integridade marginal das restaurações. Como conclusão o autor informa que não há material ideal disponível no mercado, porém, os materiais existentes são de alta qualidade a atendem à demanda. Mas não deixa de salientar a expectativa de desenvolvimento de resinas compostas com maiores resistências mecânicas, menor contração de polimerização e a tensão associada, adesão a estrutura dentária sem necessidade de preparação especial ou aplicação de adesivos, inclusão de agente antibacteriano e/ou componentes que auxiliem na remineralização.

Gonçalves et al. (2011) investigaram o efeito das partículas de carga em várias proporções e diferentes concentrações de BisGMA/TEGDMA no GC, tensão de polimerização, contração volumétrica, taxa de polimerização, módulo de elasticidade e perda tangencial. Foram feitas vinte formulações diferentes de resinas experimentais contendo BisGMA/TEGDMA nas seguintes proporções: 30/70%; 40/60%; 50/50%; 60/40% e 70/30% em massa respectivamente, as partículas de

carga de bário-alumino silicato nas proporções de guarenta, cinquenta, sessenta, 70% em massa, o sistema fotoiniciador foi a CQ/DMAEMA 2mol%, misturados em misturador mecânico. Para tensão de polimerização foram feitas sete hastes de 3mm de raio e 13mm ou 28mm de comprimento para cada resina experimental, fotopolimerizados por 40s e avaliada por uma máquina de ensaio universal. O GC e a taxa de polimerização foram calculados com espetroscopia de infravermelho, cinco amostras de cada resina (3,5mm raio e 0,8mm profundidade). A contração foi medida através do mercúrio dilatômetro com três amostras para cada resina (2mm raio e 2mm de profundidade). Módulo de elasticidade feito em dez amostras de cada resina (barras de 12mm x 2mm x 1mm) foi obtido por compressão em três pontos a velocidade de 0,5mm/min. A perda tangencial foi determinada por nanoindentação dinâmica em três amostras (2,5mm raio e 1mm de profundidade). Os resultados demonstraram que todas as variáveis apresentaram dependência de concentração inorgânica e conteúdo monomérico. A contração e o GC estão relacionados a tensão de polimerização. A concentração dos monômeros possuem maior influência na tensão de polimerização do que a concentração de partículas. As partículas em maiores concentrações alteraram de maneira positiva o módulo de elasticidade, de maneira negativa a contração e perda tangencial. Os autores concluíram que é possível reduzir a tensão de polimerização modificando a composição dos monômeros, sem alterar a quantidade de carga.

Kameyama et al. (2011) avaliaram se um nitreto de gálio (GaN) baseado em laser diodo violeta (VLM500) poderia ser usado como fonte de luz para polimerização de resinas compostas. Três resinas experimentais sem partículas de carga e com diferentes sistemas de fotoiniciação (CQ, PPD e MAPO) foram utilizadas na seguinte composição: BisGMA (55,8% em massa); TEGDMA (39,2%), DABE (éster etílico do ácido benzóico N, N-dimetil-p-aminobenzóico 1%) e o fotoiniciador (1%). Na fotopolimerização destas resinas experimentais foram utilizados três aparelhos de LEDs diferentes (Curenos, G-Light Prima de duas maneiras e VLM500) tempo de 60s. Amostras de 9mm de diâmetro e 0,6mm de espessura foram fotopolimerizadas para avaliar a força de micro-ruptura à tração (μTS) após imersão em água a 37°C durante 24h. Os resultados demostraram que somente uma das opções de fonte de luz não obteve condições suficientes de polimerização e que o VLM500 apresentou resultados satisfatórios independente do sistema fotoiniciador mantendo as características mecânicas. Desta forma, os autores concluíram que laser diodo violeta pode ser utilizado tanto para a CQ que é o fotoiniciador mais comum, quanto para os sistemas alternativos empregados no estudo.

Leprince et al. (2011) estudaram a influência do fotoiniciador e das partículas de carga na aplicabilidade da lei de reciprocidade de exposição. As resinas experimentais foram confeccionadas com 50/50% em massa de BisGMA/TEGDMA, preparadas com dois tipos de fotoiniciadores CQ/DMAEMA (0,2/0.8% em massa) e Lucirin-TPO (0,042% em massa), com partículas de carga (75% em massa) ou sem partículas de carga. As amostras foram fotopolimerizadas por luz halógena em quatro protocolos: 400mW/cm² - 45s (18J/cm²); 1500mW/cm² - 12s (18J/cm²); 3000mW/cm² - 6s (18J/cm²) e 3000mW/cm² - 3s (6J/cm²). O GC e a taxa de polimerização foram medidos em tempo real com espectroscopia transformada de Fourier (FT-NIR), amostras de 12mm de diâmetro e 1,4mm, sendo três amostras para cada grupo. A temperatura foi avaliada com termopar e a profundidade de cura com penetrômetro. O GC em materiais com Lucirin-TPO foi maior em relação a CQ. O aumento da irradiação melhorou o GC das resinas com Lucirin-TPO independente do tempo de exposição; com a CQ ocorreu o contrário, o maior tempo de exposição apresentou

maior GC independente da irradiação. A profundidade de cura em condições de fotopolimerização iguais foi maior para materiais a base de CQ. A adição de partículas de carga reduziu o GC de todos os grupos, exceto para os grupos da CQ com maior irradiação que apresentaram aumento do GC. Como conclusão foi verificado que o Lucirin-TPO é um potencial fotoiniciador e eficiente para reduzir o tempo de polimerização das resinas compostas.

Flury et al. (2012) avaliaram a profundidade de cura determinada pelo método ISO 4049 comparada ao método utilizado com perfil de microdureza Vickers. Foram utilizadas seis resinas compostas para comparação dos métodos Filtek Supreme (3M/ESPE), Filtek Silorane (3M/ESPE), Surefil (Dentsply), Venus Bulk Fill (Heraeus Kulzer). Quixil (Dentsply) Tetric EvoCeram (Ivoclar Vivadent). е todas fotopolimerizadas com LED (1000 mW/cm²) por 10s ou 20s. A profundidade foi avaliada seguindo o padrão ISO 4049 com molde cilíndrico onde a resina é colocada e fotopolimerizada, a face inferior da resina vai sendo removida com espátula plástica até apresentar resistência, posteriormente mede-se o tamanho restante da resina e divide por dois para encontrar a profundidade de cura. No método de perfil Vickers é feito molde semicircular e da face superior (onde foi polimerizada) para inferior a resina é marcada com uma escala com distâncias definidas: 0,1mm; 0,2mm; 0,5mm; 1,0mm; 1,5mm; 2,5mm; 3,0mm; 3,5mm; 4,0mm; 4,5mm; 5,0mm; 6,0mm; 7,0mm; 8,0mm; 9,0mm; 10,0mm; 11,0mm e 13,0mm, a medida de dureza é feita com carga de 3g por 15s, a profundidade vai ser definida guando o valor da dureza atingir menos que 80% do valor máximo de dureza. Os resultados mostraram que a profundidade ISO 4049 variou entre 1,76 e 6,49m. A profundidade no perfil de dureza Vickers variou entre 0,2 e 4,0mm, esse método apresentou menor valor para todas resinas em comparação ao outro método, exceto para Filtek Silorane. Os autores chegaram à conclusão que esse o método ISO 4049 superestimou a profundidade de cura.

Miletic & Santini (2012b) estudaram diferentes concentrações do Lucirin TPO em resinas com ou sem partículas de carga, em relação ao GC das resinas experimentais. Os monômeros utilizados foram o BisGMA e TEGDMA (50/50% em massa), o fotoiniciador foi o Lucirin TPO variando as concentrações de 0,05 - 4,97% em massa, as partículas de carga eram óxido de bário, trifluoreto itérbio e outros óxidos nas concentrações de 75% em massa. As amostras feitas em molde plástico de 5mm de diâmetro e 2mm de espessura, fotopolimerizadas pelo LED Bluephase G2 por 20s. A espectroscopia Raman foi utilizada para calcular o GC. Os resultados apresentaram GC menor em torno de dez a 20% nas resinas com partículas carga em relação as resinas sem partículas de carga. Resinas sem partículas não apresentaram diferencas estatísticas no GC nas concentracões do fotoiniciador acima de 1.08% em massa, nas resinas com partículas de carga esse valor foi acima de 1,5%. A face superior apresentou GC maior que a face inferior das amostras. Os autores chegaram à conclusão de que o Lucirin TPO apresentou alta reatividade utilizando o LED polywave, o aumento da concentração do fotoiniciador melhora o GC até um valor limite e partículas de carga diminuíram o GC das resinas.

Miletic & Santini (2012a) estudaram o GC de resinas experimentais contendo diferentes sistemas fotoiniciadores após 48h da polimerização com LED *monowave* (Bluephase) ou *polywave* (Bluephase G2). As resinas experimentais eram formuladas com BisGMA/TEGDMA (49,5%/49,5% em massa) para todos grupos e os fotoiniciadores eram divididos da seguinte forma: grupo 1 - CQ/ EDMAB (0,2/0,8% em massa); grupo 2 - Lucirin TPO (1% em massa) e grupo 3 – CQ/EDMAB/Lucirin TPO (0,1/0,4/0,5% em massa). As amostras possuíam 5mm de diâmetro e 2mm de

espessura, num total de dez unidades por grupo, sendo separadas cinco para cada unidade de luz e fotopolimerizadas por 20s. A espectroscopia Raman foi utilizada para verificar o GC com 5min, 1h, 3h, 6h, 24h e 48h pós cura. Os resultados demostraram que o LED *polywave* aumentou o GC em relação ao *monowave* em todos os grupos, a menor diferença ocorreu no grupo 1. Os valores do GC mantiveram-se em todos os períodos de avaliação. O LED *polywave* produziu maior GC principalmente nas resinas com Lucirin TPO. Como conclusão os autores relatam que o LED *polywave* foi efetivo tanto para Lucirin TPO como para CQ. O Lucirin TPO como único fotoiniciador apresentou as maiores médias de GC comparado aos demais sistemas de fotoiniciação.

Schneider et al. (2012) pesquisaram a relação entre o espectro de absorção do fotoiniciador e o espectro de luz emitido pelo aparelho de luz halógena, avaliando a cinética da polimerização e a profundidade de cura de resinas experimentais com diferentes fotoiniciadores. Os monômeros utilizados sistemas foram BisGMA/TEGDMA (50/50% em massa), os agentes fotoiniciadores foram a CQ e Lucirin-TPO, como co-iniciador foi utilizado o EDMAB, para inibir a polimerização espontânea foi utilizado o BHT (0,05% em massa) e partículas de carga compostas por vidro de estrôncio e sílica coloidal (80% em massa na proporção de 15:1). Todos componentes foram misturados durante 1 min em um mixer mecânico para garantir homogeneidade nas resinas. As concentrações do sistema de fotoiniciação foram: grupo 1 - CQ/EDMAB (0,6/1,2 mol%); grupo 2 - Lucirin TPO/EDMAB (0,6/1,2 mol%) e grupo 3 - Lucirin TPO (0,6 mol%). Para avaliação do espectro de luz e absorção utilizou-se espectrofotômetro. A caracterização da cinética de polimerização foi avaliada com calorimetria diferencial de varredura (DSC) em três amostras, a profundidade de cura foi feita com método ISO 4049 em cinco amostras (4mm de
diâmetro e 10mm de espessura). Ao analisar os resultados verificaram que o pico de absorção da CQ foi de 468nm e Lucirin TPO 380nm, sendo a maior densidade de absorção para CQ 364mW/cm⁻¹, enquanto o lucirin TPO foi 223mW/cm⁻¹. A cinética de polimerização do Lucirin TPO mostrou maior GC e foi mais rápida em relação a CQ, porém, a profundidade de cura foi maior para CQ. Como conclusão os autores consideram o Lucirin TPO uma alternativa para melhorar a eficiência de cura e o potencial estético, sem desconsiderar a menor profundidade de cura.

Stansbury (2012) fez uma revisão da literatura para descrever a dependência da formação das cadeias poliméricas, na estrutura dos monômeros utilizados e nas condições de polimerização empregadas. Segundo o autor, a polimerização pode ser totalmente manipulada combinando qual fotoiniciador utilizar, a concentração deste fotoiniciador, a irradiação e o comprimento de onda da unidade de luz. A evolução dos fotoiniciadores poderia melhorar muito a formação das cadeias poliméricas e melhorar as propriedades da resina composta, pois o sistema com CQ que é o mais utilizado apresenta algumas desvantagens. O MAPO e o BAPO seriam algumas alternativas de fotoiniciadores, e não necessitam de co-iniciador. O autor destaca a viscosidade dos monômeros, onde o BisGMA principal componente das resinas compostas possui alta viscosidade e precisa ser misturado com outros monômeros de menor viscosidade como UDMA, TEGDMA e BisEMA, diminuindo a viscosidade e aumentando o GC. Diversos mecanismos de avaliação da polimerização podem ser utilizados como a contração de polimerização, a tensão, a cinética da reação, GC e temperatura. Testes para avaliação das propriedades físicas e mecânicas das resinas podem ser empregados para comparar com os demais testes e correlacionar. Com esta revisão chegou-se à conclusão que a melhor compreensão do processo de formação das cadeias poliméricas, das formulações dos monômeros e do sistema de fotopolimerização é possível alcançar resinas odontológicas com excelentes resultados clínicos.

Albuquerque et al. (2013) estudaram estabilidade de cor, GC, sorção e solubilidade a água, de materiais formulados com sistemas fotoiniciadores a base de óxidos fosfina como alternativa para substituir a canforquinona/amina terciária. As resinas experimentais foram preparadas com BisGMA/TEGDMA nas proporções de 60/40% em massa, partículas de carga silanizadas num total de 60% em massa eram compostas de bário alumínio silicato (2/0,7µm com 20/20%) e dióxido de silício (14nm com 60%), as formulações dos fotoiniciadores foram: CQ (1mol%) + amina EDMAB (1mol%); Lucirin TPO (1mol%); Lucirin TPO (1mol%) + amina EDMAB (1mol%); BAPO (1mol%) e BAPO (1mol%) + amina EDMAB (1mol%). O GC foi avaliado num total de cinco amostras de cada resina, por espectroscopia de infravermelho médio com 24 escaneamentos antes e 10min após a polimerização (40s). Para sorção e solubilidade foram confeccionadas amostras (n=6) de 8,66mm de diâmetro e 0,6mm de espessura total, utilizando o método ISO 4049. O espectrofotômetro foi usado para verificar a alteração de coloração em amostras (n=5) de 8,7mm de diâmetro e 1mm espessura, os parâmetros do sistema CIELab foram utilizados para calcular a alteração de cor com leituras após a polimerização, 90min, 24h de armazenamento a temperatura ambiente em local seco, posteriormente armazenado em água destilada na mesma condição de temperatura durante um mês para conferir a mudança de cor. Analisando os resultados os autores chegaram à conclusão que o GC foi similar para todos os grupos testados, assim como a sorção e solubilidade em água. Na estabilidade de cor o único sistema que conseguiu valores aceitáveis menor que 3,3 foi o Lucirin TPO.

Boaro et al. (2013) determinaram a contração volumétrica, GC, sorção, solubilidade, módulo de elasticidade e força de flexão de oito resinas compostas: Point

4; Filtek Z250; Filtek Supreme; Aelite LS posterior; ELS; N'Durance; Filtek LS e Heliomolar. Sendo as guatro últimas consideradas de baixa contração pelos respectivos fabricantes. Todas resinas foram fotopolimerizadas por luz halógena. A contração volumétrica foi avaliada por dilatômetro de mercúrio monitorando as amostras (n=3) durante 60min após fotopolimerização. O GC foi determinado pela espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) em amostras (n=3) de 7mm de diâmetro e 0.8mm de espessura, o espectro foi feito com dois escaneamentos antes. 10min, e 72h após fotopolimerização com resolução de 6cm⁻¹. O módulo de elasticidade e a resistência à flexão foram obtidos em uma máguina de ensaio universal utilizando amostras de 10mm x 2mm x 1mm, metade das amostras (n=10) foram armazenadas em local seco durante 24h a 37°C e a outra metade armazenada em solução de 75% etanol/água a 37°C durante quatro meses. A sorção e solubilidade em água foram avaliados em amostras (n=5) de 15mm de diâmetro e 1mm espessura. pesadas após 28 dias a 37°C em dessecador a vácuo, depois de 28 dias armazenados em água destilada a 37°C e noventa dias no dessecador a vácuo. Nos resultados observou-se que a contração volumétrica ficou entre 1,5% (Filtek LS) e 3,4% (Point 4), o GC ficou entre 39% (Filtek LS) e 83% (Point 4), o módulo de elasticidade reduziu muito após envelhecimento entre 26% (ELS) e 75% (Heliomolar), a resistência flexural também reduziu drasticamente entre 25% (ELS) e 86% (Filtex LS), o menor valor de sorção foi da Aelite LS Posterior (8,2µg/mm³) o maior foi Filtek Supreme (38,2µg/mm³), para solubilidade o maior e menor valor foi para Aelite LS Posterior e Point 4 respectivamente (5,7µg/mm³ e 1,5µg/mm³). Os autores concluíram que somente a Filtek LS apresentou baixo valor de contração volumétrica em comparação as demais resinas compostas e que o etanol degradou de maneira significativa todos materiais testados.

Jandt & Mills (2013) fizeram uma revisão da literatura para descrever a história do LED e das unidades de luz para fotopolimerização dos materiais. Descrevem o mecanismo de funcionamento das fontes de luz, quais os tipos de fonte e justificaram a grande utilização dos LEDs, por causa da alta eficiência de cura, longa vida, baixo consumo de energia e a forma compacto do dispositivo. Porém, o desenvolvimento de fotoiniciadores alternativos com comprimento de onda na faixa de luz UV-Vis fez necessário a criação dos LEDs chamados de *polywave* (terceira geração) que atingem duas regiões do espectro de luz. A grande potência de irradiação dessas fontes de luz promove maior profundidade de cura e melhoram a polimerização, entretanto, não é somente a energia de irradiação que é importante, há de salientar que a reação exotérmica deve ser monitorada para evitar danos a polpa. Compreendendo os princípios físicos e a necessidade da utilização das fontes de luz, o desenvolvimento dos aparelhos de LED será cada vez mais valorizado.

Kim et al. (2013) fizeram um estudo para avaliar o GC, o efeito da temperatura (4º, 37º e 60°C) na estabilidade de cor, solubilidade e sorção a água das seguintes resinas compostas: Point 4; Filtek Z350; Aelite LS Posterior; Tetric EvoCeram e Vit-Lescence. Para fotopolimerização foram utilizados unidade de luz halógena, LED *monowave* e outro *polywave*. O GC foi mensurado em amostras (n=5) de 7mm de diâmetro e 3mm de espessura, fotopolimerizado por 40s com FTIR. A sorção e solubilidade testada em amostras (n=7) de 15mm de diâmetro e 1mm de espessura seguindo orientações ISO 4049. A estabilidade de cor foi medida com espectrofotômetro sistema CIELab em amostras (n=7) de 7mm de diâmetro e 1mm de espessura, armazenados durante 14 dias nas respectivas soluções a diferença de cor calculada em Δ E (diferença de coloração). Os resultados não apresentaram diferença estatística para o GC entre as unidades de luz na superfície superior, porém, na

superfície inferior a resina Aelite LS Posterior apresentou menor GC. A unidade de luz não teve efeito significativo para sorção, mas a temperatura aumentou a sorção e a solubilidade apresentou inconsistência para variação de temperatura e unidade de luz. A alteração de coloração também não apresentou consistência em relação a temperatura e unidade de luz. Os autores chegaram à conclusão que em relação a temperatura o aumento da sorção não necessariamente aumenta a solubilidade, e a alteração de coloração foi mais significativa para resinas com CQ.

Leprince et al. (2013) fizeram uma revisão da literatura para descrever os principais fatores que afetam a eficiência da fotopolimerização. Os autores caracterizaram a reação de polimerização dos metacrilatos e como principais desvantagens classificaram a contração de polimerização e biocompatibilidade. Os principais métodos para avaliação da eficiência de polimerização são: GC; grau de reticulação; propriedades mecânicas; contração e tensão de contração; profundidade de cura; radicais livres retidos e biocompatibilidade. Os fatores que afetam a polimerização e precisam ser cada vez mais estudados são intrínsecos como sistema fotoinciador, viscosidade, monômeros, partículas de carga e propriedades óticas. Os fatores extrínsecos que também influenciam na fotopolimerização são as unidades de luz, espectro de emissão dessas unidades, irradiação, tempo de irradiação, exposição radiante, temperatura e posicionamento do guia de luz. Como conclusão os autores consideram que as condições de fotopolimerização apresentam maior impacto nas propriedades físicas, mecânicas e biológicas das resinas compostas. A qualidade da mesma depende da condição de cura.

Porto et al. (2013) compararam o GC, sorção, solubilidade e microdureza de duas resinas de metacrilato (Filtek Z250 e Filtek Z350XT) com uma resina a base de silorano (Filtek P90). Cada amostra foi irradiada seguindo as orientações do

fabricante, sendo Z250 e Z350 por 20s e P90 40s usando LED. Para avaliação do GC foi utilizado espetroscopia (NIR) com amostras (n=5) de 7mm de diâmetro e 0,8mm de espessura resolução de 6cm⁻¹ antes, imediatamente e 24h após a fotopolimerização. A sorção e solubilidade foram realizadas com dez unidades de cada resina (2mm espessura e 5mm de diâmetro) com um dia, uma semana e 12 semanas de períodos de imersão. A microdureza Knoop foi estudada em amostras (n=20) de 5mm de diâmetro e 2mm de espessura, e determinado os valores após 24h de armazenamento em local seco sem contato com luz, divididas em dois grupos (n=10) um grupo ficou como referência e outro grupo foi submetido a ciclagem térmica em água destilada. A indentação foi feita com carga de 50g por 10s. Os resultados demostraram que o GC da P90 foi menor que as demais resinas, os maiores valores de sorção e solubilidade foram para Z250 e os menores para P90, sendo que as médias foram aumentando para todas as resinas com o passar do tempo. Para microdureza Knoop a P90 apresentou menor valor que as demais resinas que foram estatisticamente semelhantes, e após a ciclagem térmica a dureza de todos compósitos reduziu significativamente. Os autores concluíram que a resina a base de silorano apresentou menor GC e microdureza, porém, apresentou melhores valores de sorção e solubilidade.

Silami et al. (2013) avaliaram a estabilidade de cor (Δ E) de compósitos experimentais submetidos a envelhecimento artificial contendo diferentes fotoiniciadores. Foram confeccionadas três resinas experimentais formuladas com BisGMA (30% em massa), UDMA (29% em massa), BisEMA (29% em massa), TEGDMA (8% em massa), DMAEMA (0,8% em massa), as partículas inorgânicas usadas foram BaAISi (0,05 µm a 80% em massa) e sílica coloidal (0,04µm em massa). Os grupos eram divididos de acordo com os fotoiniciadores da seguinte forma: CQ

(0,4%); PPD (0,4%) e CQ + PPD (0,2/0,2%). As amostras (n=10) eram de 8mm de diâmetro e 2mm de espessura, fotopolimerizadas por 40s com luz halógena. O espectrofotômetro foi utilizado para avaliação de cor após 24h de armazenamento em local escuro a 37°C utilizando o sistema CIELab, para envelhecimento foi utilizado 4h de exposição a UV-B (Irradiação ultravioleta) a 50°C e 4h em água a 50°C, até atingir 300h. Todas as resinas apresentaram resultados acima do aceitável clinicamente ($\Delta E \ge 3,3$) e não houve diferença estatística entre os materiais testados. Desta forma os autores concluíram que o fotoiniciador alternativo não alterou a estabilidade de cor como se esperava.

Goracci et al. (2014) estudaram a profundidade de cura, GC e resistência à flexão das resinas SonicFill (kerr), Surefil SDR (Dentsply), everX Posterior (GC), Kalore (GC) e Filtek Silorane (3M/ESPE). A profundidade de cura foi calculada em amostras (n=10, 12mm de espessura e 5mm de diâmetro) fotopolimerizadas por 20s com aparelho de LED, após a cura foram colocadas em cápsula cilíndrica contendo acetona 99,9% e levadas para vibração durante 15s, após serem removidas e secas as amostras foram medidas e sua espessura dividida por dois para encontrar a profundidade de cura. O GC foi realizado com espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier com reflexão total atenuada (FTIR-ATR), amostras (n=5) de 4mm de diâmetro por 4mm de espessura, variação do espectro de quatro mil e 500cm⁻¹ em resolução de 6cm⁻¹. A resistência à flexão foi avaliada com amostras (n=10) com 25mm x 2,1mm x 2,1mm, armazenadas em água destilada a 37°C, utilizando três pontos de referência e velocidade de 0,75mm/min em máquina de ensaio universal. Os resultados demonstraram que a SureFil SDR e everX Posterior apresentaram maior profundidade de cura (5,35 e 5,29mm respectivamente), enquanto a Filtek Silorane e Kalore apresentaram os menores valores (2,23 e 3,32mm

respectivamente). O GC apresentou resultados superiores para SureFil SDR, Filtek Silorane e SonicFill (próximo a 70%) e inferiores para everX Posterior e Kalore (próximo a 53%). A força de flexão foi maior para everX Posterior e SonicFill e inferiores para SureFil SDR, Kalore e Filtek Silorane. Todas as resinas apresentaram valores maiores que o recomendado pela ISO 4049/2009 para resistência à flexão.

Meereis et al. (2014) pesquisaram a performance do fotoiniciador alternativo bisfenil (2,4,6-trimetilbenzoil) - oxido fosfínico (BAPO) em relação a cinética de polimerização, resistência à flexão e módulo de elasticidade. Os monômeros utilizados foram BisGMA/TEGDMA (50/50% em massa), fotopolimerizados por luz halógena durante 60s, a primeira parte do estudo dirigiu-se para descobrir a melhor concentração do BAPO, então foi feita resinas com diferentes concentrações do mesmo: 0,125; 0,25; 0,50; um; dois e 4mol%, a melhor performance ocorreu em relação a cinética de polimerização com 1 mol %. A segunda parte do estudo foram feitas dez combinações possíveis de fotoiniciadores e co-iniciadores: BAPO 1%; CQ 1%; BAPO 1% + EDAB 2% (benzoato de etil dimetilamino); BAPO 1% + DPIHFP 1% (hexafluorofosfato de difenil iodónio); CQ 1% + EDAB 2%; CQ 1% + BAPO 1% + EDAB 2%; CQ 1% + BAPO 1% + DPIHFP 1%; BAPO 1% + EDAB 2% + DPIHFP 1% e BAPO 1% + CQ 1% + EDAB 2% + DPIHFP 1%. A cinética de polimerização foi avaliação com utilização do FTIR com resolução de 8cm⁻¹. O teste de flexão foi realização com três pontos, as amostras (n=10) com 10mm x 2mm x 2mm de cada grupo, fotopolimerizadas por 20s cada lado e armazenadas em água destilada por 24h, posteriormente submetidas a carga com velocidade de 0,5mm/min. Os resultados mostraram que o BAPO utilizado de maneira isolada apresentou maior GC, módulo de elasticidade e resistência à flexão que a CQ e a CQ + EDAB. O BAPO apresentou maior forca de flexão entre todas os grupos testados. O maior GC foi para associação BAPO + EDAB + DPIHFP. Os autores chegaram à conclusão de que o BAPO é uma alternativa com grande potencial para fotopolimerização dos materiais odontológicos.

Palin et al. (2014) estudaram as propriedades mecânicas, a tensão de polimerização, a deflexão de cúspide e a integridade marginal de resinas compostas experimentais com diferentes fotoiniciadores. A formulação das resinas foi de 50/50% em massa de BisGMA/TEGDMA, os fotoiniciadores foram CQ e co-iniciador DMAEMA (0.2/0.8% em massa, respectivamente) ou óxido mono acil fosfínico (MAPO) a 0.42% em massa, as partículas de carga eram silicato de bário 60% em massa (55% de 1µm e 5% de 0,05µm), fotopolimerizadas com luz halógena com exposição radiante (18J.cm⁻²) constante para todos protocolos (400mW.cm⁻² durante 45s, a 1500mW cm⁻² durante 12s e 3000mW cm⁻² durante 6s). O GC e a taxa de polimerização foram calculadas com espectroscopia NIR, amostras cilíndricas (n=3) de 12mm x 1mm. A resistência à flexão e módulo de elasticidade feita em amostras de 12,5mm x 1mm x 1mm usando uma máquina de ensaio universal na velocidade de 0,75mm/min. A contração de polimerização foi avaliada ao longo da seguência de cura da resina pela tensão gerada pela mesma durante a contração, causando um micro deslocamento, levando a tensão na célula de carga do dispositivo utilizado. A deflexão de cúspide e microinfiltração foram avaliadas em cavidades padronizadas feitas em 32 pré-molares maxilares restaurados. Os resultados demonstraram que o MAPO apresentou maior GC em relação a CQ. A maior tensão de contração do MAPO não foi transmitida para deflexão de cúspide que foi menor que da CQ. Porém, a tensão de polimerização só foi maior quando exposto a maior irradiação, nas menores irradiações a tensão foi menor que da CQ. A microinfiltração foi maior na CQ somente na maior irradiação. A resistência à flexão foi maior para MAPO na maior irradiação, nos demais foi estatisticamente semelhante, no módulo de elasticidade a CQ foi inferior em todos protocolos. Os autores chegaram à conclusão que o MAPO exibiu melhores propriedades mecânicas e físicas em relação a CQ. Exibindo maior GC, taxa de polimerização e resistência à flexão, sem necessariamente aumentar a deflexão de cúspide. Desta forma fotoiniciadores alternativos com cura rápida podem melhorar a qualidade das resinas compostas.

Randolph et al. (2014) estudaram dois tipos de fotoiniciadores com protocolos de cura diferentes para verificar o GC, a eluição de monômeros e a concentração de radicais livres. As resinas experimentais foram preparadas com BisGMA/TEGDMA (70/30% em massa), os fotoiniciadores foram a CQ e DMAEMA (0,2/0.8% em massa) ou Lucirin TPO (0,42% em massa), as partículas de carga eram compostas por silicato de bário e sílica coloidal (65/10% em massa, respectivamente). Os protocolos de cura estabelecidos para CQ + DMAEMA foram de 40s e 20s com irradiação de 100mw/cm², para o lucirin TPO as variações foram: 2000mw/cm² por 9s, 3s, 1s e 0,5s, 1000mw/cm² por 40s, 20s, 9s, 3s, 1s e 0,5s e por último 500mw/cm² por 9s, 3s, 1s e 0,5s. O GC foi calculado com espectroscopia Raman (FT-Raman) para três amostras de cada resina, avaliando face superior e inferior. Os radicais livres foram verificados com espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica. A eluição dos monômeros foi estudada através de peso das amostras e imersão em intervalos diferentes da solução com 75%/25% etanol e água respectivamente. Os resultados demonstraram que não houve diferença entre os tempos de cura para CQ. As resinas a base de Lucirin TPO apresentaram maior GC com média de 59% e para resinas a base de CQ 51%. A concentração e propagação dos radicais foi de três a quatro vezes maior que a CQ, exceto com alguns protocolos de menor irradiação e tempo. Foi possível com os resultados concluir que o Lucirin TPO aumentou a conversão dos monômeros, reduzindo a eluição dos mesmos em comparação a CQ. Usando a unidade de luz com espectro de absorção compatível com o do fotoinciador utilizado pode-se chegar a materiais com capacidades superiores e tempo de cura extremamente curto.

De Oliveira et al. (2015) avaliaram o efeito de diferentes fotoiniciadores e agentes redutores na eficiência de cura e estabilidade de cor das resinas compostas, utilizando LEDs com diferente comprimento de onda. As resinas compostas foram formuladas com BisGMA/BisEMA/TEGDMA/UDMA (10,15/11.375/11.375/2.1% em massa respectivamente), partículas de carga sílica coloidal (13% em massa - 0.05µm) e BaBSiO₂ e um agente inibidor foi adicionado 2,6-bis (1,1-dimetiletil) -4-metilfenol (0,01% em massa). As variações em massa dos sistemas de fotoiniciação foram: CQ + DMAEMA (0,2/0,2%); CQ + EDMAB (0,2/0,2%); CQ + DMPOH (4- (N, Ndimetilamino) álcool fenetil) (0,2/0,2%); Lucirin TPO (0,42%) e BAPO (0,5%). Para fotopolimerização foram utilizados os LEDs Smartlite (Dentsply) e Bluephase G2 (Ivoclar Vivadent). A eficiência de cura foi avaliada com espectroscopia FTIR, em amostras de 6mm de diâmetro por 2mm de espessura, foram realizados 16 escaneamentos com resolução de 1cm⁻¹. A estabilidade de cor foi testada com as coordenadas do sistema CIELab para chegar aos valores ΔE (variação de coloração), após envelhecimento artificial com ciclos de exposição a luz ultravioleta de 4h até total de 300h. O maior GC ocorreu Lucirin TPO e BAPO quando utilizaram o LED polywave, na utilização do monowave apresentaram menor GC. Para o sistema com CQ, a associação com DMAEMA obteve menor valor de GC independente da unidade de luz. O lucirin TPO e BAPO apresentaram no geral, menor estabilidade de cor do que os sistemas formados com CQ, especialmente combinado com DMPOH que obteve o melhor resultado. Como conclusão os autores verificaram que apesar da maior eficiência de cura e coloração menos amarelada inicialmente, o BAPO e Lucirin TPO apresentaram baixa estabilidade de cor em relação a CQ, apesar da escolha da cor ser importante, sua possível alteração deve ser levada em consideração.

Manojlovic et al. (2016) estudaram o GC, profundidade de cura, dureza Vickers, resistência à flexão, módulo de elasticidade e contração volumétrica de um compósito experimental de baixa contração, associado a um fotoiniciador alternativo e compararam com compósito convencional. A composição dos compósitos foi: BisGMA/TEGDMA (70/30% em massa) + CQ (0,2%) + DMAEMA (0,8%); BisGMA/TEGDMA (70/30% em massa) + Lucirin TPO (1%); FIT 85270 (70/30% em massa) + CQ (0,2%) + DMAEMA (0,8%) e FIT 85270 (70/30% em massa) + Lucirin TPO (1%). Dois LEDs foram utilizados um monowave e outro polywave. O GC foi avaliado com utilização da espectroscopia transformada FTIR, 64 escaneamentos variando de 4500-400cm⁻¹, as amostras (n=10) de 2mm de espessura por 5mm de diâmetro fotopolimerizadas cinco com 15s no polywave e 20s no monowave e cinco com 30s e 40s respectivamente. A verificação da dureza Vickers utilizou mesmo padrão do GC para confecção das amostras e posteriormente foram armazenadas em água destilada a 37°C durante 24h, levadas a máquina de ensaio de dureza Vickers com carga de indentação de 300g por 5s. A análise da resistência à flexão e módulo de elasticidade utilizaram amostras (n=10) de 2mm x 2mm x 25mm, após polimerização armazenadas conforme feito anteriormente, para serem medidos os valores calculados com máquina de ensaio universal. Amostras cilíndricas com 6mm de espessura e 5mm de diâmetro, fotopolimerizadas metade por 40s monowave e metade no polywave 30s e medida conforme orientação padrão ISO 4049:2000. A contração volumétrica foi realizada em amostras de 5mm x 2mm utilizando sistema de câmeras, foram levadas a um programa para determinar as diferenças e medidas. Os resultados mostraram que o GC foi maior para o compósito baseado no FIT (45 a 65%) em relação aos baseados no BisGMA (34 a 58%). Na dureza Vickers, resistência à flexão e módulo de elasticidade apresentaram as maiores a média para resinas com BisGMA, o mesmo ocorreu para profundidade de cura, porém o FIT com CQ apresentou resultado semelhante estatisticamente (2,8 a 3,0mm). Contração volumétrica do compósito experimental (0,9 - 5,7%) foi menor do que a do BisGMA (2,2 - 12%). Os autores analisando os resultados consideram o FIT uma alternativa para redução de duas a três vezes a contração em relação ao BisGMA, porém algumas as propriedades mecânicas são inferiores e a profundidade de cura também, algo que poderia ser aprimorado.

3 OBJETIVOS

O propósito neste estudo foi avaliar a influência de diferentes sistemas fotoiniciadores nas propriedades mecânicas de resinas compostas experimentais fotopolimerizadas com LED de terceira geração, por meio dos testes de dureza Knoop, plastificação do polímero, resistência à flexão, módulo de elasticidade e profundidade de cura.

4 MATERIAL E MÉTODO

4.1 Delineamento experimental

	uadro 1: Delinear	nento exc	perimenta
--	-------------------	-----------	-----------

		5 níveis	
Fator de estudo	Agente fotoiniciador	• CQ + DMAEMA (0,2% / 0,8% em peso)	
		• PPD + DMAEMA (0,2% / 0,8% em peso)	
		• MAPO (0,42% em peso)	
		• BAPO (0,50% em peso)	
		• CQ + PPD + DMAEMA (0,1% / 0,1% /	
		0,8% em peso)	
	Corpos de prov	va de resinas experimentais com BISGMA e	
Unidade experimental	TEGDMA (35% na proporção de 50/50%, em peso) +		
	partículas de carga (65% em peso) com BaAlSi (0,7 μ m, 80%)		
	e SiO ₂ (0,04µm, 20%) silanizadas + agente inibidor 2,6-		
	bis(1,1-dimetiletil)-4-metilfenol (0,01% em peso)		
	Dureza Knoo	op (KHN);	
Variávaia da	 Plastificação do polímero (%_{Bed}): 		
resposta	 Resistência à flexão (MPa); 		
•	 Módulo de elasticidade (GPa); 		
	Profundidade de cura (mm).		

4.2 Preparo dos compósitos experimentais

O preparo da matriz orgânica dos compósitos experimentais foi feito com os monômeros (Figura 1) dimetacrilatos bisfenol glicidil dimetacrilato (BisGMA - Sigma-Aldrich Inc, St Louis, MO, EUA) 50% em peso e trietileno glicol dimetacrilato (TEGDMA - Sigma-Aldrich Inc, St Louis, MO, EUA) 50% em peso (Venhoven et al., 1996; Podgorski, 2012; Palin et al., 2014; Wydra et al., 2014). As partículas de carga silanizadas foram correspondentes a 65% em peso (Brandt et al., 2010), sendo a proporção 13% sílica 0,04μm (FGM, Joinville, SC, Brasil) e 52% de BaAlSi 0,7μm (Figura 2) (Esstech Inc., Essington, PA, EUA) (Oliveira et al., 2015).



Figura 1 - Monómeros utilizados nas resinas experimentais



Figura 2 - Partícula de BaAlSi

As concentração das substâncias utilizadas como fotoiniciadores (Figura 3) corresponderam: canforquinona (CQ - Sigma-Aldrich Inc, St Louis, MO, EUA) e coiniciador metacrilato de dimetilaminoetilo (DMAEMA - Sigma-Aldrich Inc, St Louis, MO, EUA) a 0,2% e 0,8% em peso, respectivamente (Leprince et al., 2011; Palin et al., 2014; Randolph et al., 2014); fenil propanolona (PPD - Sigma-Aldrich Inc, St Louis, MO, EUA) e DMAEMA a 0,2% e 0,8% em peso, respectivamente; óxido de monoacilfosfina (MAPO - Sigma-Aldrich Inc, St Louis, MO, EUA) 0,42% em peso (Palin et al., 2014); óxido de bisacilfosfina (BAPO - Sigma-Aldrich Inc, St Louis, MO, EUA) 0,50% em peso (de Oliveira et al., 2015); CQ 0,1%, PPD 0,1% e DMAEMA 0,8% em peso. Foi adicionado 0,01% em peso do agente inibidor 2,6-bis(1,1-dimetiletil)-4-metilfenol (BHT- Sigma-Aldrich Inc, St Louis, MO, EUA) (de Oliveira et al., 2015).







Figura 4 - Centrífuga (esquerda) e balança de precisão (direita)



Figura 5 - Armazenamento das resinas experimentais em recipientes pretos.

4.3 Confecção das amostras e unidade de luz

Em todas as etapas da pesquisa (medições da dureza Knoop, profundidade de cura, resistência à flexão e módulo de elasticidade), cada amostra foi irradiada durante 20s com aparelho de LED (diodo emissor de luz) Bluephase G2 (lvoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein), com intensidade de 900mW/cm². A exposição pelo LED utilizado atinge duas faixas do espectro de luz, na faixa ultravioleta (380-420nm) e na faixa azul (420-490nm) atingindo uma gama total de (380-490nm) (de Oliveira et al., 2015). Os compósitos experimentais foram inseridos em incremento único no interior

das respectivas matrizes, sobre as mesmas colocou-se uma tira de poliéster na porção superior, posicionando uma placa de vidro sobre a mesma que era levemente pressionada, posteriormente era retirada a placa antes da fotoativação.

4.4 Dureza Knoop e plastificação do polímero

A dureza Knoop (DK) foi medida em dez amostras cilíndricas para cada resina experimental, com 2mm de espessura e 4mm de diâmetro (Figura 6) e fotopolimerizadas conforme procedimento descrito anteriormente. Após а polimerização as amostras permaneceram armazenadas em recipiente escuro e seco durante 24h. Passado o período de armazenamento, foram levadas ao indentador para verificação da dureza inicial e posteriormente armazenadas durante 24h a temperatura ambiente em álcool absoluto (Schneider et al., 2008), para posteriormente ser reavaliada a dureza. Assim, a plastificação do polímero foi calculada pela redução da dureza após a imersão em álcool. Todas as amostras foram submetidas ao ensaio de dureza Knoop (Microdurômetro Digital HMV-2T, Shimadzu, Tóquio, Japão). O longo eixo da ponta do indentador foi posicionada perpendicular à superfície da resina experimental. Foram realizadas três indentações na parte central da superfície com espaçamento de 1000µm entre elas, com carga de 50g por 15s. Durante a fase experimental realizou-se leituras do topo e base das resinas para obter o valor da média da dureza de cada corpo de prova.



Figura 6 - Matriz (4x2mm) e amostra da resina

4.5 Profundidade de cura por perfil de dureza

A profundidade de cura por perfil de DK foi realizada em dez amostras de 4mm de espessura e 2,5mm de raio de cada resina experimental em um molde semicircular. A resina experimental foi inserida neste molde e sobre a mesma foi posicionada uma tira de poliéster e uma placa de vidro, que foi levemente pressionada; posteriormente removeu-se a placa de vidro e a resina composta foi fotoativada conforme orientações anteriores. Depois da polimerização, as amostras da resina foram levadas ao microdurômetro para indentação da superfície com carga de 50g por 15s. As distâncias definidas para medição da dureza a partir da porção superficial (contato com o fotopolimerizador) foram: 0,1mm, 0,5mm, 1,0mm, 1,5mm, 2,0mm, 2,5mm, 3,0mm, 3,5mm e 4,0mm. Os valores da DK definiu-se pela média dos valores obtidos das três indentações para cada marcação e a profundidade de cura identificada quando a média da dureza for de 80% da dureza inicial (Moore et al., 2008; Flury et al., 2012).

4.6 Teste de resistência à flexão de três pontos e módulo de elasticidade

Para mensuração da resistência à flexão (RF) dos compósitos experimentais foram preparadas dez amostras em formato de barra para cada resina usando um molde de silicone por adição, medindo 7mm de comprimento, 1mm de altura e 2mm de largura. A fotoativação seguiu-se as orientações descritas anteriormente, posteriormente as amostras eram removidas e armazenadas durante 24h a 37°C. Após esse período, as amostras foram posicionadas (Figura 7) em um dispositivo com dois suportes paralelos separados por uma distância de 5mm e levadas a uma máquina de ensaio universal (Figura 7) (modelo 3382; Instron, Norwood, MA, EUA) com velocidade de 1mm/min, aplicada no centro da amostra com carga contínua até o limite de fratura. A RF foi obtida em megapascal (MPa) com a seguinte equação:

$$Ff = \frac{3Fd}{2la^2}$$

Onde F é a força máxima da carga (N), d é a distância entre os suportes (mm), l é a largura da amostra (mm) e a espessura (mm).

O módulo de elasticidade foi obtido em gigapascal (GPa) com a seguinte equação:

$$Me = \frac{Fd^3}{4la^3D} X \, 10^{-3}$$

Onde *F* é a máxima da carga (N), *d* é a distância entre os suportes (mm), *l* é a largura da amostra (mm), *a* espessura (mm) e *D* é deflexão (mm).



Figura 7 - Amostra posicionada antes da execução do teste de RF (A); Amostra posicionada no momento do teste (B); Maquina de ensaio universal (C)

4.7 Análise estatística

A análise estatística foi realizada com os métodos mais adequados para cada parte da pesquisa, de acordo com as características dos resultados obtidos em cada investigação (Hannigan & Lynch, 2013). Preliminarmente verificou-se a distribuição dos dados de cada grupo em normalidade e homogeneidade, teste de kolmogorov-Smirnov e teste de Levene, respectivamente. Para avaliar diferenças estatisticamente significantes entre as resinas experimentais utilizou-se análise de variância (ANOVA) "one way", seguido do teste de Tukey para comparação. Foi estabelecido em todas análises o nível de significância de 5% (Goracci et al., 2014).

5 RESULTADOS

5.1 Módulo de elasticidade e resistência à flexão

Os valores do módulo de elasticidade e da resistência à flexão das resinas

experimentais podem ser observados na Tabela 1.

Tabela 1 - Média* (desvio padrão) do módulo de elasticidade (GPa) e da resistência à flexão (MPa) de resinas compostas experimentais de acordo com o sistema fotoiniciador usado

Grupo experimenta	Módulo de elasticidade	Resistência à flexão
CQ	3,33 (0,18) c	126,43 (14,75) b
PPD	3,28 (0,12) c	123,39 (9,32) b
CQ + PPD	3,75 (0,15) b	132,48 (15,39) ab
BAPO	3,77 (0,29) b	132,08 (13,57) ab
MAPO	4,36 (0,18) a	148,56 (12,19) a

*Letras distintas indicam diferença estatisticamente significante dentro de cada ensaio mecânico, comparando os grupos experimentais (p≤0,05).

Nesta tabela é possível identificar que a resina experimental contendo MAPO apresentou maior módulo de elasticidade em relação às demais. Os compósitos confeccionados com BAPO e CQ+PPD não apresentarem diferença estatística entre si, porém, suas médias foram maiores em relação as resinas com os fotoiniciadores CQ e PPD. Ainda em relação ao módulo de elasticidade as resinas com CQ e PPD não apresentaram diferença estatisticamente significante.

Em relação à resistência a flexão (Tabela 1), as amostras contendo MAPO apresentaram valores superiores comparados as resinas experimentais que continham CQ e PPD, porém quando comparada com as resinas com CQ+PPD e BAPO não houve diferença estatisticamente significante. As resinas confeccionadas com CQ+PPD e BAPO apresentaram médias intermediárias, porém estatisticamente não houve diferença significativa para as demais resinas. Ao comparar as resinas fotoativadas por CQ e PPD, não houve diferença estatística.

5.2 Dureza Knoop e plastificação do polímero

Na Tabela 2 pode-se verificar a média da dureza Knoop das resinas experimentais de acordo com o fotoiniciador utilizado, foram avaliadas as superfícies de topo e de fundo.

Tabela 2 - Média* (desvio padrão) da dureza Knoop (Kgf/mm²) de resinas compostas experimentais de acordo com o sistema fotoiniciador usado e superfície analisada

Grupo experimental —	Superfície		
	Торо	Fundo	
CQ	42,01 (0,60) Ac	35,66 (1,01) Bb	
PPD	41,42 (0,77) Ac	25,65 (0,94) Be	
CQ + PPD	40,59 (0,23) Ad	32,40 (0,31) Bc	
BAPO	46,55 (0,30) Ab	37,37 (0,53) Ba	
MAPO	49,56 (0,24) Aa	28,42 (0,53) Bd	

*Letras distintas (maiúsculas comparando superfície dentro de cada fotoiniciador e minúsculas comparando fotoiniciador dentro de cada superfície) indicam diferença estatisticamente significante (p≤0,05).

Ao avaliar os dados desta tabela destaca-se a diferença existente entre topo com maior valor e fundo com menor valor para todas as resinas testadas. As amostras contendo MAPO apresentaram maior dureza de topo entre todas as resinas. Quando o BAPO foi utilizado como fotoiniciador a média para dureza Knoop apresentou resultado superior as amostras com CQ e PPD, sendo que essas duas apresentaram médias estatisticamente semelhantes. O menor valor de topo foi encontrado na utilização da CQ+PPD. Ao analisar a superfície de fundo, todas as resinas experimentais apresentaram médias estatisticamente diferentes, na sequência das amostras com maior dureza em relação ao fotoiniciador foi o BAPO, seguido pela CQ que apresentou valor um pouco menor, posteriormente CQ+PPD que ficou intermediário, seguido pelo MAPO e a menor dureza foi obtida quando o PPD foi usado como fotoiniciador.

Na Tabela 3 pode ser observado o efeito do álcool absoluto sobre as resinas experimentais, onde identifica-se a porcentagem de diminuição da microdureza Knoop em relação aos valores iniciais.

Tabela 3 - Média* (desvio padrão) da plastificação do polímero pela redução da dureza (%) de resinas compostas experimentais de acordo com o sistema fotoiniciador usado e superfície analisada

Grupo experimental –	Superfície		
	Торо	Fundo	
CQ	33,37 (1,36) Aa	23,08 (1,63) Ba	
PPD	34,21 (1,53) Aa	9,55 (1,88) Bd	
CQ + PPD	31,25 (1,38) Ab	17,98 (0,61) Bb	
BAPO	22,78 (1,53) Ac	23,26 (1,06) Aa	
MAPO	23,12 (1,22) Ac	11,81 (1,81) Bc	

*Letras distintas (maiúsculas comparando superfície dentro de cada fotoiniciador e minúsculas comparando fotoiniciador dentro de cada superfície) indicam diferença estatisticamente significante (p≤0,05).

A degradação causada pelo álcool na superfície de topo foi maior em relação ao fundo para todas as resinas experimentais, exceto quando o BAPO foi utilizado, porque nessas amostras a diminuição da dureza das superfícies foi estatisticamente semelhante.

A plastificação causada pelo álcool foi maior em porcentagem para o topo nas resinas que utilizaram a CQ e o PPD, sendo que, ao compará-las, estas foram semelhantes estatisticamente. A resina experimental com CQ+PPD apresentou valor intermediário de plastificação no topo, entretanto maior que os valores apresentados para as resinas MAPO e BAPO, mas essas últimas não apresentaram diferenças estatísticas significantes entre si.

Na superfície de fundo a plastificação foi maior para o BAPO e CQ, sendo similares estatisticamente entre si. A associação da CQ+PPD foi a resina com a segunda maior plastificação do fundo, seguida pelo MAPO, e a resina com a menor plastificação na superfície de fundo possuía como agente fotoiniciador o PPD.

5.3 Profundidade de cura por perfil de microdureza

A profundidade de cura da resina experimental contendo o PPD foi de 1,5mm de distância do topo e pode ser verificada na Figura 8.

Através da avaliação da redução do perfil de dureza nas distâncias determinadas, medindo da superfície de topo em direção a base na resina experimental contendo PPD a média da DK em 1,5mm ficou com 32,92kgf/mm² e o limite de 80% do valor máximo foi de 32,89kgf/mm², sendo que essa distância é a profundidade de cura clinicamente aceitável para redução da dureza do material.



Figura 8 - Profundidade de cura através do perfil de DK da resina experimental contendo fotoiniciador PPD.



Para a resina contendo a CQ a profundidade de cura foi de 2,0mm de distância do topo, sendo a maior entre as resinas testadas e pode ser verificada na Figura 9.

A redução do perfil de dureza nas distâncias determinadas para resina experimental fotoativada com CQ, a média da DK em 2,0mm ficou com 35,18kgf/mm² e o limite de 80% do valor máximo foi de 33,86kgf/mm², determinando essa distância como a profundidade de cura clinicamente aceitável para essa resina.

Quando foi feita a associação do PPD/CQ a média da DK em 1,5mm ficou com 34,61kgf/mm² e o limite de 80% do valor máximo foi de 32,49kgf/mm², portanto essa distância é a profundidade de cura clinicamente aceitável para redução da dureza do material, como pode ser verificado na Figura 10.

Figura 9 - Profundidade de cura através do perfil de DK da resina experimental contendo fotoiniciador CQ.



Figura 10: Profundidade de cura através do perfil de DK da resina experimental contendo fotoiniciador PPD/CQ.

No caso da resina contendo o fotoiniciador MAPO a profundidade de cura foi de 1,0mm de distância do topo, sendo o menor valor entre as resinas experimentais e pode ser verificada na Figura 11. A média da DK clinicamente aceitável para redução da dureza ficou com 43,63kgf/mm² em 1,0mm de profundidade e o limite de 80% do valor máximo foi de 39,35kgf/mm².



Figura 11. Profundidade de cura através do perfil de DK da resina experimental contendo fotoiniciador MAPO.

Quando o BAPO foi utilizado como agente fotoiniciador a profundidade de cura foi de 1,5mm de distância do topo, como pode ser verificado na Figura 12. Valor de profundidade de cura semelhante ao PPD e a associação PPD/CQ.



Figura 12: Profundidade de cura através do perfil de DK da resina experimental contendo fotoiniciador BAPO.

Os valores da média de DK ficaram com 40,08kgf/mm² na distância de 1,5mm,

portanto superior ao limite de 80% do valor máximo foi de 37,32kgf/mm².

6 DISCUSSÃO

O fotoiniciador mais importante e de maior utilização desde que as resinas compostas fotoativadas foram desenvolvidas é a canforquinona (Moszner et al., 2008; Moon & Shin, 2012; Wessels et al., 2014; de Oliveira et al., 2015; Salgado et al., 2015). No entanto a CQ foi identificada como uma citotoxina, mas os mecanismos de ação não foram totalmente investigados, sabe-se que ela causa elevados níveis de espécies reativas de oxigênio em várias linhagens celulares podendo causar danos e também podem desempenhar papel potencial na doença periodontal (Wessels et al., 2014).

Os testes laboratoriais amplamente utilizados para resistência à flexão e módulo de elasticidade seguem o padrão ISO 4049, porém modificações nesses parâmetros são comumente relatados na literatura principalmente em relação a dimensão das amostras (Calabrese et al., 2015). Para facilitar a reprodução e relevância clínica do teste de flexão, a menor dimensão das amostras, mais próximas do tamanho da estrutura dentária podem ser utilizadas (Yap & Teoh, 2003; Gonçalves et al., 2009; Leprince et al., 2013; Calabrese et al., 2015; Dressano et al., 2016), por esta razão utilizou-se nesta pesquisa as dimensões de 7mm x 2mm x 1mm. Segundo llie et al. (2017) o tamanho menor das amostras, diminui custos e facilita sua preparação, além do corpo de prova poder ser fotoativado num único momento, o que justifica sua maior empregabilidade nos estudos mais recentes.

A resistência a flexão é considerada como uma propriedade clinicamente importante para os materiais restauradores que serão utilizados em áreas de grande força oclusal (El-Safty et al., 2012; Leprince et al., 2013; Goracci et al., 2014; Saen et al., 2016). De acordo com Ferracane (2013) um importante aspecto para este teste, além de ser de fácil aplicação seria uma correlação clínica com falhas causadas por grandes tensões, oriundas das forças oclusais. Segundo o autor o módulo de elasticidade estaria ligado a capacidade de manutenção da forma das resinas submetidas a essas forças, principalmente em dentes posteriores garantindo maior durabilidade para esses materiais. O limite estabelecido na norma ISO 4049/2009 para teste de RF é de 80MPa, com materiais restauradores em superfícies oclusais a base de polímeros (Goracci et al., 2014). No presente estudo todas as resinas experimentais apresentaram RF maior que esse limite.

Palin et al. (2014) desenvolveram um trabalho onde resinas contendo MAPO como fotoiniciador apresentaram RF e ME maiores em relação as resinas fotoativadas com CQ em um dos seus protocolos de cura, resultados que corroboram com os valores encontrados nesta pesquisa. Para os autores esses resultados devem-se ao maior grau de conversão do MAPO melhorando as propriedades do polímero. Entretanto Manojlovic et al. (2016) realizaram comparações entre CQ e MAPO como agentes fotoiniciadores, quanto ao teste de flexão os dois apresentaram resultados semelhantes, porém o ME maior para o MAPO foi observado em ambos estudos.

Em outro trabalho, Meereis et al. (2014) testaram diversos fotoiniciadores alternativos e entre eles o BAPO e a CQ. Para o RF os autores observaram que os resultados entre as resinas foram similares quando a CQ foi associada a co-iniciador, porém o ME do BAPO apresentou valores maiores em relação a CQ. Esses resultados também podem ser observados no presente estudo onde para RF a diferença dos resultados entre as resinas com BAPO e CQ foram estatisticamente insignificantes e no ME a CQ apresentou 3,33GPa, média inferior a apresentada pela resina fotoativada com BAPO com 3,77GPa. Segundo os autores devido a sua grande

reatividade o BAPO produz maior número de radicais livres, fazendo com que o seu grau de conversão seja maior que o da CQ e apresente melhor performance que esta.

Em estudo mais recente os pesquisadores avaliaram resinas compostas variando os fotoiniciadores CQ, PPD e a associação dos dois na RF e ME com teste de mini-flexão, apresentando médias com diferenças estatisticamente insignificantes, portando características mecânicas semelhantes (Oliveira et al., 2016). Com relação a RF os resultados foram os mesmos encontrados nesta pesquisa para CQ, PPD e CQ/PPD, entretanto o ME foi maior para a associação da CQ/PPD do que para os fotoiniciadores CQ e o PPD utilizados isoladamente, sendo que entre os dois não houve diferença estatística. A CQ e o PPD por possuírem estrutura química e o grau de conversão similares, apresentam características mecânicas semelhantes.

A dureza das resinas compostas é particularmente dependente das partículas de carga utilizadas no preenchimento, porém podemos correlacionar com a resistência a abrasão e sua a capacidade de polimento (Porto et al., 2013). Para Schneider et al. (2008) essas medidas de dureza avaliam a estrutura geral das resinas porque envolve a deformação plástica do material. A largura e o recuo da dureza Knoop podem fornecer maior resolução para medição dos valores, além disso, ela é comumente usada quando indentações estão próximas, mesmo que a correlação entre a dureza knoop e Vickers seja muito grande (Ilie et al., 2017).

Oliveira et al. (2016) estudaram a DK da superfície de topo de resinas experimentais contendo os fotoiniciadores CQ, PPD e CQ/PPD. Todas apresentaram valores estatisticamente semelhantes, independente do protocolo de cura. Resultados diferentes foram revelados no presente estudo, onde a CQ e o PPD foram semelhantes e a associação da CQ/PPD apresentou as menores médias de dureza entre todas as resinas na superfície de topo. Na superfície de fundo a CQ apresentou média de dureza superior a CQ/PPD e este superior ao PPD. Estes resultados podem ser explicados pela maior profundidade de cura da CQ (2mm) e também porque o PPD necessita da luz UV para sua ativação e esta não consegue penetrar muito profundamente no material.

Em estudo anterior de Manojlovic et al. (2016), sobre a dureza Vickers de resinas contendo CQ e MAPO como agentes fotoiniciadores, observaram que o MAPO apresentou os maiores valores em relação a CQ na superfície de topo. Em outro estudo Salgado et al. (2015) compararam a DK da superfície de topo e base de resinas experimentais com os fotoiniciadores CQ, MAPO e BAPO. Esses autores observaram que na superfície de topo e base, tanto MAPO quanto BAPO apresentaram médias estatisticamente semelhantes, porém maiores em relação a CQ nas duas superfícies. Entretanto, observamos neste estudo que o MAPO apresentou a maior média de DK em relação ao BAPO, e este, maior média em relação a CQ na superfície de topo, porém na superfície de fundo o MAPO demonstrou os menores valores de dureza, seguido pela CQ e posteriormente com o maior valor a resina experimental fotoativada com o BAPO. Segundo Neumann et al. (2005), a maior dureza Knoop do MAPO pode estar relacionada ao maior coeficiente de excitação molar deste em relação ao BAPO e à CQ, aumentando a reatividade das moléculas o que levaria ao maior grau de conversão. Porém, tanto o BAPO quanto o MAPO apresentam dureza inferior na superfície de fundo porque a luz UV não consegue muita penetração, comprometendo a profundidade de cura. Em 2014, pesquisadores testaram CQ, BAPO e MAPO com diferentes tamanhos de partículas de carga. Ao utilizar partículas de 16nm o BAPO foi a substância fotoativadora com melhores médias de DK para superfície de topo e base. O MAPO e CQ com partículas de 16nm não apresentaram diferenças estatísticas entre eles tanto na superfície de topo quanto base (Salgado et al., 2014).

Neste estudo os valores de dureza foram maiores para superfície de topo do que para superfície de base em todos os grupos, corroborando com outros trabalhos (Lima et al., 2012; Salgado et al., 2014; Salgado et al., 2015). A diferença de dureza entre as superfícies está associada a diminuição da quantidade de fótons que atinge a porção mais profunda da resina. Na medida em que a luz atravessa a estrutura do material sua irradiância é reduzida, enquanto a superfície superior à luz chega com menor atenuação possível, possibilitando maior energia para excitação das moléculas fotoiniciadoras (Porto et al., 2010; Hadis et al., 2012). A alteração da dureza das resinas compostas está associada também a translucidez da matriz resinosa, que depende da sua espessura, do tamanho das partículas de carga, a quantidade e a capacidade de absorção de luz dessas partículas, todos esses fatores alteram a dispersão de luz no interior do compósito (Aguiar et al., 2009; Moharam et al., 2017).

Estudos anteriores avaliaram o efeito de algumas substâncias como o álcool sobre a estrutura do polímero, foi observado que todas as resinas compostas estudadas reduziram a dureza quando permaneceram imersas nessas soluções. (Asmussen & Peutzfeldt, 2001; 2003; Schneider et al., 2008; Alshali et al., 2015; Chladek et al., 2016). Não diferente a esses achados, nos resultados apresentados verificamos uma redução significativa tanto na dureza da superfície de topo quanto na de base para todas as resinas experimentais. Segundo Alshali et al. (2015), o grau de decomposição é afetado pela característica da matriz de cada material, pela temperatura e tipo de substância utilizada como solvente. Quanto maior for o grau de ligação entre os componentes do polímero, maior será sua resistência à plastificação pela ação de solventes, pois quanto mais próximas as partículas estiverem no interior

da matriz menos solução vai conseguir penetrar na sua estrutura e alterar suas características (Schneider et al., 2008).

Segundo a literatura, as resinas compostas fotopolimerizadas não adequadamente são uma causa significativa de falhas nas restaurações, devido a maior chance de fratura, cárie secundária ou desgaste prematuro das mesmas (Moon & Shin, 2012; Price et al., 2015; ALShafi et al., 2016). A partir deste pressuposto, a profundidade de cura dos compósitos deve ser muito bem estudada e detalhada para diminuir a chance de erro durante a execução dos procedimentos clínicos. Geralmente a profundidade de cura é avaliada seguindo a norma ISO 4049, porém alguns autores (Moore et al., 2008; Flury et al., 2012) fizeram estudos comparando a norma ISO com o perfil de dureza e verificaram que havia uma superestimava em relação a profundidade de cura. Segundo ALShafi et al. (2016) talvez seria recomendado o perfil de dureza Knoop ou Vickers para adequada caracterização da profundidade de cura das resinas compostas, evitando problemas clínicos futuros. Nesta pesquisa foi feita avaliação da profundidade de cura por perfil de dureza Knoop considerando sua redução ao limite de 80% como clinicamente aceitável, como descrito em trabalhos anteriores (Moore et al., 2008; Flury et al., 2012; Alrahlah et al., 2014).

Avaliando a profundidade de cura de resinas experimentais com diferentes agentes fotoiniciadores BAPO, MAPO e CQ, e seguindo a norma ISO 4049, Salgado et al. (2015) encontraram os valores aproximados de 3,6mm, 3,2mm e 3,7mm respectivamente. Médias de profundidade de cura bem superiores aos valores encontrados neste trabalho que foram de 1,0mm para MAPO, 1,5mm para BAPO e 2,0mm para CQ. Esses valores podem ser justificados pela diferença de metodologia e pela possível superestimativa da norma ISO 4049. Em estudo anterior Randolph et al. (2014) encontraram maior GC para o MAPO e menor profundidade de cura em relação a CQ. O BAPO como agente fotoiniciador apresentou maior GC em relação a CQ (Meereis et al., 2014).

Uma característica importante para as resinas compostas é a sua eficiência de polimerização, uma vez que, o aumento do GC leva ao aumento de algumas características físicas e mecânicas dos compósitos (Musanje et al., 2009; Leprince et al., 2013). A presença de monômero residual pode alterar as propriedades físicas e mecânicas dos materiais resinosos, além disso torna a matriz mais suscetível a degradação oxidativa e hidrolítica, comprometendo sua durabilidade (Park et al., 2010; Moon & Shin, 2012). A amina terciária é um co-iniciador necessário para fotoativação com CQ e PPD, sua presença pode comprometer as propriedades dos materiais (Ferracane, 2011; Moon & Shin, 2012; Leprince et al., 2013), desta forma os fotoiniciadores estudados neste trabalho como MAPO e BAPO, que não necessitam de co-iniciador, seriam uma boa opção para as resinas compostas. Apresentaram características físicas e mecânicas melhores ou iguais as demais resinas experimentais e foram inferiores somente na profundidade de cura. Porém essa diferença pode ser facilmente alterada com a utilização da técnica correta de inserção do material.

É extremamente importante enfatizar a impossibilidade de estabelecer a correlação exata entre estudos in vitro e in vivo, pois a cavidade bucal e suas variações não podem ser reproduzidas em laboratório, e o material restaurador jamais será submetido as mesmas interferências causadas pelo uso do paciente. Portanto, devido a estas limitações, novos estudos serão sempre necessários para nos aproximar da possibilidade de utilização de materiais com novas formulações.
7 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos no presente estudo, pode-se concluir que:

- O MAPO como agente fotoiniciador apresentou maior resistência à flexão, módulo de elasticidade, dureza Knoop na superfície de topo e menor plastificação do polímero causada pelo álcool na superfície de topo;
- A melhor profundidade de cura por perfil de dureza foi observada para CQ;
- A superfície de topo apresentou maior dureza em relação a base para todas as resinas compostas;
- O BAPO e o MAPO seriam alternativas interessantes para substituir a CQ como agentes fotoiniciadores quando utilizado o LED polywave e utilização de técnica correta de inserção.

REFERÊNCIAS¹

1. Ferracane JL. Resin composite-state of the art. Dent Mater 2011;27:29-38.

2. Bowen RL. Dental filling material comprising vinyl silane treated fused silica and a binder consisting of the reaction product of bis phenol and glycidyl acrylate. *Google Patents*; 1962.

3. Monte Alto RV, Guimarães JGA, Poskus LT, Silva EMd. Depth of cure of dental composites submitted to different light-curing modes. J Appl Oral Sci 2006;14:71-6.

4. Gonçalves F, Azevedo CL, Ferracane JL, Braga RR. BisGMA/TEGDMA ratio and filler content effects on shrinkage stress. Dent Mater. 2011;27:520-6.

5. Gonçalves F, Kawano Y, Pfeifer C, Stansbury JW, Braga RR. Influence of BisGMA, TEGDMA, and BisEMA contents on viscosity, conversion, and flexural strength of experimental resins and composites. Eur J Oral Sci 2009;117:442-6.

6. Porto IC, de Aguiar FH, Brandt WC, Liporoni PC. Mechanical and physical properties of silorane and methacrylate-based composites. J Dent 2013;41:732-9.

7. Bittencourt BF, Dominguez JA, Farago PV, Pinheiro LA, Gomes OM. Alternative coinitiators applicable to photocurable resin composites. Oral Health Dent Manag 2014;13:568-72.

8. Stansbury JW. Curing dental resins and composites by photopolymerization. J Esthet Dent 2000;12:300-8.

9. Meereis CT, Leal FB, Lima GS, de Carvalho RV, Piva E, Ogliari FA. BAPO as an alternative photoinitiator for the radical polymerization of dental resins. Dent Mater 2014;30:945-53.

10. Porto IC, Soares LE, Martin AA, Cavalli V, Liporoni PC. Influence of the photoinitiator system and light photoactivation units on the degree of conversion of dental composites. Braz Oral Res 2010;24:475-81.

11. Kameyama A, Hatayama H, Kato J, Haruyama A, Teraoka H, Takase Y, Yoshinari M, Tsunoda M. Light-curing of dental resins with GaN violet laser diode: the effect of photoinitiator on mechanical strength. Lasers Med Sci 2011;26:279-83.

12. Leprince JG, Palin WM, Hadis MA, Devaux J, Leloup G. Progress in dimethacrylate-based dental composite technology and curing efficiency. Dent Mater 2013;29:139-56.

13. Silami FD, Mundim FM, Garcia Lda F, Sinhoreti MA, Pires-de-Souza Fde C. Color stability of experimental composites containing different photoinitiators. J Dent 2013;41Suppl.3:e62-6.

14. Park YJ, Chae KH, Rawls HR. Development of a new photoinitiation system for dental light-cure composite resins. Dent Mater 1999;15:120-7.

15. Ilie N, Hickel R. Can CQ be completely replaced by alternative initiators in dental adhesives? Dent Mater J 2008;27:221-8.

¹ Referências elaboradas de acordo com modelo Vancouver

16. Albuquerque PP, Moreira AD, Moraes RR, Cavalcante LM, Schneider LF. Color stability, conversion, water sorption and solubility of dental composites formulated with different photoinitiator systems. J Dent 2013;41Suppl3:e67-72.

17. Kim TH, Garcia-Godoy F, Ko CC, Park JK, Kim HI, Kwon YH. Effect of temperature on the mass and color stability of additional photoinitiatorcontaining composite resins. Dent Mater J 2013;32:628-36.

18. Leprince JG, Hadis M, Shortall AC, Ferracane JL, Devaux J, Leloup G, Palin WM. Photoinitiator type and applicability of exposure reciprocity law in filled and unfilled photoactive resins. Dent Mater 2011;27:157-64.

19. Palin WM, Hadis MA, Leprince JG, Leloup G, Boland L, Fleming GJ, Krastl G, Watts DC. Reduced polymerization stress of MAPO-containing resin composites with increased curing speed, degree of conversion and mechanical properties. Dent Mater 2014;30:507-16.

20. Schneider LF, Consani S, Sakaguchi RL, Ferracane JL. Alternative photoinitiator system reduces the rate of stress development without compromising the final properties of the dental composite. Dent Mater 2009;25:566-72.

21. Ikemura K, Endo T. A review of the development of radical photopolymerization initiators used for designing light-curing dental adhesives and resin composites. Dent Mater J 2010;29:481-501.

22. Schneider LF, Cavalcante LM, Prahl SA, Pfeifer CS, Ferracane JL. Curing efficiency of dental resin composites formulated with camphorquinone or trimethylbenzoyl-diphenyl-phosphine oxide. Dent Mater 2012;28:392-7.

23. Schneider LF, Cavalcante LM, Consani S, Ferracane JL. Effect of co-initiator ratio on the polymer properties of experimental resin composites formulated with camphorquinone and phenyl-propanedione. Dent Mater 2009;25:369-75.

24. Park J, Ye Q, Topp EM, Misra A, Kieweg SL, Spencer P. Effect of photoinitiator system and water content on dynamic mechanical properties of a light-cured bisGMA/HEMA dental resin. J Biomed Mater Res A 2010;93:1245-51.

25. Dressano D, Palialol AR, Xavier TA, Braga RR, Oxman JD, Watts DC, Marchi GM, Lima AF. Effect of diphenyliodonium hexafluorophosphate on the physical and chemical properties of ethanolic solvated resins containing camphorquinone and 1-phenyl-1,2-propanedione sensitizers as initiators. Dent Mater 2016;32:756-64.

26. Stansbury JW. Dimethacrylate network formation and polymer property evolution as determined by the selection of monomers and curing conditions. Dent Mater 2012;28:13-22.

27. Shin DH, Rawls HR. Degree of conversion and color stability of the light curing resin with new photoinitiator systems. Dent Mater 2009;25:1030-8.

28. Leprince JG, Lamblin G, Devaux J, Dewaele M, Mestdagh M, Palin WM, Gallez B, Leloup G. Irradiation modes' impact on radical entrapment in photoactive resins. J Dent Res 2010;89:1494-8.

29. Podgorski M. Synthesis and characterization of novel dimethacrylates of different chain lengths as possible dental resins. Dent Mater 2010;26:e188-94.

30. Miletic V, Santini A. Micro-Raman spectroscopic analysis of the degree of conversion of composite resins containing different initiators cured by polywave or monowave LED units. J Dent 2012;40:106-13.

31. Jandt KD, Mills RW. A brief history of LED photopolymerization. Dent Mater 2013;29:605-17.

32. Miletic V, Santini A. Optimizing the concentration of 2,4,6trimethylbenzoyldiphenylphosphine oxide initiator in composite resins in relation to monomer conversion. Dent Mater J 2012;31:717-23.

33. Venhoven BA, de Gee AJ, Davidson CL. Light initiation of dental resins: dynamics of the polymerization. Biomaterials 1996;17:2313-8.

34. Brandt WC, Schneider LF, Frollini E, Correr-Sobrinho L, Sinhoreti MA. Effect of different photo-initiators and light curing units on degree of conversion of composites. Braz Oral Res 2010;24:263-70.

35. Flury S, Hayoz S, Peutzfeldt A, Husler J, Lussi A. Depth of cure of resin composites: is the ISO 4049 method suitable for bulk fill materials? Dent Mater 2012;28:521-8.

36. Boaro LC, Gonçalves F, Guimaraes TC, Ferracane JL, Pfeifer CS, Braga RR. Sorption, solubility, shrinkage and mechanical properties of "low-shrinkage" commercial resin composites. Dent Mater 2013;29:398-404.

37. Goracci C, Cadenaro M, Fontanive L, Giangrosso G, Juloski J, Vichi A, Ferrari M. Polymerization efficiency and flexural strength of low-stress restorative composites. Dent Mater 2014;30:688-94.

38. Randolph LD, Palin WM, Bebelman S, Devaux J, Gallez B, Leloup G, Leprince JG. Ultra-fast light-curing resin composite with increased conversion and reduced monomer elution. Dent Mater 2014;30:594-604.

39. de Oliveira DC, Rocha MG, Gatti A, Correr AB, Ferracane JL, Sinhoret MA. Effect of different photoinitiators and reducing agents on cure efficiency and color stability of resin-based composites using different LED wavelengths. J Dent 2015;43:1565-72.

40. Manojlovic D, Dramicanin MD, Milosevic M, Zekovic I, Cvijovic-Alagic I, Mitrovic N, Miletic V. Effects of a low-shrinkage methacrylate monomer and monoacylphosphine oxide photoinitiator on curing efficiency and mechanical properties of experimental resin-based composites. Mater Sci Eng C Mater Biol Appl 2016;58:487-94.

41. Schneider LF, Moraes RR, Cavalcante LM, Sinhoreti MA, Correr-Sobrinho L, Consani S. Cross-link density evaluation through softening tests: effect of ethanol concentration. Dent Mater 2008;24:199-203.

42. Moore BK, Platt JA, Borges G, Chu TM, Katsilieri I. Depth of cure of dental resin composites: ISO 4049 depth and microhardness of types of materials and shades. Oper Dent 2008;33:408-12.

43. Moszner N, Fischer UK, Ganster B, Liska R, Rheinberger V. Benzoyl germanium derivatives as novel visible light photoinitiators for dental materials. Dent Mater 2008;24:901-7.

44. Moon H-J, Shin D-H. Effect of CQ-amine ratio on the degree of conversion in resin monomers with binary and ternary photoinitiation systems. Restor Dent Endod 2012;37:96-102.

45. Wessels M, Leyhausen G, Volk J, Geurtsen W. Oxidative stress is responsible for genotoxicity of camphorquinone in primary human gingival fibroblasts. Clin Oral Investig 2014;18:1705-10.

46. Salgado VE, Borba MM, Cavalcante LM, Moraes RR, Schneider LF. Effect of photoinitiator combinations on hardness, depth of cure, and color of model resin composites. J Esthet Restor Dent 2015;27Suppl1:S41-8.

47. Calabrese L, Fabiano F, Bonaccorsi LM, Fabiano V, Borsellino C. Evaluation of the Clinical Impact of ISO 4049 in Comparison with Miniflexural Test on Mechanical Performances of Resin Based Composite. Int J Biomater 2015;2015:149798.

48. Yap AU, Teoh SH. Comparison of flexural properties of composite restoratives using the ISO and mini-flexural tests. J Oral Rehabil 2003;30:171-7.

49. Ilie N, Hilton TJ, Heintze SD, Hickel R, Watts DC, Silikas N, Stansbury JW, Cadenaro M, Ferracane JL. Academy of Dental Materials guidance-Resin composites: Part I-Mechanical properties. Dent Mater 2017;33:880-94.

50. El-Safty S, Akhtar R, Silikas N, Watts DC. Nanomechanical properties of dental resin-composites. Dent Mater 2012;28:1292-300.

51. Saen P, Atai M, Nodehi A, Solhi L. Physical characterization of unfilled and nanofilled dental resins: Static versus dynamic mechanical properties. Dent Mater 2016.

52. Ferracane JL. Resin-based composite performance: are there some things we can't predict? Dent Mater 2013;29:51-8.

53. Oliveira DC, Souza-Junior EJ, Dobson A, Correr AR, Brandt WC, Sinhoreti MA. Evaluation of phenyl-propanedione on yellowing and chemical-mechanical properties of experimental dental resin-based materials. J Appl Oral Sci 2016;24:555-60.

54. Schneider LF, Pfeifer CS, Consani S, Prahl SA, Ferracane JL. Influence of photoinitiator type on the rate of polymerization, degree of conversion, hardness and yellowing of dental resin composites. Dent Mater 2008;24:1169-77.

55. Neumann MG, Miranda WG, Jr., Schmitt CC, Rueggeberg FA, Correa IC. Molar extinction coefficients and the photon absorption efficiency of dental photoinitiators and light curing units. J Dent 2005;33:525-32.

56. Salgado VE, Albuquerque PP, Cavalcante LM, Pfeifer CS, Moraes RR, Schneider LF. Influence of photoinitiator system and nanofiller size on the optical properties and cure efficiency of model composites. Dent Mater 2014;30:e264-71.

57. Lima AF, de Andrade KM, da Cruz Alves LE, Soares GP, Marchi GM, Aguiar FH, Peris AR, Mitsui FH. Influence of light source and extended time of curing on microhardness and degree of conversion of different regions of a nanofilled composite resin. Eur J Dent 2012;6:153-7.

58. Hadis MA, Shortall AC, Palin WM. Specimen aspect ratio and light transmission in photoactive dental resins. Dent Mater 2012;28:1154-61.

59. Aguiar FH, Andrade KR, Leite Lima DA, Ambrosano GM, Lovadino JR. Influence of light curing and sample thickness on microhardness of a composite resin. Clin Cosmet Investig Dent 2009;1:21-5.

60. Moharam LM, EI-Hoshy AZ, Abou-Elenein K. The effect of different insertion techniques on the depth of cure and vickers surface micro-hardness of two bulk-fill resin composite materials. J Clin Exp Dent 2017;9:e266-e71.

61. Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of pulse-delay curing on softening of polymer structures. J Dent Res 2001;80:1570-3.

62. Asmussen E, Peutzfeldt A. Two-step curing: influence on conversion and softening of a dental polymer. Dent Mater 2003;19:466-70.

63. Asmussen E, Peutzfeldt A. Polymer structure of a light-cured resin composite in relation to distance from the surface. Eur J Oral Sci 2003;111:277-9.

64. Alshali RZ, Salim NA, Satterthwaite JD, Silikas N. Post-irradiation hardness development, chemical softening, and thermal stability of bulk-fill and conventional resin-composites. J Dent 2015;43:209-18.

65. Chladek G, Basa K, Zmudzki J, Malara P, Nowak AJ, Kasperski J. Influence of aging solutions on wear resistance and hardness of selected resin-based dental composites. Acta Bioeng Biomech 2016;18:43-52.

66. Price RB, Ferracane JL, Shortall AC. Light-Curing Units: A Review of What We Need to Know. J Dent Res 2015;94:1179-86.

67. ALShafi MM, Haenel T, Sullivan B, Labrie D, Alqahtani MQ, Price RB. Effect of a broad-spectrum LED curing light on the Knoop microhardness of four posterior resin based composites at 2, 4 and 6-mm depths. J Dent 2016;45:14-8.

68. Alrahlah A, Silikas N, Watts DC. Post-cure depth of cure of bulk fill dental resincomposites. Dent Mater 2014;30:149-54.

69. Musanje L, Ferracane JL, Sakaguchi RL. Determination of the optimal photoinitiator concentration in dental composites based on essential material properties. Dent Mater 2009;25:994-1000.

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial desta obra, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Luís Felipe Marques de Resende

Taubaté, março de 2017