

UNIVERSIDADE DE TAUBATÉ
Leonardo Freitas da Silveira

**EFEITO DO TIPO DE FONTE DE LUZ SOBRE
PROPRIEDADES FÍSICAS DE CIMENTOS RESINOSOS
EXPERIMENTAIS CONTENDO DIFERENTES SISTEMAS
FOTOINICIADORES**

Taubaté – SP
2012

UNIVERSIDADE DE TAUBATÉ
Leonardo Freitas da Silveira

**EFEITO DO TIPO DE FONTE DE LUZ SOBRE
PROPRIEDADES FÍSICAS DE CIMENTOS RESINOSOS
EXPERIMENTAIS CONTENDO DIFERENTES SISTEMAS
FOTOINICIADORES**

Dissertação apresentada para obtenção do
Título de Mestre pelo Programa de Pós-
graduação em Odontologia do
Departamento de Odontologia da
Universidade de Taubaté.

Área de concentração: Prótese Dental
Orientador: Prof. Dr. William Cunha Brandt

Taubaté – SP
2012

**Ficha catalográfica elaborada pelo
SIBi – Sistema Integrado de Bibliotecas / UNITAU**

S587e Silveira, Leonardo Freitas da
Efeito do tipo de fonte de luz sobre propriedades físicas de cimentos resinosos experimentais contendo diferentes sistemas fotoiniciadores / Leonardo Freitas da Silveira. - 2012.
92f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade de Taubaté, Departamento de Pós-graduação em Odontologia, 2012.
Orientação: Prof. Dr. William Cunha Brandt, Departamento de Odontologia.

1. Cimento resinoso experimental. 2. Grau de conversão.
3. Fotoiniciador. 4. Fonte de luz. I. Título.

LEONARDO FREITAS DA SILVEIRA

Data: _____

Resultado: _____

BANCA EXAMINADORA

Prof.(a) Dr.(a) _____ Universidade de Taubaté

Assinatura: _____

Prof.(a) Dr.(a) _____ Universidade _____

Assinatura: _____

Prof.(a) Dr.(a) _____ Universidade _____

Assinatura: _____

Dedico este trabalho a minha família, minha esposa e todos os amigos que compartilharam de minha ausência em momentos especiais de suas vidas.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos os professores e funcionários do programa de Pós-graduação em Odontologia da Universidade de Taubaté, em especial a Prof^a. Dr^a. Christina Claro Neves pelo empenho e carinho proporcionado durante o curso.

Aos amigos da turma 2010 do mestrado e doutorado que compartilharam os momentos de dificuldades e souberam contorná-los transformando, por muitas vezes, em sorrisos!

Ao meu amigo e orientador, Prof. Dr. William Cunha Brandt, faço com muita satisfação meus agradecimentos pela forma que conduziu o processo de construção desta dissertação. Sempre solícito, muitas vezes foi o farol que trilhou os caminhos na escuridão desta jornada, sacrificando momentos com sua família para estar presente durante as dificuldades.

E finalmente a Deus, por me dar força para buscar a cada dia uma nova conquista.

OBRIGADO!

Só sabemos com exatidão quando sabemos pouco; à medida que vamos adquirindo conhecimentos e instala-se a dúvida.

Johann Goethe

Silveira LF. Efeito do tipo de fonte de luz sobre propriedades físicas de cimentos resinosos experimentais contendo diferentes sistemas fotoiniciadores [Dissertação de mestrado]. Taubaté: Universidade de Taubaté, Departamento de Odontologia, 2012. 92p.

RESUMO

Cimentos resinosos experimentais contendo diferentes sistemas fotoiniciadores apresentaram propriedades físicas semelhantes ou superiores a cimentos resinosos convencionais sob efeito de diferentes tipos de fonte de luz. **Objetivo:** Analisar o espectro de diferentes fontes de luz e sistemas fotoiniciadores e sua influência nas propriedades físicas de cimentos resinosos quando ativados, através de um anteparo cerâmico, por fontes de luz halógena e LED. **Metodologia:** Cimentos resinosos experimentais contendo uma mistura de BisGMA, TEGDMA (50wt%) e partículas de carga silanizadas (65wt%), foram preparados com o uso dos fotoiniciadores Canforoquinona (CQ), Fenil Propanodiona (PPD) e Óxido bis-alkil fosfínico (BAPO) de forma isolada e combinados. Os co-iniciadores utilizados foram Difenil Iodônio (DFIHFP) e a amina terciária DMAEMA. As fontes de luz utilizadas foram: lâmpada halógena (XL 2500) e duas fontes de diodo emissor de luz - LED (FreeLigth 2 e Bluephase). Um anteparo cerâmico (IPS e.max Press) apresentando 13,0mm x 1,0mm de espessura foi utilizado durante os testes. Amostras com 7,0mm x 2,0mm x 1,0mm foram confeccionadas (n=360). A avaliação do Grau de Conversão (GC) dos cimentos experimentais foi realizada por Espectroscopia de Infravermelho Transformada de Fourier (FTIR), sendo em seguida submetidas ao teste de resistência à mini-flexão, módulo flexural e microdureza Knoop. Os resultados obtidos em todos os testes foram submetidos à análise de variância dois fatores - ANOVA e teste de Tukey (5%). **Resultados:** A associação do DFIHFP aos fotoiniciadores aumentou as propriedades avaliadas de todos os cimentos experimentais independente da fonte de luz (FL) utilizada. O fotoiniciador BAPO apresentou resultados superiores ou iguais estatisticamente em comparação ao grupo controle (CQ/amina), independente da FL utilizada. **Conclusão:** A utilização de sistemas iniciadores e co-iniciadores alternativos possibilita a obtenção de propriedades superiores ou iguais ao sistema convencional, tornando-se um sistema promissor para atuar de forma isolada ou associada.

Palavras-chave: Cimento resinoso; Grau de conversão; Fotoiniciador; Canforoquinona; Microdureza Knoop; Fonte de luz.

Silveira LF. Effect of light curing units on the physical properties of experimental resin cements containing different photoinitiators systems [Dissertação de mestrado]. Taubaté: Universidade de Taubaté, Departamento de Odontologia, 2012. 92p.

ABSTRACT

Resin cements containing different experimental photoinitiators systems present physical properties similar to or better than conventional resin cements under the effect of different types of light source. **Objective:** To analyze the spectrum of different light sources and systems photoinitiators and their influence on physical properties of resin cements when activated through a bulkhead ceramic, halogen light sources and LED. **Methodology:** experimental resin cements containing a mixture of BisGMA, TEGDMA (50wt%) and silanized filler particles (65wt%) were prepared with the use of photoinitiators camphorquinone (CQ), phenyl oxide bis-propanedione (PPD) and alkyl phosphinic (BAPO) separately and combined. The primers used were co-diphenyl iodonium (DFIHFP) tertiary amine and DMAEMA. The light sources used were: halogen lamp (XL 2500) and two sources of light emitting diode - LED (FreeLigth bluephase and 2). A ceramic shield (IPS e.max Press) having 13.0mm x 1.0mm thick was used for testing. Samples with 7.0mm x 2.0mm x 1.0mm were fabricated (n=360). The evaluation of the degree of conversion (GC) of experimental cements was performed by Infrared Spectroscopy Fourier Transform, and then to test for resistance to mini-bending, flexural modulus and microhardness. The results in all tests were subjected to two-factor analysis of variance - ANOVA and Tukey test (5%). **Results:** The combination of photoinitiators DFIHFP to improve board properties of all the experimental cements independent light source (LCU) used. The photoinitiator BAPO showed statistically equal or better results compared to the control group (CQ / amine), regardless of LCU used. **Conclusion:** The use of systems co-initiators and initiators to obtain alternative provides equal or better properties to the conventional system, making it a promising system to act in isolation or in combination.

Keywords: Resin cement; Degree of conversion; Photoinitiator; Canphorquinone; Knoop Hardness; Light source.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	09
2 REVISÃO DE LITERATURA	14
2.1 FOTOINICIADORES	17
2.2 FONTES DE LUZ (FL)	30
3 PROPOSIÇÃO	34
3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	34
4 MATERIAIS E MÉTODO	35
4.1 DELINEAMENTO DO ESTUDO	35
4.2 PREPARO DOS CIMENTOS RESINOSOS EXPERIMENTAIS	35
4.3 ANÁLISE DAS FONTES DE LUZ	39
4.4 PREPARO DAS AMOSTRAS	44
4.5 ANÁLISE DO GRAU DE CONVERSÃO	46
4.6 ENSAIO DE MINI-FLEXÃO E MÓDULO DE ELASTICIDADE	49
4.7 ENSAIO DE MICRODUREZA KNOOP	50
4.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA	51
5 RESULTADOS	52
5.1 ESPECTRO DE EMISSÃO E IRRADIÂNCIA DAS FONTES DE LUZ	52
5.2 CO-INICIADOR DIFENIL IODÔNIO (DFIHFP)	54
5.3 GRAU DE CONVERSÃO (GC)	54
5.4 ENSAIO DE MINI-FLEXÃO	55
5.5 MÓDULO DE ELASTICIDADE	56
5.6 MICRODUREZA KNOOP (KHN)	57
6 DISCUSSÃO	62
7 CONCLUSÃO	68
REFERÊNCIAS	69
APÊNDICES	74

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a demanda por restaurações com cor semelhante aos dentes naturais tem aumentado entre clínicos e pacientes. Restaurações totalmente cerâmicas, especialmente os laminados cerâmicos, constituem sistemas apropriados para reconstrução da estrutura dental perdida em dentes anteriores, pois quando unidas ao esmalte ou dentina proporcionam estética e resistência desejáveis. Os sistemas cerâmicos promovem estética superior aos compósitos porque permitem melhor transmissão e refletância da luz, reproduzindo a profundidade de translucência e cor dos dentes naturais (Peumans et al., 2000; Turgut & Bagis, 2011). Entretanto, o sucesso clínico dessas restaurações cerâmicas requer que as mesmas estejam unidas ao dente por um material que ofereça, entre outras propriedades, alta resistência, baixa solubilidade e baixa espessura de película adesiva, que comumente são obtidas com agentes cimentantes à base de resina fotoativada (Braga et al., 2002; Attar et al., 2003; Turgut & Bagis, 2011).

Os cimentos à base de resina fotoativada são frequentemente eleitos para a fixação de facetas laminadas em dentes anteriores, apresentando polimerização reduzida em áreas de difícil acesso à luz (restaurações MOD – méso/ocluso/distal), principalmente em peças cerâmicas com baixa translucência, alta opacidade ou com espessura superior a 2,0mm. Nessa situação seria mais indicado o uso dos cimentos resinosos com dupla polimerização ou então quimicamente ativados (El-Badrawy & El-Mowafy, 1995; Turgut & Bagis, 2011).

Os cimentos resinosos fotoativados são materiais que proporcionam um tempo de trabalho mais longo, facilitando a acomodação da peça protética, além de

simplificar e facilitar a remoção de excessos até o momento da fotoativação. Outra vantagem dos cimentos fotoativados em relação aos cimentos que possuem ativação química é a maior estabilidade de cor, e conseqüentemente, manutenção da estética (Turgut & Bagis, 2011; Ferracane, 2011).

Os cimentos resinosos ativados por luz são compósitos odontológicos micro híbridos comercializados em sistemas de pasta única que apresentam matriz orgânica constituída principalmente por monômeros acrilatos como Bisfenol-Glicidil diMetAcrilato (Bis-GMA) e uretano dimetacrilato (UDMA), além de monômeros diluentes como o trietileno glicol dimetacrilato (TEGDMA) (Jung et al., 2001; Ferracane, 2011). Apresentam também componentes fotossensíveis de extrema importância para o processo de polimerização, que absorvem a luz provocando aumento da cinética molecular, fundamental para iniciar a conversão da mistura oligomérica em polímero com rede de ligações cruzadas (Cook, 1992; Stansbury, 2000; Ferracane, 2011).

O fotoiniciador dos cimentos ativados pela luz visível constitui componente fundamental para a eficiência da polimerização, contribuindo sobremaneira para formação de polímeros com propriedades físicas e mecânicas adequadas. Portanto, boa interação entre a capacidade de absorção do fotoiniciador e o espectro de emissão da fonte de luz aumentaria o oferecimento e a eficiência de absorbância dos fótons conferindo propriedades desejáveis ao material (Decker et al., 2001; Alvim et al., 2007; Ikemura et al., 2008; Sakaguchi et al., 2009; Schneider et al., 2009a). Segundo Neumann et al. (2005) o fotoiniciador deve apresentar preferencialmente alto coeficiente de extinção molar, tornando possível a alta absorção de fótons mesmo com baixa concentração de moléculas, o que agrega qualidade e eficiência à cinética de polimerização.

O fotoiniciador amplamente utilizado para formulação de compósitos odontológicos é a canforoquinona (CQ) (Tsai & Charney, 1969; Ferracane, 2011). A CQ é um componente sólido amarelo que contém em sua estrutura molecular um grupamento cromático que em grandes quantidades nas formulações resinosas pode levar ao amarelamento indesejável, afetando o aspecto final do material polimerizado (Alvim et al., 2007; Asmusen et al., 2009; Ferracane, 2011).

Recentemente, fabricantes incluíram diferentes fotoiniciadores na matriz orgânica dos compósitos para agirem sozinhos ou sinergicamente (como co-iniciadores) com a CQ. Componentes derivados de óxidos aquilfosfínicos e α -diketonas vêm sendo utilizados na formulação de compósitos odontológicos para melhorar a cinética de polimerização e até mesmo diminuir o efeito de amarelamento, fator indesejável principalmente no processo de fixação de laminados cerâmicos (Rutsch et al., 1996; Park et al., 1999; Sun & Chae, 2000; Burtscher & Rheinberg, 2003; Ikemura et al., 2008; Brandt et al., 2011).

Diferentemente da CQ, o pico de absorção desses novos componentes está próximo à região dos raios ultravioleta-UV (390nm) e estende-se timidamente para região da luz visível (UV-Vis) do espectro luminoso (Rutsch et al., 1996; Park et al., 1999; Neumann et al., 2005; Brandt et al., 2011). Neste caso, a geração de radicais livres pode não ser muito eficiente quando diodos emissores de luz (LED) de segunda geração são utilizados, uma vez que estas fontes de luz (FL) não configuram alta intensidade de emissão luminosa fora da região UV-Vis. No entanto, provavelmente podem ser muito eficazes quando a ampla faixa de emissão de luz das lâmpadas halógenas (QTH) ou LED de terceira geração fossem utilizados (Rueggeberg, 2011).

Além disso, o uso de agentes redutores, também conhecidos como co-iniciadores, ajudam a aumentar a velocidade ou cinética da reação. As aminas terciárias são os co-iniciadores frequentemente usados para auxiliar no processo de polimerização e principalmente, em se tratando de cimentos resinosos fotoativados, onde pela existência de um anteparo entre o cimento resinoso e a FL, baixa intensidade de luz é absorvida. Assim um agente que auxilie na cinética de reação, e consequentemente, aumente a reatividade do sistema é de grande importância (Yoshida & Greener, 1993; Sakaguchi et al., 2009; Schneider et al., 2009a; Brandt et al., 2010; Leprince et al., 2011).

Alguns estudos mostraram que a incorporação de um sal de iodônio pode aumentar a cinética de polimerização, por meio de um sistema ternário de reação (fotoiniciador + Amina + Difeniliodônio HexaFluorofosfato - DPIHFP), sem comprometer a aparência da reação. Dessa forma, este sal de iodônio poderia auxiliar a reação de polimerização de cimentos resinosos, onde muitas vezes pouca disponibilidade de luz é existente (Ogliari et al., 2007, 2008; Shin & Rawls, 2009).

Sendo assim, podemos considerar que o sucesso clínico das facetas cerâmicas é multifatorial e que a durabilidade dessas restaurações não depende apenas da natureza e espessura da cerâmica, mas primordialmente das propriedades físicas e mecânicas do cimento resinoso após sua fotoativação.

Os autores apresentam como hipótese do estudo que cimentos resinosos contendo sistemas fotoiniciadores alternativos apresentarão propriedades físicas semelhantes ou superiores aos cimentos resinosos convencionais (Canforoquinona/Amina) quando ativados por diferentes fontes de luz.

Portanto, o objetivo deste estudo foi investigar a influência de diferentes sistemas fotoiniciadores em cimentos resinosos experimentais fotoativados por luz

de lâmpada de quartzo-tungstênio-halogênio ou LED de segunda e terceira gerações, no grau de conversão, resistência à mini-flexão, módulo de elasticidade e microdureza Knoop.

2 REVISÃO DE LITERATURA

Os primeiros compósitos utilizados na odontologia restauradora apresentavam um processo de polimerização químico, geralmente composto por um sistema pasta-pasta, onde a cura do monômero era iniciada pela mistura dos componentes (Alvim et al., 2007). Tais compósitos quimicamente ativados dominaram o mercado odontológico até a década de 1970 quando o primeiro material composto por resinas de dimetacrilato iniciadas pela luz ultravioleta foi desenvolvido e usado para realização de restaurações dentárias.

Em 1971 Dart e Nemcek, pesquisadores das Indústrias Químicas Imperiais (ICI, UK), desenvolveram um sistema iniciador baseado na fotólise do fotoiniciador benzoin alkyl, possibilitando novos horizontes no desenvolvimento e aprimoramento de materiais dentários (Alvim et al., 2007; Ikemura et al., 2008; Kwon et al., 2012).

Buscando permitir o uso desta recente tecnologia, a concepção dos primeiros fotopolimerizadores foi inspirada em aparelhos projetados para uso industrial, utilizando a luz ultravioleta no processo de polimerização. O primeiro aparelho idealizado nos anos 70 apresentava emissão inicial de 365nm, utilizando uma haste de quartzo alimentada por uma fonte de alta pressão de mercúrio. Tal desenvolvimento foi visto como um passo revolucionário na odontologia, pois permitiu o controle da reação de polimerização pelo Cirurgião Dentista, algo anteriormente impraticável, em virtude da utilização de materiais autopolimerizáveis. Características como diminuição e controle do tempo de trabalho, associadas a melhores resultados estéticos foram alguns dos benefícios gerados. Embora apresentasse características favoráveis, alguns aspectos ainda necessitavam ser

melhorados: baixa profundidade de polimerização e efeitos deletérios a flora bucal e córnea (Rueggeberg, 2011; Kwon et al., 2012).

Logo após o início da utilização da radiação UV, Dr. Mohammed Bassoiuny em 24 de fevereiro de 1976, realizou a polimerização de um compósito odontológico associado a um fotoiniciador utilizando luz visível. O complexo fotoiniciador utilizado foi a Canforoquinona/Amina terciária, utilizado em larga escala até os dias atuais. A fonte de luz utilizada era composta por halogênio-quartzo-tungstênio com espectro de emissão entre 400nm e 550nm. Apesar de possibilitar a polimerização de incrementos com até 2mm de espessura (40s - 60s) e não proporcionar alteração na microflora bucal, danos a retina ainda figuravam como desvantagens, sendo necessário o uso de óculos de proteção (Rueggeberg, 2011; Kwon et al., 2012).

A partir de 1990 a utilização de fontes de luz QTH na odontologia passou a ser constante e algumas modificações foram incorporadas: aumento da potência, produção de aparelhos portáteis, menor geração de calor, utilização de filtros para aproximar o espectro de emissão da fonte de luz com o espectro de absorção do fotoiniciador e diminuição dos danos oculares (Rueggeberg, 2011; Kwon et al., 2012).

A associação entre a fonte de luz QTH e o sistema fotoiniciador CQ/Amina em compósitos dentais fotopolimerizáveis proporcionou grande avanço aos procedimentos odontológicos, transformando monómeros (Bis-GMA/TEGDMA) em uma rede polimérica com propriedades físicas e mecânicas adequadas ao material (Ikemura et al., 2008). Contudo, o sistema iniciador CQ/amina, frente às necessidades estéticas dos tratamentos reabilitadores conservadores atuais, ainda apresentam deficiências em virtude de sua coloração (amarela), podendo comprometer o resultado final do trabalho (Turgut & Bagis, 2011).

O sistema cerâmico para confecção de laminados IPS e.max Press tem sido largamente utilizado com sucesso nos últimos anos por apresentar uma maior translucidez que os demais sistemas, portanto qualquer alteração na cor do agente de cimentação provocará um prejuízo estético (Turgut & Bagis, 2011).

A espessura da cerâmica, composição da matriz resinosa, tipo de fotoiniciador, fonte de luz e tempo de polimerização são alguns dos fatores que influenciam no grau de conversão (GC) do agente de cimentação e por sua vez na estabilidade de cor do laminado cerâmico (Turgut & Bagis, 2011).

Noronha-Filho et al. (2010) avaliaram o GC de cimentos resinosos comerciais ativados quimicamente, dual e dual com anteparo cerâmico (IPS Empress 2 – 2mm). Os cimentos resinosos foram manipulados por 10s e em seguida divididos em três grupos: G1 (Químico) – 90s após a mistura o cimento foi acondicionado em recipiente fechado protegido da luz; G2 (Dual) – Após a mistura foi realizada a polimerização por 40s utilizando QTH (Optilux 501) $650\text{mW}/\text{cm}^2$, determinando uma dose de energia de $26\text{J}/\text{cm}^2$; G3 (Dual + anteparo) – Apresentou sistema de polimerização similar ao G2, contudo antes da polimerização era posicionado entre o corpo-de-prova e o polimerizador um anteparo cerâmico (n=5). Todos os espécimes foram armazenados por 24h e submetidos à Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

Os melhores resultados para GC foram obtidos pelo grupo G2, seguidos pelo grupo G3 e G1 evidenciando que a polimerização de compósitos resinosos quando realizada através de anteparos cerâmicos, produz menor GC ao sistema (Noronha Filho et al., 2010).

Segundo Anusavice (1998), a polimerização por luz visível é iniciada quando uma elevada concentração de radicais livres é formada, sendo necessário que um

número particular de fótons seja absorvido pelo sistema iniciador, o que é diretamente relacionado com o comprimento de onda, intensidade e tempo de exposição. Quando incrementos cerâmicos de até 2mm de espessura são expostos por 40s a dose de energia ($16\text{J}/\text{cm}^2$) e irradiância ($400\text{mW}/\text{cm}^2$) a taxa de polimerização máxima atinge (50 à 70%). Entende-se por grau de conversão o rendimento do processo de polimerização (Anusavice, 1998).

Tabela 1 - Valores máximos (ideais) de conversão de compósitos odontológicos

Grau de conversão	
50 - 70%	Anusavice, 1998
60%	Park et al., 1999
60%	Schneider et al., 2009b
60 – 65%	Brandt et al., 2010
70 – 80%	Furuse et al., 2011
80 – 90%	Miletic et al., 2012

2.1 FOTOINICIADORES

A canforoquinona é um agente iniciador fotossensível da família das diquetonas amplamente utilizada em compósitos odontológicos. Para iniciar o processo de polimerização a CQ necessita de um agente co-iniciador, sendo normalmente utilizada uma amina terciária (Tsai & Charney, 1969; Alvim et al., 2007) (Figura 1).

Apresentando um espectro de absorção em luz visível, compreendido no intervalo de comprimento de onda entre 400 e 500nm, com pico de absorção máximo em 468nm, após ativação, a CQ atinge um estado de excitação simples “*singlet state*” que não envolve mudanças em sua estrutura molecular. Em seguida,

passa ao estado mais excitado “*triplet state*” com tempo de vida curto, porém importante para que a CQ atinja seu estado mais complexo de alta excitação molecular “*exciplex*”, no qual abstrai um átomo de Hidrogênio da amina terciária resultando na formação de radicais livres, desencadeando a reação de polimerização (Tsai & Charney, 1969) (Figura 2).

Durante o processo de ativação da CQ, quando em seu estado “*triplet state*” a mesma permanece por 0,05s e não reagindo com a amina retorna a seu estado inicial. A probabilidade de encontro entre a amina e a CQ dependerá da concentração e difusão das moléculas de amina no compósito (Sakaguchi et al., 2009).

Apesar da CQ ser amplamente empregada em compósitos odontológicos, sua utilização é limitada (percentualmente) em virtude de sua toxicidade e cor amarela, onde altas incorporações a matriz resinosa implicam em prejuízo estético a compósitos que necessitem de tons mais claros. Visto que o processo de polimerização é fortemente influenciado pelo fotoiniciador, baixas incorporações da CQ dificultam a obtenção de alto rendimento nas reações de polimerização, proporcionando propriedades físicas e mecânicas insatisfatórias (Park et al., 1999; Alvim et al., 2007; Prakki et al., 2009; Brandt et al., 2011).

Da mesma forma Schneider et al. (2009a) observaram que para atingir uma reação de polimerização ideal, a concentração e proporção da CQ/amina, a estrutura molecular e a capacidade de formação de radicais livres são extremamente importantes, onde a geração de radicais é dependente direto de tais propriedades. Quando utilizadas em altas proporções, as aminas podem assumir um papel retardador e causar também instabilidade de cor do compósito em virtude de sua oxidação apresentando um tom avermelhado ao compósito.

Desta forma, a utilização do sistema iniciador CQ/amina deve ser proporcionada buscando uma concentração ideal (mínima) e associada à alta irradiância ou tempos elevados de exposição, diminuindo assim o número de monômeros residuais no compósito (Alvim et al., 2007; Prakki et al., 2009; Sakaguchi et al., 2009; Brandt et al., 2011). Contudo, a baixa eficiência na cinética de polimerização da CQ torna necessária sua incorporação em grandes quantidades para atingir um grau de conversão que possibilite propriedades físicas e mecânicas satisfatórias (Brandt et al., 2011).

Um alto grau de conversão dos compósitos proporcionam melhores propriedades mecânicas, melhor resistência ao desgaste, cisalhamento e dureza. No entanto, subpolimerização proporciona além de propriedades mecânicas deficientes uma alta toxicidade por ação dos monômeros residuais. A determinação da concentração ideal (mínima) entre CQ e amina para máxima conversão de um compósito é o ponto chave para diminuição dos efeitos indesejáveis da CQ/amina como, citotoxicidade, lixiviação e potencial mutagênico (Alvim et al., 2007; Sakaguchi et al., 2009).

Em estudo recente Alvim et al. (2007) avaliaram a concentração de CQ em três resinas compostas comerciais e seu efeito sobre a coloração final dos compósitos. Onde observaram que a incorporação exagerada de CQ buscando atingir maior grau de conversão proporcionou um elevado amarelamento, prejudicando o resultado estético final.

Yoshida & Greener (1993) avaliaram a influência de diferentes concentração de duas aminas terciárias, N,N-dimetil-p-toluidina (DMPT) e 2-(N,N-dimetilamino) etilo metacrilato (DMAEMA), utilizadas como agentes redutores em compósitos fotoativados. Os ensaios mecânicos realizados foram: microdureza Knoop, resistência à compressão, flexão e grau de conversão. A matriz resinosa utilizada

apresentava-se, sem carga inorgânica e composta por Bis-GMA, TEGDMA e UDMA (1:1) em peso, ativada por 0,5wt % de CQ e co-iniciadores DMPT ou DMAEMA nas concentrações de 0; 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 2,5wt %.

O grau de conversão foi aferido através de FTIR, não sendo encontradas diferenças significativas entre as aminas avaliadas.

Para as duas aminas testadas, as propriedades físicas apresentam relação direta com o grau de conversão, apresentando valores máximos na proporção CQ/amina (1:4). Os maiores valores atribuídos ao GC foram alcançados na proporção CQ/amina de (1:3).

Quando avaliadas as mesmas proporções de CQ/amina, as formulações contendo DMAEMA apresentaram maior GC e melhores propriedades físicas quando comparadas às formulações de DMPT (Yoshida & Greener, 1993; Furuse et al. 2011).

Sakaguchi et al. (2009) avaliaram a influência de diferentes concentrações entre CQ/amina (EDMAB) sobre o GC, dureza e contração de polimerização em compósitos dentais. Cinco grupos foram formados alterando-se a concentração do fotoiniciador (0.1, 0.2, 0.4, 0.8 e 1.6wt%) e cinco subgrupos alterando-se a concentração da amina (0.05, 0.1, 0.2, 0.4 e 0.8wt%), totalizando 25 grupos com (n=3). A matriz resinosa utilizada foi composta por BisGMA, TEGDMA e UDMA (1:1:1), associada a partículas de carga (sílica coloidal e vidro de estrôncio silanizado). Para polimerização foi utilizada uma luz de halógena (60s - 575mW/cm²). Em seus resultados, os autores observaram que altas concentrações de CQ promovem a absorção da luz nas camadas mais superficiais do compósito impedindo que esta penetre e possibilite a polimerização em camadas mais

profundas. No entanto, a máxima polimerização esta diretamente relacionada a altas taxas de GC e dureza (Sakaguchi et al., 2009).

Desta forma, foram determinadas duas concentrações ideais entre CQ/amina para se atingir alto grau de conversão e dureza. A primeira com baixa concentração de amina 1.44:0.42wt% (3.43:1) e a segunda apresentando alta concentração de amina 1.05:1.65wt% (0.63:1), sendo indicado o uso em alta concentração para espessuras acima de 4mm (Sakaguchi et al., 2009).

Rosentritt et al. (2010) avaliaram a cinética de polimerização de uma resina experimental utilizando diferentes concentrações do inibidor de polimerização Hidroxi butil tolueno (BHT). O compósito experimental foi composto por Bis-GMA/TEGDMA (50/50wt%), 0, wt% de CQ, 0,3wt% de amina como co-iniciador e BHT nas seguintes concentrações: 0,00; 0,01; 0,05; 0,10; 0,50 e 1,0wt%. Não foi observada nenhuma alteração na cinética de polimerização nas concentrações menores que 0,05wt%, contudo concentrações superiores possibilitaram reações mais lentas entre 4,5 à 9,5s.

Foi estabelecida uma correlação significativa ($R^2= 0,992$) entre a concentração do inibidor de polimerização BHT ($BHT > 0,10wt\%$) e a velocidade da reação. Justifica-se a não alteração na reação de polimerização com as concentrações inferiores a 0,10wt% a presença de impurezas no inibidor utilizado. A possibilidade de reações de polimerização mais lentas proporcionam melhor CG aos compósitos por permitir a formação de cadeias poliméricas mais longas, promovendo ao compósito propriedades físicas, mecânicas e estéticas melhores (Rosentritt et al., 2010; De Santis et al., 2010).

Buscando aperfeiçoar as deficiências atribuídas a CQ/amina, a utilização de fotoiniciadores alternativos, de maneira isolada ou em conjunto com a

canforoquinona, vem sendo pesquisado por diversos autores (Park et al., 1999; Ferracane, 2011).

Shin & Rawls (2009) pesquisaram a associação entre CQ, difeniliodônio hexafluorofosfatado e amina terciária (DMAEMA) e suas possíveis implicações no GC e estabilidade de cor em compósitos experimentais. Para isso, uma matriz resinosa composta por Bis-GMA e TEGDMA foi manipulada e inseridos os seguintes sistemas fotoiniciadores: CQ 1wt% e 3wt%, CQ e DPIHFP 1wt% e 3wt% (1:2), CQ e DMAEMA 1wt% e 3wt% (1:2) e CQ + DPIHFP + DMAEMA 1wt% e 3wt% (1:1:1) totalizando oito grupos experimentais. A polimerização dos compósitos foi realizada com auxílio de uma lâmpada de luz halógena ($400\text{mw}/\text{cm}^2$) por 5s, 20s, 40s, 60s e 120s (Shin & Rawls, 2009).

O DPIHFP apresenta-se como um sal branco, solúvel e capaz de atuar em conjunto com a CQ, melhorando o GC e as deficiências estéticas do sistema iniciador CQ/amina. O difenil iodônio presente na mistura reage com a CQ inativa por redução de elétrons, produzindo um radical fenil capaz de iniciar a reação de polimerização da CQ, tornando o sistema mais reativo e diminuindo o tempo de exposição. Seu espectro de absorção está entre 300nm e 380nm, podendo se estender em direção à região de luz visível (Ogliari et al. 2007; Shin & Rawls, 2009).

A associação CQ + DMAEMA + DPIHFP (1:1:1) 3wt% apresentou o maior GC, contudo maior escurecimento do compósito. Já os grupos CQ + DMAEMA e CQ + DMAEMA + DPIHFP 1wt% apresentaram resultados similares para o GC e menor alteração estética. Tais resultados sugerem que a associação CQ+DMAEMA+DPIHFP pode aumentar a conversão e melhorar a estética do compósito (Shin & Rawls, 2009).

Em outro estudo Park et al. (1999) avaliaram o efeito do Fenil propanodiona (PPD), de forma isolada ou combinada com CQ, atuando como fotoiniciador em compósitos odontológicos.

A uma mistura de BisGMA (30mol%); UDMA (40mol%) e TEGDMA (30mol%) foram adicionados os iniciadores PPD e CQ em concentrações de 0 a 3,2% em peso, além da associação dos dois iniciadores até o limite de 3,4% em peso. Outra variável do estudo foi o tempo de irradiação por luz halógena. O grau de conversão foi avaliado por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e análise estatística realizada pelos testes de Anova e Student-Newman-Keuls. Em seguida, foi avaliada a alteração de cor nas diferentes concentrações e associações dos fotoiniciadores (Park et al., 1999).

O uso isolado do PPD não produziu um maior GC, quando comparado à CQ. Entretanto, a combinação de PPD/CQ proporcionou valores de conversão maiores do que quando avaliados separadamente. O maior grau de conversão ocorreu na combinação entre PPD e CQ nas proporções de (1:1) até (1:4). As maiores concentrações de PPD aumentaram o grau de conversão, diferentemente da CQ, que não mostrou melhores resultados em altas concentrações (Park et al., 1999).

Os resultados do teste de percepção de cor observaram que os grupos com alta concentração de PPD apresentaram menor amarelamento que os grupos com altas concentrações de CQ (Park et al., 1999).

Desta forma, PPD é um fotoiniciador com potencial para reduzir os prejuízos estéticos de amarelamento causados pela canforoquinona, e sua associação a CQ pode melhorar o GC dos compósitos (Park et al., 1999).

Sun & Chae (2000) demonstraram que o PPD possui uma taxa de decomposição (coeficiente de extinção molar) seis a oito vezes maior que a CQ favorecendo a

produção de radicais livres. Tal fato pode ser explicado pelas reações dos radicais carbônicos, que se apresentam estruturalmente ligados, dificultando a separação.

No PPD, apesar dos grupos carbônicos apresentarem proximidade, sua ligação não é forte o suficiente para impedir o desligamento, justificando uma maior fotodecomposição do iniciador. Foi evidenciado também que na presença de amina (DMAEMA), o coeficiente de extinção molar do PPD diminui 20 a 30% enquanto a CQ aumenta 35%. Desta forma, o PPD pode ser utilizado como um fotoiniciador tão eficiente quanto a CQ, contudo deve ser utilizado com uma fonte de luz específica (Sun & Chae, 2000).

Diferente das diquetonas, o mecanismo de inicialização do PPD consiste na clivagem das ligações carbônicas (C=C) promovendo a formação de radicais livres. No entanto, afirma-se que o PPD pode também atuar na formação de radicais livres de forma semelhante à canforoquinona, auxiliado por um co-iniciador (amina). Desta forma, o PPD pode ser utilizado em conjunto com o complexo CQ/amina, possibilitando a redução destes na formulação de compósitos ou de forma isolada com a amina tornando-se uma alternativa ao uso da canforoquinona (Neuman et al., 2005).

Ao avaliar a relação entre a quantidade de amina e a taxa de polimerização máxima, GC, microdureza Knoop, solubilidade e sorção de água em compósitos com iniciadores CQ, PPD e CQ/PPD, Schneider et al. (2009a) observaram que a atuação do PPD como fotoiniciador não proporcionou melhores resultados quando comparados ao grupo controle, CQ/amina. Foi utilizada uma matriz resinosa de BisGMA / TEGDMA associada aos fotoiniciadores CQ, PPD e CQ/PPD e um agente co-iniciador (EDMAB) nas seguintes proporções: fotoiniciador/amina – 0,3 : 0,15wt% (2:1); 0,3 : 0,3wt% (1:1); 0,3 : 0,45wt% (1:1,5); 0,3 : 0,6wt% (1:2). Para

fotopolimerização foi utilizada uma fonte de luz halógena com irradiância e tempo de exposição diferente para os seguintes ensaios: Espectroscopia de Infravermelho Transformada de Fourier - 235mW/cm² por 40s e Microdureza Knoop - 514mW/cm² por 40s.

Quando associados, o grupo que apresentou melhores resultados foi CQ/PPD/amina na proporção (1:1,5), contudo CQ/amina (1:2) atingiu os valores mais significativos de GC e KHN. O uso do PPD sozinho ou em associação com a CQ não apresentou menor amarelamento quando comparado ao grupo controle. Apesar das maiores concentrações de amina estarem associadas a maior amarelamento dos compósitos, os valores mais expressivos dos ensaios realizados foram obtidos nas concentrações de maior valor (Schneider et al., 2009a).

Brandt et al. (2011) avaliaram a influência do fotoiniciador no grau de conversão, microdureza Knoop e adesão de compósitos fotopolimerizados por diferentes fontes de luz. A utilização de altas doses de energia (35,5J/cm²) no presente estudo teve como objetivo potencializar o DC dos compósitos afetados pela variável fonte de luz. Os sistemas iniciadores utilizados no estudo foram: CQ/amina – 470nm (2:1), PPD/amina – 398nm (2:1) e CQ/PPD/amina (1:1:1) associados a uma matriz resinosa composta por Bis-GMA, TEGDMA e UDMA . As fontes de luz utilizadas no estudo foram: QTH - XL 2500 (484nm), Led Ultrablue IS (456nm) e Led Ultralume 5 (454nm). A proporção utilizada entre CQ e amina foi estabelecida em estudos anteriores, que encontraram altos valores de conversão na proporção 2:1 (amina/CQ) (Yoshida & Greener, 1993; Brandt et al., 2010). No presente estudo o PPD/CQ/amina e PPD/amina apresentaram valores de GC e microdureza knoop similares a CQ/amina quando ativados por FL específica (LED de segunda geração), contudo quando ativado por QTH PPD/amina apresentou valores inferiores

comparados aos demais grupos. Desta forma a seleção correta da FL é fundamental para obtenção de GC e KHN favoráveis (Brandt et al., 2011).

Frente as atuais divergências quanto ao uso do PPD isoladamente ou associado ao complexo CQ/amina (Ikemura et al., 2008; Cramer et al., 2011) e por apresentar toxicidade similar a CQ (Christensen et al., 2010), a utilização do óxido bis-aquil-fosfínico – Irgacure 819 (BAPO) como fotoiniciador tem demonstrado bons resultados na formação de radicais livres (Figura 3).

Apresentando absorção de luz no comprimento de onda próximo a 400nm, o BAPO tem em sua cinética de polimerização a destruição do cromóforo responsável pela absorção próxima ao UV, causando o fotocloreamento da molécula, o que impede que o fotoiniciador cause amarelamento do polímero. Estudos com FTIR mostraram que este fotoiniciador favorece uma alta conversão das ligações duplas acrílicas, quando comparado a outros fotoiniciadores em formulações de tintas acrílicas que contém altas concentrações de pigmentos (Rutsch et al., 1996).

Decker et al. (2001) avaliaram o desempenho do óxido bis-aquil-fosfínico como agente fotoiniciador, observando sua eficiência em diferentes tipos de resinas (não odontológicas) polimerizadas por luz ultravioleta. Foi utilizada espectroscopia no infravermelho em tempo real para monitorar o processo de polimerização de finas camadas de tinta acrílica expostas a FL. Quando comparado ao fotoiniciador óxido 2,4,6-trimetil-benzoil-difenil-fosfínico (Lucirin TPO) que apresenta faixa de absorção e características estéticas similares ao BAPO, o mesmo apresentou maior grau de conversão e profundidade de polimeriza, em virtude da sua rápida fotólise. (Ikemura et al., 2008; Ikemura & Endo, 2010).

Empregado amplamente na indústria, o BAPO tem apresentado vantagens sobre o sistema tradicional (CQ/amina). Maior reatividade na reação de polimerização, estética e GC similar a CQ/amina são observados quando ativado por FL halógena.

Ao contrário do sistema CQ/amina, que inicia o processo de polimerização por abstração de hidrogênio, o BAPO tem seu mecanismo de polimerização por α -clivagem na ligação (C – P) não necessitando de co-iniciadores na reação. Em seguida são formados dois radicais capazes de iniciar o processo de polimerização com tempo de reação diferentes (Ikemura et al., 2008; Ikemura & Endo, 2010) (Figura 4).

Ikemura et al. (2008) avaliaram o comportamento dos fotoiniciadores óxido aquil-fosfinico (APO) e óxido bis-aquil-fosfinico (Irgacure 819 - BAPO) comparando-os ao complexo CQ/amina terciária (EDMAB). Cinquenta e seis tipos de resinas fotopolimerizáveis experimentais (Bis-GMA/TEGDMA) foram preparados utilizando os fotoiniciadores nas seguintes proporções: BAPO e APO (1,0wt%) e CQ/amina (0,5/1,0wt). Os testes realizados durante o estudo foram grau de conversão, espectroscopia (UV-Vis) e polimerização por calorimetria diferencial por varredura (photo-DSC). Embora BAPO tenha apresentado maior reatividade do que CQ / EDMAB, devido a seu mecanismo de formação de radicais livres, apurou-se que não houve diferenças estatisticamente significativas no DC (%), ($p < 0,05$). Contudo, o tempo de polimerização foi significativamente influenciado pela concentração do fotoiniciador, obtendo-se conversão de 51,2% para o BAPO e 47,5% para CQ/amina após trinta segundos de polimerização. Neumann et al. (2005) avaliaram o coeficiente de extinção molar e a eficiência de absorção de três fotoiniciadores CQ, PPD e BAPO.

BAPO e PPD apresentaram seus picos de absorção em 370nm e 398nm (UV) respectivamente, enquanto a CQ apresentou seu pico de absorção em 470nm (UV-Vis). O coeficiente de extinção molar do BAPO apresentou-se maior que CQ e PPD quando ativados por QTH. PPD e CQ apresentaram valores de extinção molar semelhantes em 470nm.

Uma eficiente absorção dos fotoiniciadores depende de uma boa correlação entre o espectro de emissão das FL e o espectro de absorção dos fotoiniciadores. Contudo o pico de absorção dos iniciadores alternativos se apresentam próximos a região UV podendo se estender sutilmente para o espectro de luz visível. Desta forma, a geração de radicais para promoção do processo de polimerização quando utilizado LED de segunda geração não é muito eficiente, entretanto o uso de QTH ou LED de terceira geração proporcionará um considerável aumento (Neumann et al., 2006; Ilie & Hickel, 2008; Miletic & Santini, 2012; Schneider et al., 2012).

Neumann et al. (2006) avaliaram o espectro de absorção, eficiência de absorção e eficiência de polimerização de quatro fotoiniciadores (CQ, PPD, BAPO e Lucirin TPO), por Espectrometria UV-Vis (200-600nm), polimerizados por duas fontes de luz: Optilux (QTH) e Ultrablue IS (LED).

Após ativação por LED a CQ apresentou o melhor coeficiente de extinção molar (eficiência de absorção) - (3.62) seguida por PPD (2.73), BAPO (1.86) e Lucirin (0.40). Contudo, ativado por QTH, BAPO (5.15) apresentou melhor desempenho seguido por Lucirin (4.38), PPD (2.56) e CQ (2.14). Apesar de obter melhor desempenho de absorção e formação de radicais, TPO apresentou melhores resultados que BAPO, em virtude de melhor eficiência de polimerização na reação em aproximadamente quatro vezes (Neumann et al., 2006).

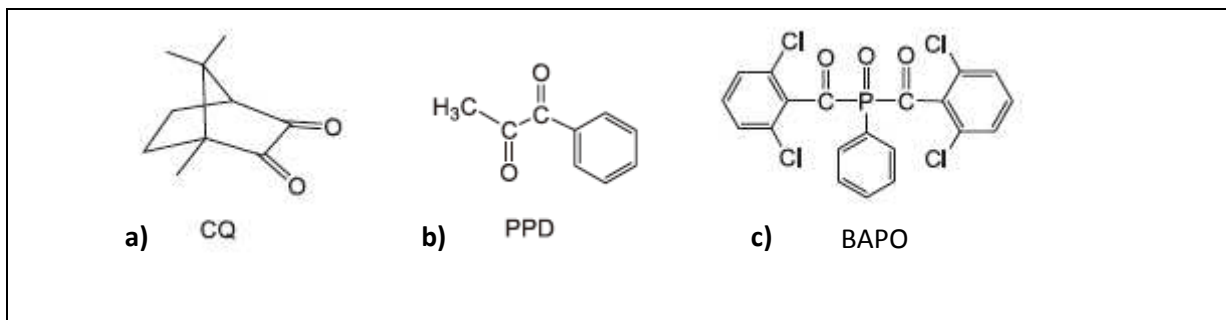


Figura 1 - Estrutura molecular dos fotoiniciadores. a) Canforoquinona (CQ); b) Fenil propanodiona (PPD); c) Óxido bis-aquil-fosfínico (BAPO)
 Fonte: Neumann et al.(2006)

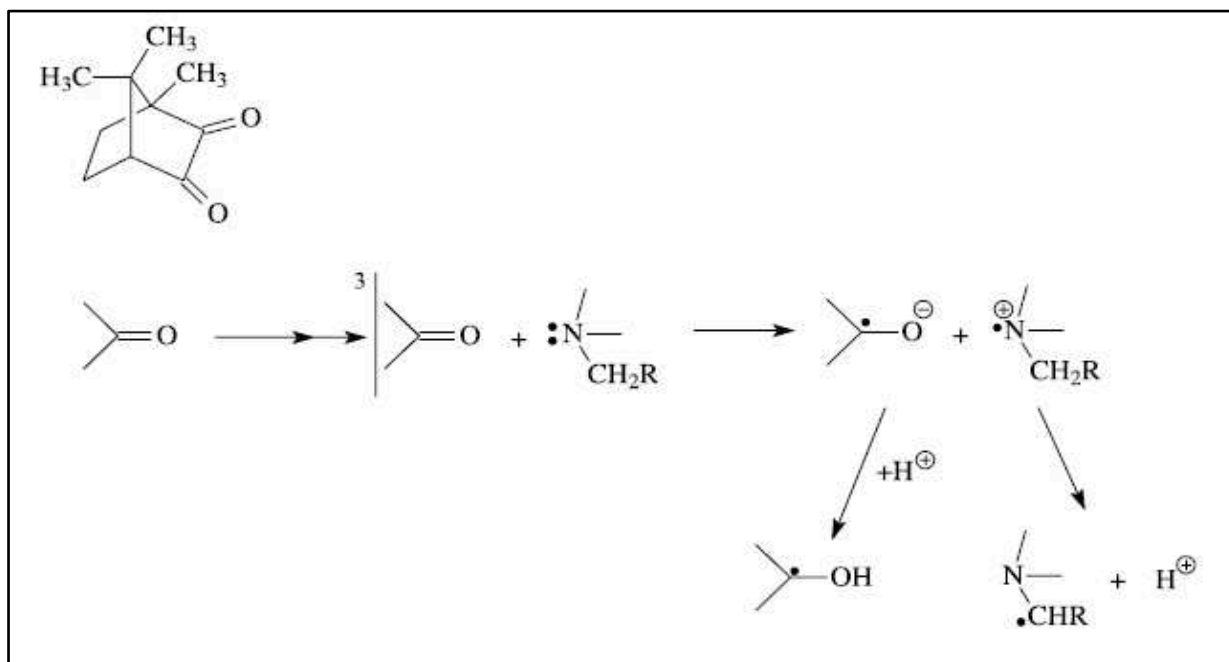


Figura 2 – Cinética de produção de radicais por absorção de fótons, Canforoquinona
 Fonte: Neumann et al. (2006)

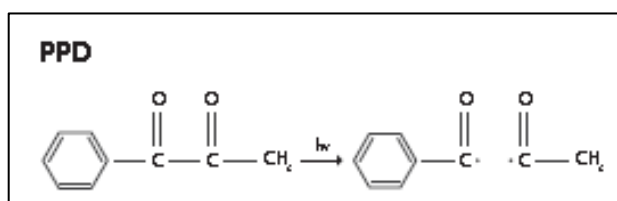


Figura 3 – Cinética de produção de radicais por clivagem das ligações (C=C), Fenil propanodiona
 Fonte: Neumann et al. (2006)

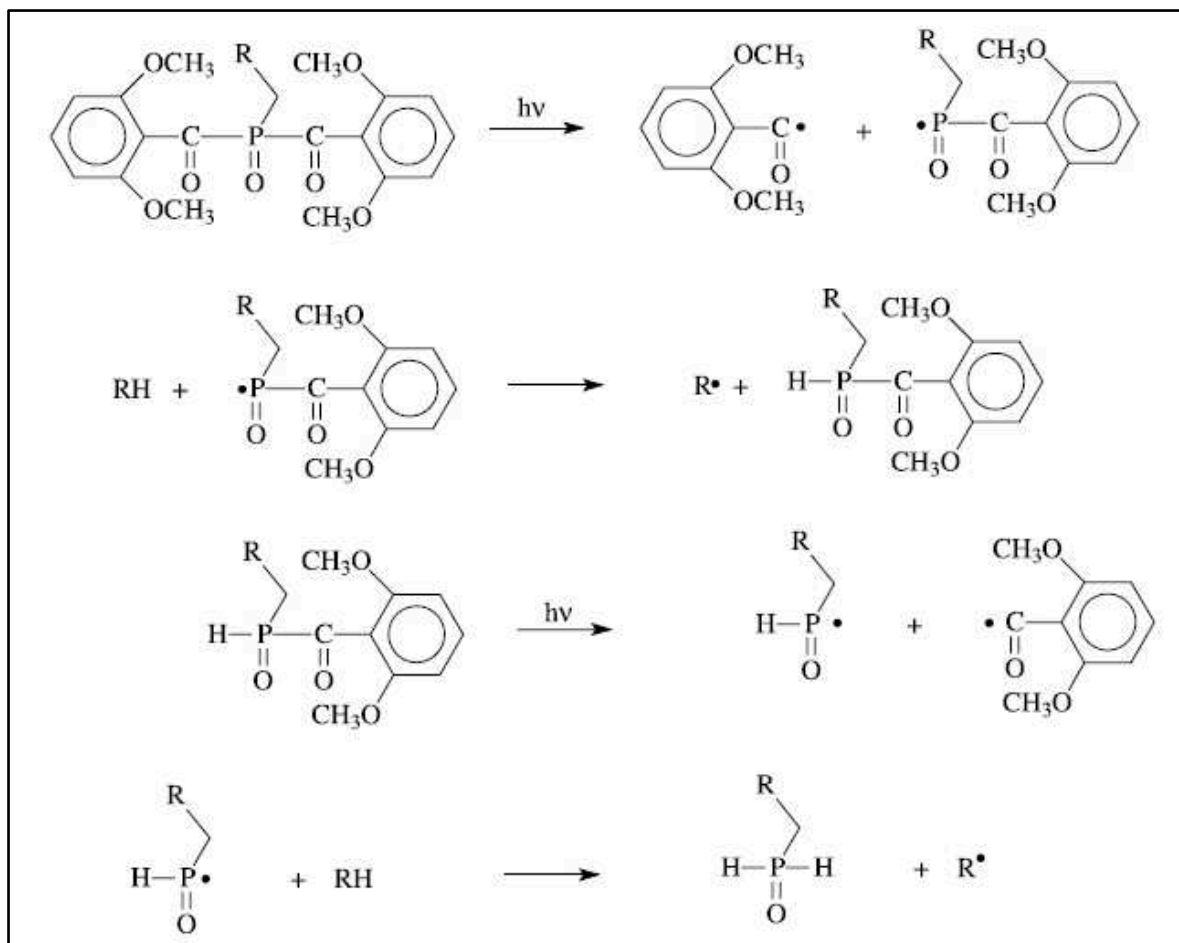


Figura 04 – Cinética de produção de radicais por α -clivagem das ligações entre carbono e fósforo (C - P) - Óxido bis-aquil-fosfínico
 Fonte: Neumann et al. (2006)

2.2 FONTES DE LUZ (FL)

Com o objetivo de aumentar a capacidade de absorção dos fotoiniciadores durante a reação de polimerização, melhorar as propriedades físicas, mecânicas, e biológicas dos compósitos e proporcionar uma estética mais favorável, diversos autores vêm pesquisando a melhor correlação entre fonte de luz e fotoiniciador.

A primeira geração de LED foi introduzida inicialmente de forma comercial no final de 2000, apresentava múltiplos LED (30 – 260mW/cm²) produzindo energia

suficiente para polimerização de compósitos com CQ, contudo necessitava de tempos de exposição maiores que o QTH e produziam pouca profundidade de polimerização. Por possuir espectro de emissão específico (450nm – 470nm), quando utilizado em compósitos com fotoiniciadores alternativos não produziam nenhum tipo de polimerização (Rueggeberg, 2011).

A principal modificação na segunda geração de LED diz respeito à utilização de um único LED de alta potência ($400\text{mW}/\text{cm}^2$ – $1500\text{mW}/\text{cm}^2$), agregando um grande aumento na potência de saída e em contrapartida alto aquecimento. Quando utilizado com o sistema CQ/amina atingiu tempos de exposição menores que os obtidos pelo QTH, contudo permaneceu com curto espectro de emissão perpetuando sua incapacidade de polimerizar espectros fora do comprimento de onda 450nm – 470nm (Rueggeberg, 2011).

Com o objetivo de produzir comprimento de onda capaz de sensibilizar compósitos que utilizem fotoiniciadores alternativos (PPD, BAPO, TPO e outros) e convencionais (CQ), as FL tipo LED de terceira geração possuem LED iguais aos das FL de segunda geração associados a LED de baixa potência que emitem luz no comprimento de onda próximo do UV, possibilitando um amplo espectro de emissão (400nm – 500nm) (Rueggeberg, 2011).

Nuemann et al. (2005) observaram que em virtude do seu estreito espectro de emissão de luz LED de primeira e segunda geração não devem ser utilizados com BAPO. Quando utilizado LED de terceira geração ou QTH é encontrado bom GC. Os autores observaram efeito sinérgico entre BAPO e CQ/amina quando ativado por QTH ou LED de terceira geração.

Ao avaliarem a influência do fotoiniciador no GC, microdureza Knoop e adesão em compósitos fotopolimerizados por diferente fontes de luz Brandt et al. (2011)

observaram que o tipo de fonte de luz é decisivo para obtenção de favoráveis DC e KHN. Foram avaliados os fotoiniciadores CQ e PPD isolados e de forma conjunta ativados por diferentes fontes de luz: XL 2500 (QTH), LED Ultrablue IS e LED Ultralume 5. Ativado por luz halógena o PPD apresentou baixo grau de conversão e microdureza Knoop, diferente da CQ que apresentou melhores resultados de DC e KHN, devido ao espectro e pico de absorção da canforoquinona estar contido no espectro de emissão da fonte de luz halógena. Já a FL Ultrablue IS, promoveu resultados de DC e KHN similares entre PPD e CQ. Maior dureza foi associada ao PPD quando ativado por Ultralume 5.

A emissão de luz utilizada nos aparelhos fotopolimerizadores podem ser caracterizadas como: contínua, progressiva e pulse-delay. A utilização do modo soft-start (progressivo/pulse) tem como objetivo proporcionar uma menor contração marginal, contudo não atinge um GC satisfatório quando comparado ao modo contínuo. Desta forma, mesmo que o grau de conversão seja equivalente, a disponibilização de energia (dose de energia (Joules)) para reação de polimerização não permite uma densidade molecular ideal (Cross link) proporcionando propriedades físicas ao compósito deficientes, tendo o processo de fotopolimerização influencia direta nas propriedades finais dos compósitos odontológicos (Dewaele et al., 2009).

Ao avaliar o protocolo de polimerização de um compósito experimental BisGMA / TEGDMA (1:1); 0,5wt% Canforoquinona; 0,5wt% amina, polimerizado por fotopolimerizador de luz halógena (Optilux 5) em modo contínuo, progressivo e pulse-delay por 20s e 40s com doses de energia de 6000 e 12000mJ/cm² os autores concluíram que as propriedades dos compósitos são influenciadas pela quantidade de energia disponibilizada durante a polimerização uma baixa dose de energia, no

primeiro momento da polimerização, proporciona uma maior mobilidade dos radicais livres na trama monomérica, podendo aumentar o grau de conversão. Já uma dose de energia ideal para promover uma reação de polimerização com rendimento satisfatório depende do tipo e concentração do sistema iniciador (Dewaele et al., 2009; Li et al., 2009).

Bramra et al. (2010) têm demonstrado que a profundidade de polimerização, compressão, flexão, dureza e grau de conversão obtidos com LED pode ser similar ou igual aos obtidos com QTH. O autor avaliou se diferentes graus de irradiância e pontas polimerizadoras alterariam as propriedades mecânicas de compósitos. Para isso, foram utilizados dois aparelhos fotopolimerizadores de mesmo fabricante Elipar freelight 2, associados a dois tipos de pontas ativadoras com diâmetros diferentes (8,0mm e 13,0mm). As irradiâncias foram mensuradas com auxílio de um radiômetro acoplado em uma FL - Optilux 501 em quatro configurações com (n=7). Os compósitos utilizados para o experimento foram: Z100, Z250, P60 e XT. O tempo de polimerização utilizado foi recomendado pelo fabricante. As amostras apresentaram dimensões de (25mm x 2mm x 2mm), sendo confeccionados vinte corpos-de-prova para cada grupo (n=16).

Por apresentar um processo de polimerização auto-limitante, dependente da quantidade de radicais livres possíveis de serem formados, uma FL que apresente uma irradiância elevada não tem melhores resultados sobre FL que possibilite completa conversão dos radicais (Bramra et al., 2010).

3 PROPOSIÇÃO

O propósito deste estudo foi investigar a influência de diferentes sistemas fotoiniciadores em cimentos resinosos experimentais fotoativados por luz de lâmpada de quartzo-tungstênio-halogênio ou LEDs de segunda e terceira gerações, no grau de conversão, resistência à mini-flexão, módulo de elasticidade e microdureza Knoop.

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- A utilização do DFIHFP poderá melhorar as propriedades de todos os cimentos resinosos experimentais, independente do sistema fotoiniciador e fonte de luz usada;
- Os sistemas fotoiniciadores alternativos (BAPO; PPD) poderão melhorar as propriedades dos cimentos experimentais atuando de forma isolada ou em conjunto, independente da fonte de luz utilizada;
- O uso do LED de terceira geração proporcionará propriedades físicas e mecânicas superiores aos cimentos experimentais quando comparado a QTH e LED de segunda geração.

4 MATERIAIS E MÉTODO

4.1 DELINEAMENTO DO ESTUDO

Os equipamentos utilizados para realização dos ensaios do presente estudo foram disponibilizados pelos Laboratórios de Materiais Dentários e Dentística dos Cursos de Pós-Graduação da Faculdade de Odontologia de Piracicaba/Unicamp.

Tabela 2 – Delineamento do estudo

1. Unidade experimental	<ul style="list-style-type: none"> - Matriz orgânica (40%): BisGMA e TEGDMA (50%) - Partículas de carga (60%): BaAlSi (80%) e SiO₂ (20%) - Co-iniciador: Amina terciária (DMAEMA)
2. Variáveis	<ul style="list-style-type: none"> - Fotoiniciadores: CQ, PPD e BAPO - Co-iniciador: Difeniliodônio Hexafluorofosfatado (DF) - Fontes de luz: LED e Luz Halógena
3. Amostras	<ul style="list-style-type: none"> - Dimensões: 7,0 x 2,0 x 1,0mm - n = 360
4. Fator em estudo	<ul style="list-style-type: none"> - Grau de conversão - Módulo de elasticidade - Resistência à mini-flexão - Microdureza Knoop

4.2 PREPARO DOS CIMENTOS RESINOS EXPERIMENTAIS

Foram utilizados para o preparo da matriz orgânica dos cimentos resinosos experimentais os monômeros dimetacrilatos BisGMA - Bisfenol glicidil dimetacrilato Sigma – Aldrich, Milwaukee, USA) 50% em massa e TEGDMA - Trietileno glicol dimetacrilato (Sigma – Aldrich, Milwaukee, USA) 50% em massa (Figura 5).



Figura 5 - Matriz Orgânica dos cimentos resinosos experimentais (Bisfenol glicidil dimetacrilato – BisGMA ; Trietileno glicol dimetacrilato – TEGDMA)

Como carga inorgânica utilizou-se partículas de Bário-Alumínio-Silicato - BaAlSi 1,0 μ m e Sílica Coloidal - SiO₂ 0,04 μ m, silanizadas com γ -metacriloxipropil trimetoxissilano (Sigma – Aldrich, Milwaukee, USA). As partículas de carga foram utilizadas na proporção de 65% em massa, sendo que desta proporção, 80% de partículas de BaAlSi e 20% de SiO₂ (Figuras 6 e 7).



Figura 6 – Sílica Coloidal (SiO₂)

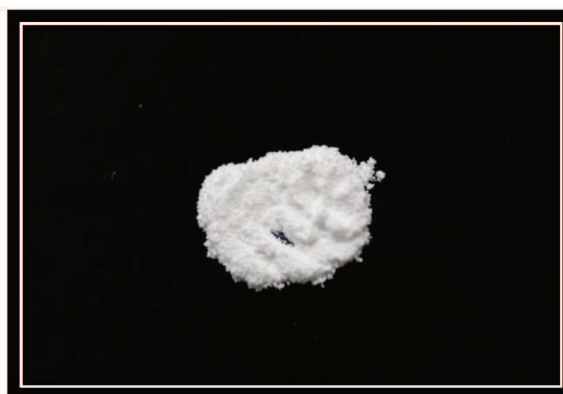


Figura 7 – Bário Alumínio Silicato (BaAlSi)

As substâncias utilizadas nos sistemas de fotoiniciação da matriz orgânica foram os fotoiniciadores CQ - Canforoquinona (Sigma – Aldrich, Milwaukee, USA), PPD - Fenil Propanodiona (Sigma – Aldrich, Milwaukee, USA) e BAPO - Óxido bis-aquil fosfínico (Ciba-Geigy, Basel, Switzerland). Os agentes co-iniciadores foram a amina DMAEMA - Dimetil amino etil metacrilato e DFIHFP – Difeniliodônio Hexafluorofosfatado (Sigma – Aldrich®, Milwaukee, USA) (Figuras 8 a 11).

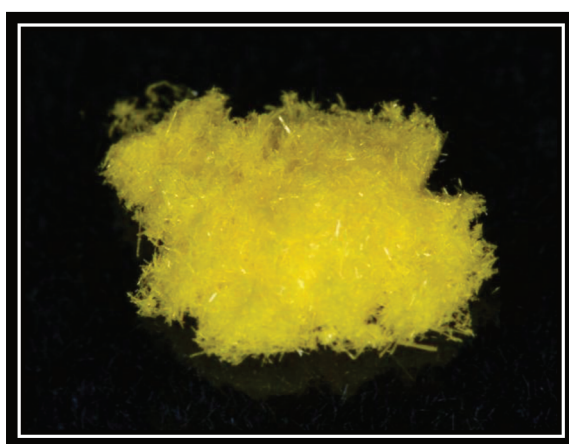


Figura 8 – Canforoquinona (CQ)



Figura 9 – Óxido bis-aquil -fosfínico (BAPO)



Figura 10 - Fenil Propanodiona (PPD)

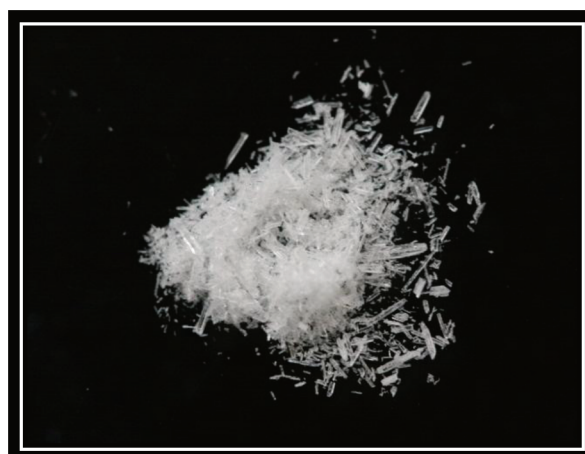


Figura 11 – Difeniliodônio Hexafluorofosfatado (DFIHFP)

Desta forma, 12 cimentos resinosos foram sintetizados com diferentes sistemas de fotoiniciação, nomeados e obedecendo as proporções apresentadas na tabela 3.

Tabela 3 – Divisão dos grupos e composição dos cimentos resinosos experimentais

Grupos n = 10	Fotoiniciadores			Co- iniciador
	CQ (%wt)	PPD (%wt)	BAPO (%wt)	DFIHFP (%wt)
G1	0,5*	-----	-----	-----
G2	0,5*	-----	-----	0,2
G3	-----	0,45*	-----	-----
G4	-----	0,45*	-----	0,2
G5	-----	-----	1,26*	-----
G6	-----	-----	1,26*	0,2
G7	0,25*	0,23*	-----	-----
G8	0,25*	0,23*	-----	0,2
G9	0,25*	-----	0,63*	-----
G10	0,25*	-----	0,63*	0,2
G11	-----	0,23*	0,63*	-----
G12	-----	0,23*	0,63*	0,2

(*) Diferentes concentrações em %wt (porcentagem em massa) foram usadas entre os fotoiniciadores, afim de, manter a mesma % mol (porcentagem em mol)

A porcentagem em massa (wt%) utilizada para os fotoiniciadores e co-iniciador foram determinadas baseada no peso total do matriz resinosa.

O co-iniciador DMAEMA (Sigma – Aldrich, Milwaukee, USA) estará presente em todas as formulações na proporção de 0,2% em massa.

Para a prevenção da polimerização espontânea dos dimetacrilatos foi adicionado 0,1% em peso, de BHT (Hidroxi butil tolueno), (Sigma – Aldrich, Milwaukee, USA).

Todas as proporções das substâncias químicas utilizadas para composição dos cimentos resinosos experimentais foram pesadas em uma balança analítica com precisão de 0,0001g (Chyo JK-180, Chyo Balance Corp., Tokyo - Japan).

Os cimentos resinosos foram acondicionados em frascos de vidro de cor âmbar envoltos em papel alumínio e permaneceram em ambiente refrigerado (18°C).

4.3 ANÁLISE DAS FONTES DE LUZ

Os aparelhos fotoativadores utilizados neste estudo foram:

1. Fonte de luz convencional baseada em lâmpada de halogênio-quartzo-tungstênio (QTH) XL2500 (3M/ESPE[®], St Paul, EUA) (Figura 14).
2. Fonte de luz emitida por diodos (LED) Free Light 2 (3M/ESPE[®], St Paul, EUA) (Figura 13).
3. Fonte de luz emitida por diodos (LED) Bluephase (Ivoclar Vivadent[®], Liechtenstein) (Figura 12).



Figura 12 – Bluephase



Figura 13 – Free Light 2



Figura 14 – XL 2500

Todos os aparelhos fotoativadores foram programados a emitir seu espectro de luz no modo contínuo e permaneceram ligados a uma corrente estabilizada de 110V.

A caracterização das fontes de luz utilizadas foi realizada por meio da avaliação da potência, irradiância e determinação dos espectros emitidos pelas fontes de luz. Os diâmetros das pontas de saída da luz foram aferidos com um paquímetro digital (Mitutoyo, Japão), para a determinação da área de cada ponta dos aparelhos (Figuras 15 a 18). Com o objetivo de anular o efeito da variável “área da ponta do aparelho fotoativador”, a fonte de luz que apresentou o menor valor de área serviu como parâmetro (QTH XL 2500 – 7,84mm).



Figura 15 – Análise da ponta emissora (XL2500)

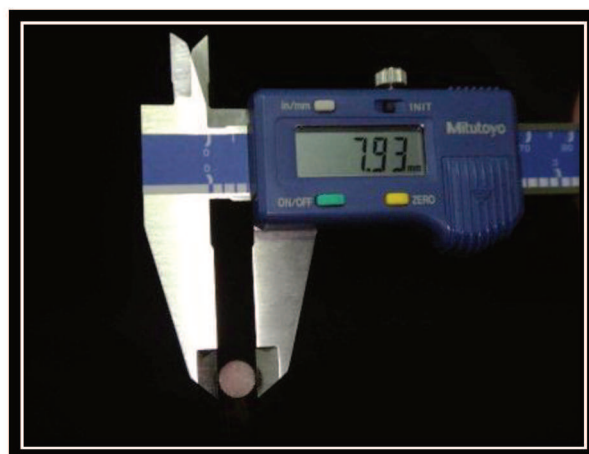


Figura 16 – Análise da ponta emissora (Free Light 2)



Figura 17 – Análise da ponta emissora (Bluephase)



Figura 18 – Anteparo (padronização das fontes de luz)

A potência (mW) de todas as fontes de luz foi mensurada por um medidor de potência Ophir 10A-V2-SH (Ophir Optronics[®], Har – Hotzvim, P.O.B. 45021, Jerusalém 91450, Israel) (Figura 19), acoplado a um microprocessador NOVA (Ophir Optronics[®], Har – Hotzvim, P.O.B. 45021, Jerusalém 91450, Israel).



Figura 19 – Medidor de potência Ophir

Desta forma, um anteparo plástico, de cor escura (marrom), apresentando 0,4mm de espessura e uma perfuração com 7,00mm de diâmetro, foi instalado no medidor de potência durante a análise das fontes de luz proporcionando a padronização desejada (Figuras 20 a 22).

Com estes dados foi determinada a irradiância de cada fonte de luz utilizando a fórmula:

Fórmula 1 :

$$\text{Irradiância (mW/cm}^2\text{)} = \text{Potência (mW)} / \text{Área (cm}^2\text{)}$$

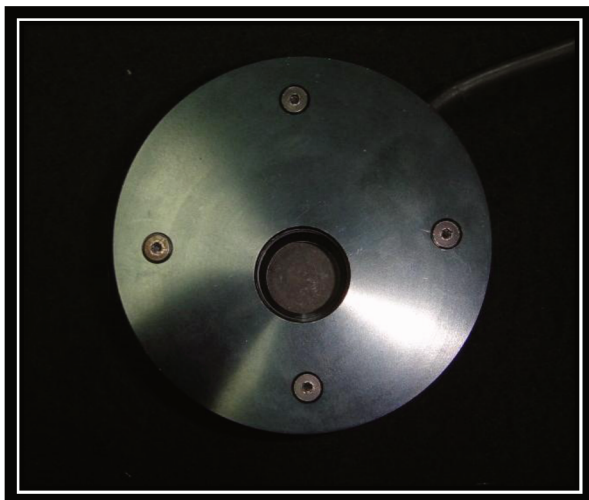


Figura 20 – Leitor do medidor de potência

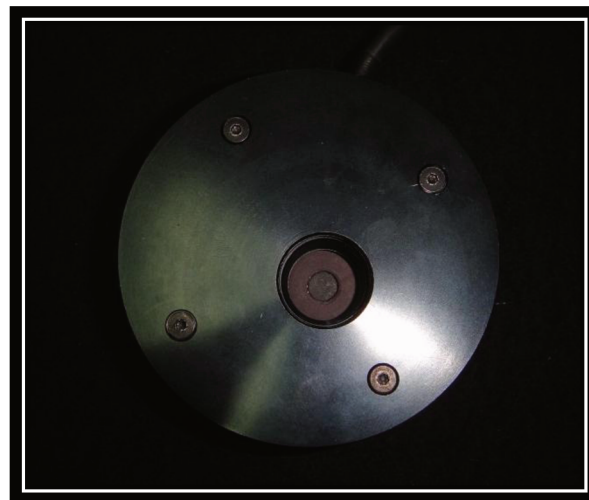


Figura 21 – Leitor com anteparo instalado

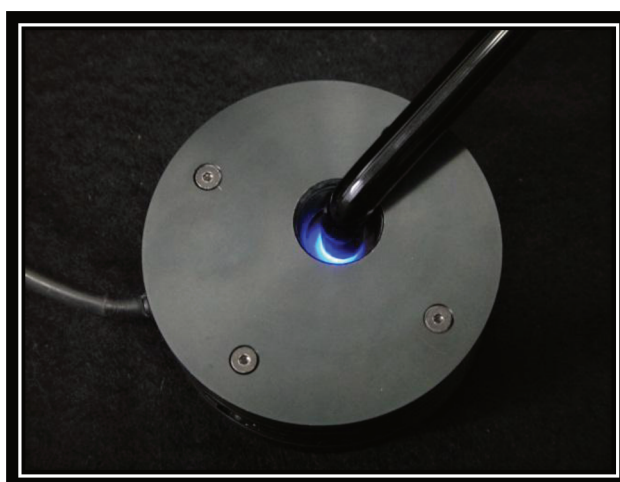


Figura 22 – Mensuração da potência (XL2500)

Assim, a dose de energia total foi igualada através de diferentes tempos de exposição para cada fonte de luz.

Fórmula 2:

$$\text{Dose de energia (mJ/cm}^2\text{)} = \text{Irradiância (mW/cm}^2\text{)} \times \text{Tempo de exposição (s)}$$

Tabela 4 - Análise das fontes de luz

Fonte de luz	Ponta emissora de luz (mm)	Irradiância (mW/cm ²)	Potência (mW)	Tempo de exposição (s)	Dose de energia (J/ cm ²)
XL 2500	7,84**	900	350	40	36
Freelight 2	7,93**	880	345	41	36
Bluephase	9,96**	1690	660	21	36

* Valores estabelecidos após análise das fontes de luz e cálculos de irradiância (Fórmula 2)

** As análises das fontes de luz foram realizadas com as pontas dos aparelhos padronizadas em 7mm

A distribuição dos espectros emitidos pelas fontes de luz foi obtida com auxílio de um espectrômetro USB 2000 (Ocean Optics[®], Dunedin, FL, 34698, EUA), com um corretor cossenoidal, conectado a um computador. Os valores de irradiância (mW/cm²) e dos espectros emitidos foram transferidos para o “software” Origin 8.0 (OriginLab Corp[®]. Northampton, MA 01060, EUA) para obtenção, por meio de cálculos integrais de área, dos valores de irradiância de cada fonte de luz em determinadas regiões do espectro (Tabela 4).

Todas as medidas foram realizadas com e sem o uso de uma faceta cerâmica com 13mm x 1,0mm (IPS e.max-Press, Ivoclar Vivadent, Liechtenstein) como anteparo (Figuras 23 e 24).

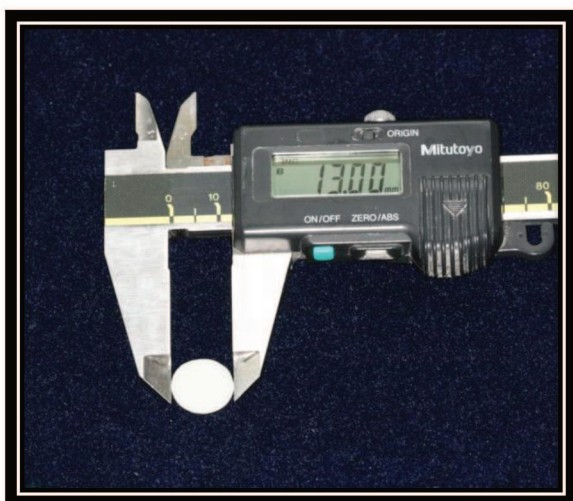


Figura 23 – Pastilha cerâmica IPS e.max – Press, (diâmetro)



Figura 24 – Pastilha cerâmica IPS e.max – Press, (espessura)

4.4 PREPARO DAS AMOSTRAS

Com auxílio de uma matriz mestre em teflon, 36 matrizes de silicone por adição (Express/ 3M ESPE[®], St Paul, EUA) com 7,0mm de comprimento, 2,0mm de largura e 1,0mm de altura foram confeccionadas (Figura 25). Os cimentos resinosos foram inseridos em incremento único, cobertos com uma tira matriz de poliéster, uma placa de vidro (1,0mm) e sobre ela, uma pastilha em cerâmica IPS e.max Press com 1,0mm de espessura (Figuras 26 a 28). Em seguida, os procedimentos de fotoativação foram realizados com a ponta do aparelho fotoativador encostada perpendicularmente na pastilha cerâmica (Figura 29).

A matriz de poliéster e a placa de vidro foram utilizadas para diminuir a inibição da reação de polimerização pelo oxigênio na camada superficial, planificar o topo do corpo-de-prova e evitar que ocorra união entre o cimento resinoso e a cerâmica, dessa forma, facilitando a remoção da amostra. Logo após a polimerização, os corpos-de-prova foram removidos da matriz em silicone e submetidos a polimento por 20s com lixa de granulação 1200, suas bases identificadas com caneta piloto vermelha e separados por grupos e subgrupos em estojos plásticos individuais.

A escolha de diferentes tempos de ativação teve o objetivo de estabelecer uma densidade de energia aproximada de 36,0J/cm². Para cada fotoativação, uma nova matriz de acetato foi utilizada, a fim de prevenir alteração na intensidade de luz. Após polimerização de cada grupo (n=10) a matriz em silicone de adição era substituída, impedindo a contaminação entre os cimentos experimentais. Todas as amostras foram confeccionadas em ambiente com temperatura controlada em 25°C,

com variação de 1°C. Três sistemas fotoiniciadores foram avaliados e para cada grupo foram confeccionadas dez amostras (n=360).



Figura 25 – Matriz em silicone de adição

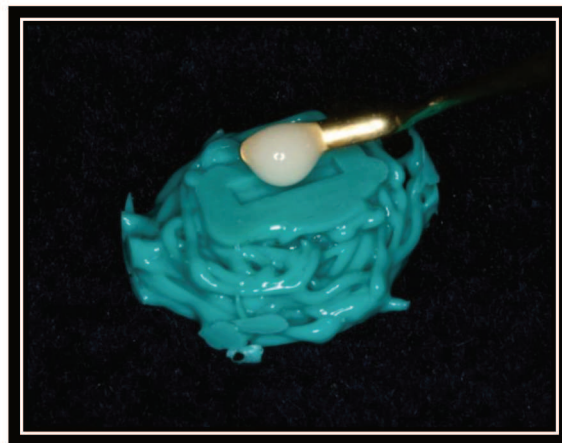


Figura 26 – Inserção em incremento único

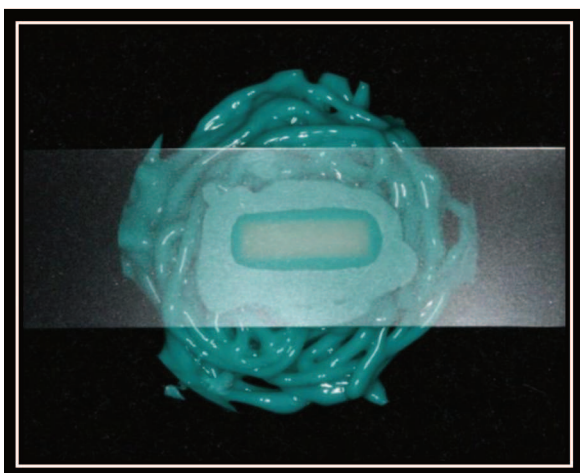


Figura 27 - Assentamento da matriz de poliéster

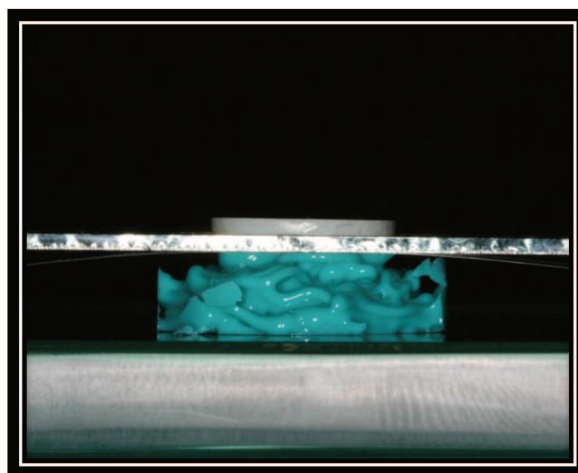


Figura 28 – Conjunto matriz de poliéster, placa de vidro e anteparo cerâmico

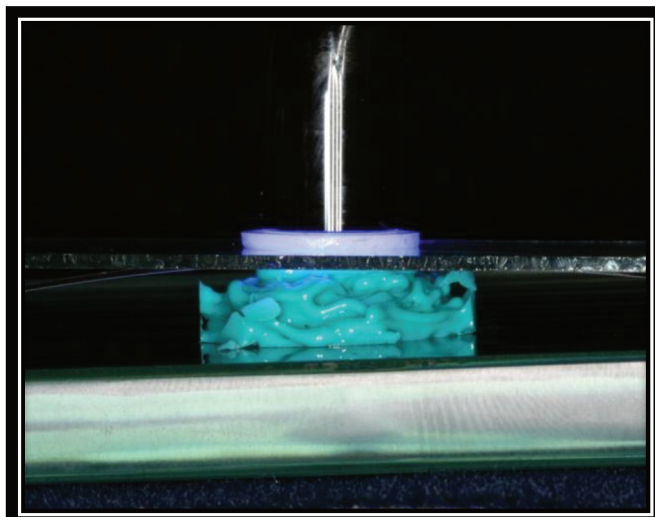


Figura 29 – Polimerização e confecção do corpo de prova, fonte de luz perpendicular e em contato com o anteparo

4.5 ANÁLISE DO GRAU DE CONVERSÃO

Após 24 horas de armazenagem a seco em estufa a temperatura de 37°C, as amostras foram submetidas à avaliação do grau de conversão monomérica (n=10) por Espectroscopia de Infravermelho Transformada de Fourier - FTIR (Spectrum 100® - PerkinElmer, Shelton, USA).

Os cimentos resinosos não curados também foram analisados para servir de referência para as amostras polimerizadas.

As mensurações foram feitas em absorbância, com o FTIR operando sob as seguintes condições: comprimento de onda entre 300cm⁻¹ – 4000cm⁻¹; resolução de 4cm⁻¹ e 32 varreduras. Na análise do espectro será considerado o intervalo de 1660cm⁻¹ a 1590cm⁻¹, para a observação dos sinais em 1608cm⁻¹ e 1638cm⁻¹, característico das ligações vinílicas aromáticas do bisfenol e alifáticas do grupamento funcional metacrilato, respectivamente. As alturas dos picos nestes

sinais será medida usando uma linha base tangenciando o espectro nos números de onda 1591cm^{-1} e 1652cm^{-1} (Figuras 30 a 32).

Com estes dados, o grau de conversão foi determinado utilizando a seguinte fórmula:

Fórmula 3: Ligações duplas residuais (%) = absorção 1638cm^{-1} / absorção 1608cm^{-1}

$$\frac{\text{(amostras polimerizadas)} \times 100}{\text{absorção } 1638\text{cm}^{-1} / \text{absorção } 1608\text{cm}^{-1}} \text{ (amostras não-polimerizadas)}$$

Grau de conversão (%) = 100 – Ligações duplas residuais (%)

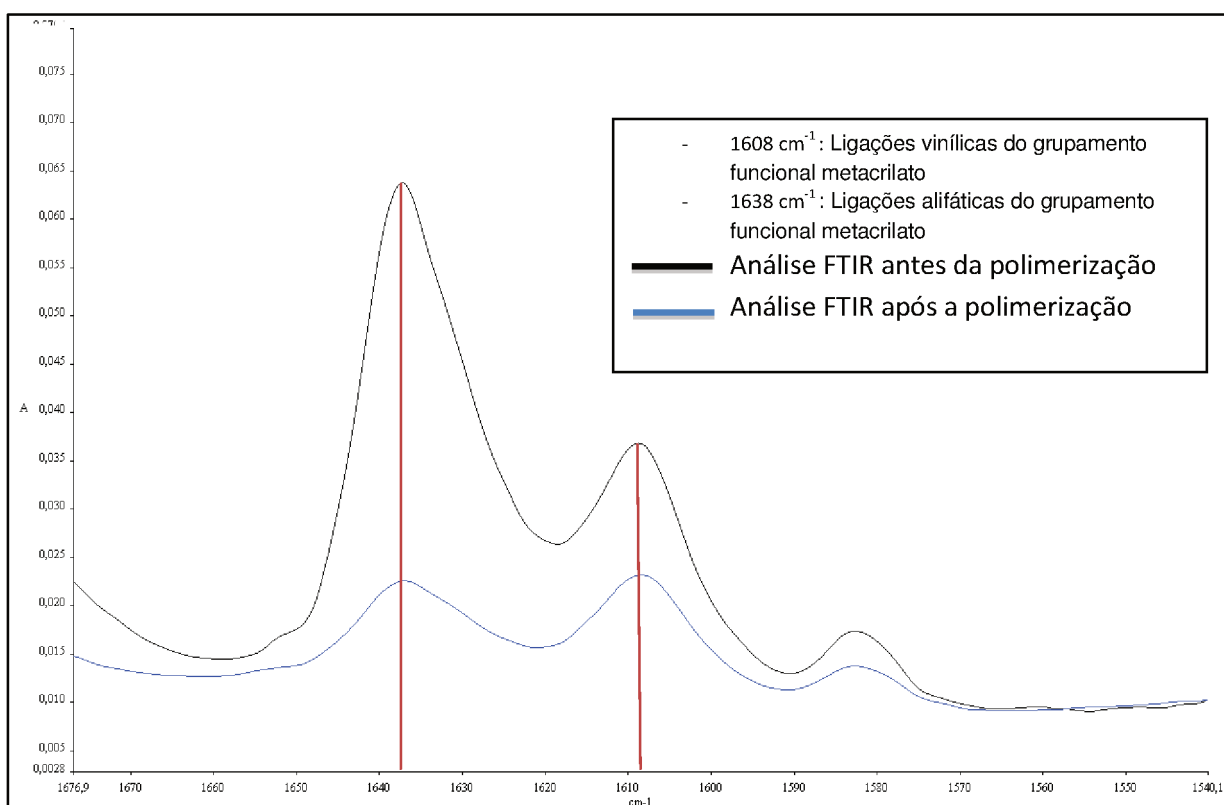


Figura 30 - Análise do grau de conversão do cimento resinoso experimental (PPD/BAPO/D – Bluephase)

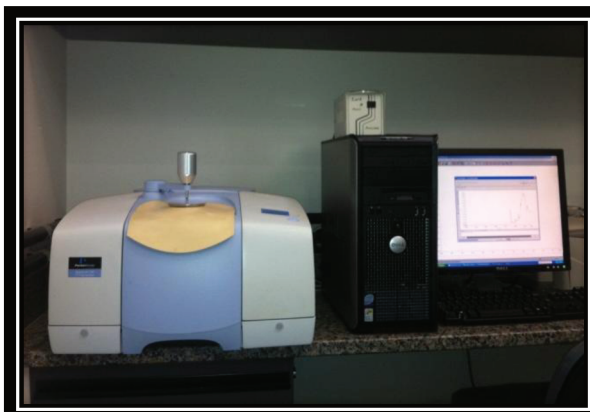


Figura 31 – Espectroscópio de Infravermelho (Spectrum 100® - PerkinElmer, Shelton, USA)

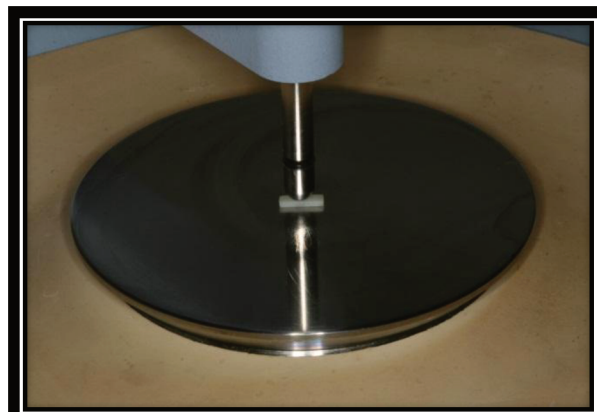


Figura 32 – Corpo-de-prova posicionado para leitura

4.6 ENSAIOS DE MINI-FLEXÃO E MÓDULO DE ELASTICIDADE

Após a análise do grau de conversão, as mesmas amostras foram polidas com lixas de papel granulação 1200 e imediatamente submetidas ao teste de mini-flexão em três pontos sendo carregadas através de uma máquina de ensaio universal (4411 Instron Universal Testing Machine, Instron Corp., Canton, MA/Test Works Software) a uma velocidade de 0,5mm/min e carga de 50Kgf (Figuras 33 e 34).

Durante o teste de resistência à mini-flexão, o software da máquina de ensaios universal calculou o módulo de elasticidade através do módulo flexural das amostras. O módulo de elasticidade foi calculado a partir da porção elástica do gráfico tensão/deformação.



Figura 33 – Máquina de Ensaio Universal (Instron 4411)

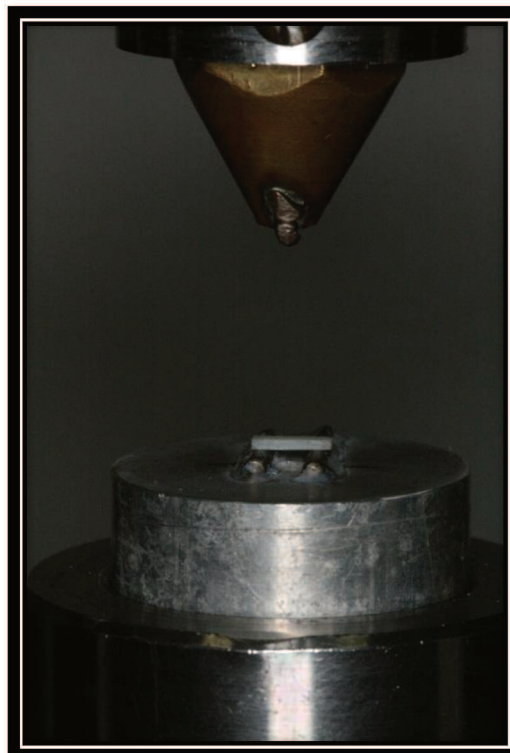


Figura 34 – Corpo-de-prova posicionado para o ensaio

4.7 ENSAIO DE MICRODUREZA KNOOP

Imediatamente após a fratura das amostras, das partes fraturadas, a maior foi escolhida e a análise da microdureza Knoop realizada. Medidas de microdureza Knoop foram realizadas em um endentador (HMV-2, Shimadzu, Tokyo, Japan), sob carga de 0,025Kgf durante 10s (Figura 35). Três leituras, no topo das amostras, foram realizadas para cada amostra, sendo a primeira realizada na parte central de cada corpo-de-prova e as seguintes a 50 μ m acima e a 50 μ m abaixo da primeira marcação. O número da microdureza Knoop (KHN, Kg/mm²) para cada grupo foi estabelecido pela média das três endentações por amostra seguido da média entre elas (Figura 36).



Figura 35 – Microdurômetro HMV-2 (Shimadzu)

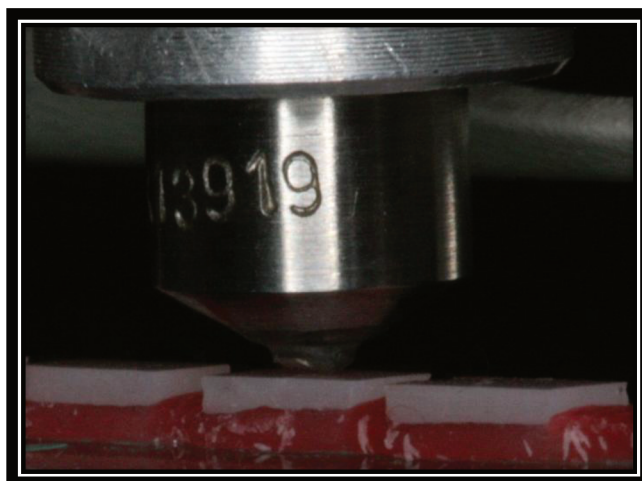


Figura 36 – Impressão do corpo-de prova (micro endentação)

4.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os fatores para a condução da análise estatística para grau de conversão, mini-flexão, módulo flexural e microdureza Knoop foram cimento resinoso e fonte de luz, lembrando que todos os cimentos resinosos possuíram a mesma mistura de monômeros, variando-se o sistema de fotoiniciação (CQ, PPD, BAPO e associação de CQ, PPD e BAPO) e co- iniciador DPIHFP. As fontes de luz utilizadas foram duas do tipo LED e uma do tipo halógena.

Desta forma, foi conduzida a análise de variância com dois fatores (two-way ANOVA) e após, as médias de cada análise foram comparadas pelo teste de Tukey (5%).

5 RESULTADOS

5.1 ESPECTRO DE EMISSÃO E IRRADIÂNCIA DAS FONTES DE LUZ

A avaliação da irradiância dos fotopolimerizadores (Tabela 5) demonstra uma diminuição significativa da dose de energia quando a fonte de luz é ativada na presença de um anteparo cerâmico (IPS e.max Press – 1,0mm). Paralela a diminuição dos valores de irradiância, alterações nos valores de máxima emissão de luz (MaxEmis) foram visualizadas no espectro de emissão das FL (Figuras 37 e 38), sendo a maior diferença atribuída a QTH (XL 2500).

- MaxEmis (XL2500): sem anteparo 487nm / com anteparo 496nm.
- MaxEmis (Freelight): sem anteparo 466nm / com anteparo 467nm.
- MaxEmis (Bluephase): sem anteparo 455nm (principal) - 410nm (secundário) / com anteparo 456nm – 411nm .

Tabela 5 – Valores de irradiância (mW/cm^2), dose de energia (J/cm^2) e tempos de exposição (s) dos aparelhos fotopolimerizadores aferidos com e sem o anteparo cerâmico

Fontes de Luz	Sem anteparo	Dose de energia	IPS e.max Press (1,0 mm)	Dose de energia	Tempo de exposição
XL 2500	900	36	590	24	40
Freelight	890	36	590	24	41
Bluephase	1690	36	1170	24	21

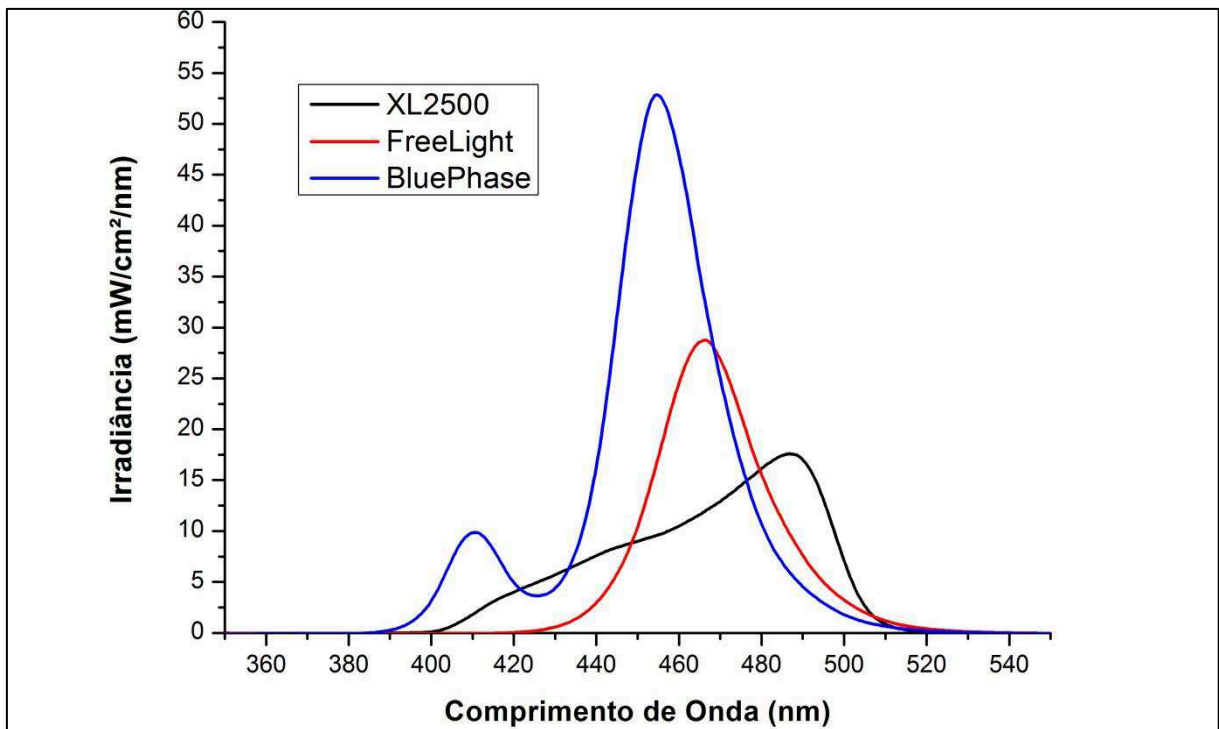


Figura 37 – Espectro de emissão das fontes de luz sem a presença do anteparo cerâmico

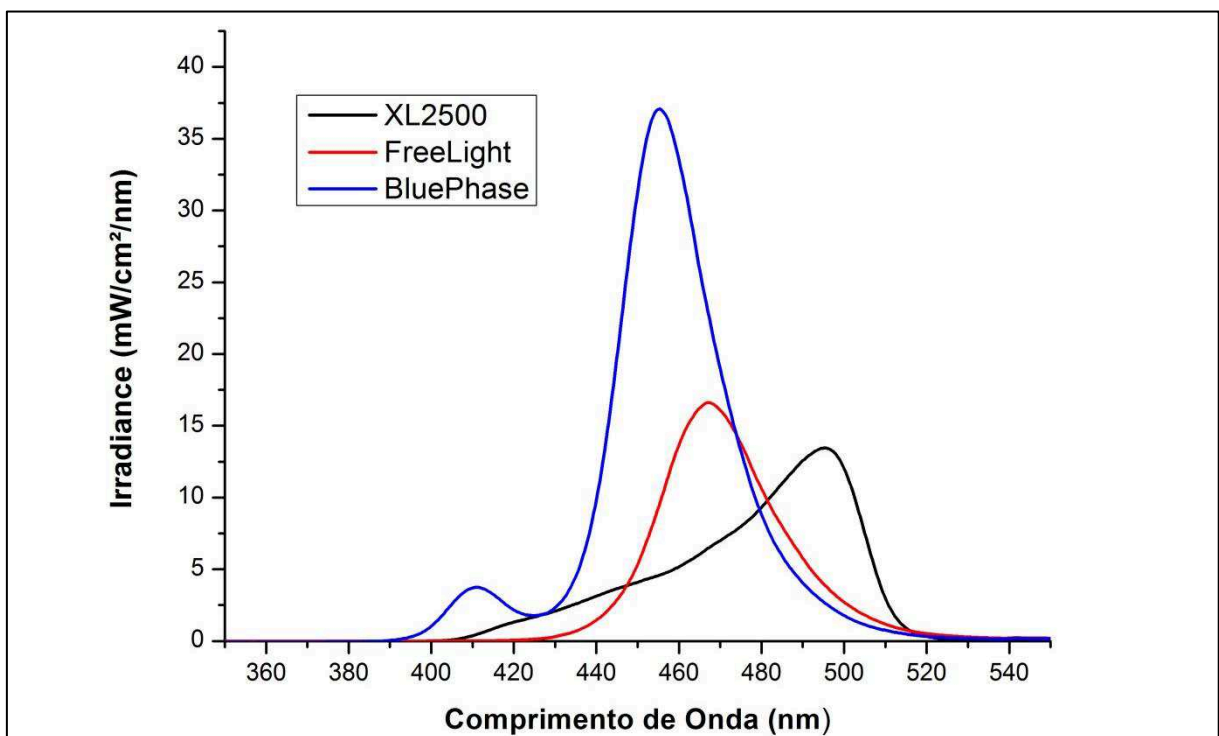


Figura 38 – Espectro de emissão das fontes de luz com anteparo cerâmico (IPS e.max-Press)

5.2 CO-INICIADOR DIFENIL IODÔNIO (DFIHFP)

A utilização do DFIHFP possibilitou que os cimentos experimentais estudados apresentassem propriedades iguais ou superiores aos cimentos resinosos experimentais sem sua presença, independente do sistema fotoiniciador e fonte de luz utilizada (Tabelas 6 a 9).

5.3 GRAU DE CONVERSÃO

A tabela 6 apresenta os valores do grau de conversão dos cimentos experimentais após fotoativados por diferentes fontes de luz.

Ao avaliar a influência das FL no grau de conversão dos cimentos experimentais utilizados no estudo, ficou evidenciado que apenas os grupos CQ/BAPO e PPD/BAPO não apresentaram diferenças estatísticas significativas.

Quando fotoativados pela FL XL 2500 os grupos BAPO/D (61,8%), CQ/BAPO/D (60,5%), BAPO (60,1%) e CQ/BAPO (58,9%) apresentaram os maiores valores de GC, apresentando resultados estatísticos similares. Por outro lado, o grupo PPD (36,3%) apresentou o menor valor de GC em relação aos demais grupos. Em relação ao grupo controle (CQ – 51,3%), os grupos BAPO/D (61,8%), CQ/BAPO/D (60,5%), BAPO (60,1%), CQ/BAPO (58,9%), PPD/BAPO/D (57,35%) e PPD/BAPO (56,7%) apresentaram valores superiores, enquanto PPD (36,3%), PPD/D (46,3%), CQ/PPD (43,9%) e CQ/PPD/D (47,2%) apresentaram valores estatísticos inferiores.

Quando ativados pela FL Freelight, os grupos CQ/BAPO (57,7%), CQ/BAPO/D (57,6%), PPD/BAPO (55,0%), PPD/BAPO/D (55,0%) e BAPO/D (56,3%) atingiram os maiores valores de GC, apresentando valores estatísticos iguais entre si e superiores ao grupo controle CQ (50,0%). Os grupos PPD (35,6%) e PPD/D (42,3%) obtiveram os menores valores de GC e valores estatísticos menores que o grupo controle (CQ – 50,0%).

Os resultados obtidos após a fotoativação dos cimentos experimentais pela FL Bluephase apresentaram os maiores valores de GC para os grupos CQ/BAPO/D (60%), BAPO (59,7%), BAPO/D (59,5%), PPD/BAPO/D (58,5%) e CQ/BAPO (57,5%), não apresentando diferenças estatísticas entre os grupos. Além destes grupos, PPD/BAPO (56,7%) e CQ/D (49,25%) obtiveram resultados superiores ao grupo controle CQ (41,2%). Os menores valores de GC foram associados à PPD (31,9%) e CQ/PPD (35,5%), com valores estatisticamente inferiores ao controle (CQ – 41,2%). Contudo, com a adição do DPIHFP ao sistema CQ/PPD os valores de GC foram estatisticamente similares ao grupo controle.

5.4 ENSAIO DE MINI-FLEXÃO

A tabela 7 apresenta os valores de mini-flexão obtidos pelos cimentos experimentais quando fotoativados por diferentes fontes de luz.

Após a realização do ensaio mecânico de mini-flexão, os resultados obtidos indicaram que o tipo de FL utilizada produz diferenças estatísticas nos resultados da

maioria dos grupos testados com exceção para os grupos CQ, PPD/D, BAPO/D, CQ/PPD/D e CQ/BAPO/D.

Quando fotoativados pela FL XL 2500, os grupos PPD/BAPO/D, PPD/BAPO, CQ/BAPO e BAPO obtiveram valores de mini-flexão superiores ao grupo controle (CQ – 91,6MPa), sem estabelecer diferenças estatísticas entre eles. Todos os outros grupos avaliados obtiveram resultados semelhantes estatisticamente ao grupo controle, com exceção do grupo PPD (0,00MPa) que apresentou resultado inferior.

A FL Freelight conferiu maiores resultados aos grupos BAPO/D, PPD/BAPO/D, PPD/BAPO, CQ/BAPO/D, BAPO, CQ/D, CQ e CQ/BAPO, apresentando valores estatísticos similares entre si. Somente os grupos PPD/D e PPD apresentaram resultados estatísticos inferiores ao grupo controle (CQ – 86,2MPa).

Para os grupos fotoativados pela FL Bluephase apenas os grupos PPD e CQ/PPD apresentaram resultados estatísticos inferiores ao grupo controle (CQ – 81,5MPa). Quando o DPIHFP foi associado ao sistema CQ/PPD, o mesmo apresentou aumento nos seus valores de mini-flexão e resultado estatisticamente igual ao grupo controle. No entanto, os maiores valores no ensaio de mini-flexão foram atribuídos aos grupos CQ/BAPO/D, PPD/BAPO/D, BAPO, CQ/D, BAPO/D, CQ/BAPO, PPD/BAPO sem diferenças estatísticas entre os referidos grupos.

5.5 MÓDULO DE ELASTICIDADE

A tabela 8 apresenta os valores de módulo de elasticidade (módulo flexural) obtidos pelos cimentos experimentais quando fotoativados por diferentes FL.

O módulo de elasticidade dos cimentos resinosos experimentais testados foi influenciado estatisticamente pelo tipo de FL utilizado, com exceção dos grupos BAPO/D e CQ/BAPO/D.

Quando fotoativados pela FL XL 2500, foram atribuídos os maiores valores estatísticos aos grupos PPD/BAPO/D (4,1GPa) e PPD/BAPO (3,7GPa). Quando comparados ao grupo controle CQ (2,5GPa), os resultados inferiores estatisticamente foram observados nos grupos PPD/D (1,8GPa), CQ/PPD (1,5GPa) e PPD (0,0GPa). Contudo, quando associado o co-iniciador DPIHFP à mistura CQ/PPD (grupo CQ/PPD/D) foi estabelecido valor estatístico similar ao grupo controle.

A utilização da FL Freelight proporcionou resultados estatisticamente maiores aos grupos que apresentaram BAPO em suas formulações quando comparados ao grupo controle CQ (1,9GPa): BAPO (2,5GPa), BAPO/D (2,9GPa), BAPO/PPD (2,4GPa), BAPO/PPD/D (2,8GPa), BAPO/CQ (2,4GPa) e BAPO/CQ/D (2,6GPa). Já os grupos PPD (0,7GPa) e PPD/D (1,0GPa), apresentaram resultados do módulo de elasticidade inferiores estatisticamente ao grupo controle (CQ). Os grupos PPD/CQ (1,5GPa) e PPD/CQ/D (1,7GPa) não apresentaram diferenças estatísticas entre si e o grupo controle (CQ). A FL Bluephase conferiu resultados estatísticos superiores aos grupos que contém BAPO em suas formulações em comparação ao controle, CQ (1,4GPa). Sendo atribuído o maior valor de módulo de elasticidade ao grupo PPD/BAPO/D (3,1GPa). Foram observados os menores valores de módulo de elasticidade nos grupos PPD (0,0GPa) e CQ/PPD (0,4GPa). Os grupos PPD/D (1,3GPa) e CQ/PPD/D (1,3GPa) apresentaram valores estatísticos similares ao grupo controle (Tabela 8).

5.6 MICRODUREZA KNOOP (KHN)

A tabela 9 apresenta os valores de microdureza Knoop obtidos pelos cimentos experimentais quando fotoativados por diferentes FL.

A partir da análise dos resultados, pode-se afirmar que as fontes de luz utilizadas no presente estudo influenciaram significativamente na microdureza dos cimentos experimentais.

Os resultados obtidos através da polimerização pela FL XL 2500 possibilitaram os maiores valores de microdureza aos grupos BAPO (65,4KHN) e BAPO/D (67,3KHN), semelhantes entre si estatisticamente. Já os grupos CQ/D, CQ/BAPO, CQ/BAPO/D, PPD/BAPO e PPD/BAPO/D apresentaram valores de microdureza superiores ao controle e similares entre si. Os grupos PPD (5,9KHN), PPD/D (14,6KHN) e CQ/PPD (11,3KHN) apresentaram os menores valores estatísticos quando comparados ao grupo controle CQ (19,2KHN). Contudo, a associação do DPIHFP como co-iniciador possibilitou que o grupo CQ/PPD/D (18,9KHN) apresentasse valor estatístico similar ao grupo controle CQ (19,2KHN). Quando ativados pela FL Freelight, BAPO (37,3KHN) e BAPO/D (39,5KHN) apresentaram os maiores resultados estatísticos para microdureza Knoop.

Quando comparados ao grupo controle CQ (21,5KHN), os grupos CQ/D, PPD/BAPO, CQ/BAPO, CQ/BAPO/D e PPD/BAPO/D apresentaram resultados estatísticos superiores. Por outro lado, os grupos PPD (8,4KHN), PPD/D (11,3KHN), CQ/PPD (16KHN) e CQ/PPD/D (17,9KHN) que apresentaram os menores valores de KHN sendo estatisticamente inferiores ao grupo controle.

Após ativação dos cimentos resinosos experimentais pela FL Bluephase foram encontrados valores de KHN maiores para os grupos BAPO (65,7KHN) e BAPO/D (66,1KHN), sendo estes superiores estatisticamente ao grupo controle CQ (11,3KHN). PPD/BAPO/D, CQ/BAPO/D, PPD/BAPO, CQ/BAPO e CQ/D apresentam KHN superior estatisticamente ao grupo controle, enquanto PPD/D e CQ/PPD/D apresentam valores similares. Valores estatisticamente inferiores ao grupo controle foram atribuídos aos grupos PPD (4,8KHN) e CQ/PPD (6,3KHN).

Tabela 6 - Valores médios do Grau de Conversão (%) e desvio padrão (DP) dos cimentos resinosos experimentais

	XL 2500	FreeLight	BluePhase
CQ	51,3 (2,5) A,d	50,0 (1,0) A,cd	41,2 (1,7) B,d
CQ-D	52,6 (1,1) A,d	52,3 (0,9) A,bc	49,2 (0,8) B,c
PPD	36,3 (3,2) A,g	35,6 (3,0) A,f	31,1 (2,2) B,f
PPD-D	46,3 (3,0) A,ef	42,3 (3,8) B,e	41,6 (2,7) B,d
BAPO	60,1 (1,6) A,ab	48,5 (5,0) B,d	59,7 (1,4) A,ab
BAPO-D	61,8 (1,9) A,a	56,3 (3,2) C,a	59,5 (0,8) B,ab
CQ-PPD	43,9 (3,7) B,f	50,5 (0,9) A,cd	35,5 (2,9) C,e
CQ-PPD-D	47,2 (3,0) B,e	51,2 (0,9) A,cd	42,3 (1,0) C,d
CQ-BAPO	58,9 (1,0) A,abc	57,7 (0,9) A,a	57,5 (0,9) A,ab
CQ-BAPO-D	60,5 (0,9) A,a	57,6 (1,2) B,a	60,0 (0,9) A,a
PPD-BAPO	56,7 (0,8) A,c	55,0 (3,5) A,ab	56,7 (0,9) A,b
PPD-BAPO-D	57,3 (1,9) A,bc	55,0 (0,9) B,ab	58,5 (1,1) A,ab

* Valores seguidos por letras maiúsculas na horizontal e letras minúsculas na vertical distintas representam diferenças estatísticas significativas, pelos testes ANOVA two-way e Tukey ($p < 0,05$)

Tabela 7 - Valores médios de Mini-Flexão (MPa) e desvio padrão (DP) para os cimentos resinosos experimentais

	XL 2500	FreeLight	BluePhase
CQ	91,6 (37,6) A,def	86,2 (23,6) A,ab	81,5 (13,1) A,bcd
CQ-D	110,2 (17,8) A,bcde	87,8 (16,0) B,ab	101,4 (20,3) AB,abc
PPD	0,0 (0,0) B,g	49,2 (13,9) A,d	0,0 (0,0) B,f
PPD-D	75,4 (21,8) A,f	56,9 (7,4) A,cd	75,5 (15,9) A,cd
BAPO	122,3 (9,0) A,abc	93,7 (23,3) B,ab	102,0 (15,3) B,abc
BAPO-D	111,6 (17,7) A,bcde	111,7 (14,0) A,a	98,8 (7,8) A,abc
CQ-PPD	96,8 (50,1) A,cdef	74,1 (20,1) B,bcd	37,1 (5,3) C,e
CQ-PPD-D	86,8 (27,5) A,ef	80,4 (10,4) A,bc	68,4 (12,6) A,d
CQ-BAPO	115,3 (9,6) A,abcd	85,5 (22,5) B,ab	96,9 (16,0) AB,abc
CQ-BAPO-D	107,3 (10,1) A,cde	97,0 (11,5) A,ab	109,8 (11,1) A,a
PPD-BAPO	135,0 (19,7) A,ab	99,8 (17,6) B,ab	93,2 (15,5) B,abcd
PPD-BAPO-D	142,7 (18,5) A,a	101,2 (25,1) B,ab	106,0 (14,2) B,ab

* Valores seguidos por letras maiúsculas na horizontal e letras minúsculas na vertical distintas representam diferenças estatísticas significativas, pelos testes ANOVA two-way e Tukey ($p < 0,05$).

Tabela 8 - Valores médios do Módulo de Elasticidade (GPa) e desvio padrão (DP) para os cimentos resinosos experimentais

	XL 2500	FreeLight	BluePhase
CQ	2,5 (0,6) A,de	1,9 (0,7) B,cd	1,4 (0,2) C,c
CQ-D	3,4 (0,7) A,bc	2,3 (0,2) C,bc	2,9 (0,3) B,ab
PPD	0,0 (0,0) B,g	0,7 (0,4) A,e	0,0 (0,0) B,d
PPD-D	1,8 (0,6) A,f	1,0 (0,3) B,e	1,3 (0,2) B,c
BAPO	3,4 (0,2) A,bc	2,5 (0,3) B,ab	2,6 (0,3) B,ab
BAPO-D	2,9 (0,3) A,cd	2,9 (0,2) A,a	2,7 (0,3) A,ab
CQ-PPD	1,5 (0,5) A,f	1,5 (0,1) A,d	0,4 (0,1) B,d
CQ-PPD-D	2,1 (0,5) A,e	1,7 (0,2) B,d	1,3 (0,2) C,c
CQ-BAPO	3,0 (0,2) A,cd	2,4 (0,3) B,ab	2,7 (0,7) AB,ab
CQ-BAPO-D	2,9 (0,1) A,cd	2,6 (0,2) A,ab	2,9 (0,2) A,ab
PPD-BAPO	3,7 (0,3) A,ab	2,4 (0,6) B,ab	2,5 (0,3) B,b
PPD-BAPO-D	4,1 (0,2) A,a	2,8 (0,4) B,a	3,1 (0,3) B,a

* Valores seguidos por letras maiúsculas na horizontal e letras minúsculas na vertical distintas representam diferenças estatísticas significativas, pelos testes ANOVA two-way e Tukey ($p < 0,05$).

Tabela 9 - Valores médios de Microdureza Knoop (KHN) e desvio padrão (DP) para os cimentos resinosos experimentais

	XL 2500	FreeLight	BluePhase
CQ	19,2 (3,7) A,f	21,5 (3,1) A,e	11,3 (1,5) B,e
CQ-D	24,2 (2,6) A,e	24,3 (2,7) A,d	21,0 (3,5) B,d
PPD	5,9 (1,3) AB,h	8,4 (1,2) A,h	4,8 (0,5) B,f
PPD-D	14,6 (4,2) A,g	11,3 (2,3) B,h	11,5 (1,1) B,e
BAPO	65,4 (3,8) A,a	37,3 (4,5) B,ab	65,7 (3,1) A,a
BAPO-D	67,3 (4,3) A,a	39,5 (3,2) B,a	66,1 (3,1) A,a
CQ-PPD	11,3 (1,3) B,g	16,0 (2,6) A,g	6,3 (1,4) C,f
CQ-PPD-D	18,9 (2,0) A,f	17,9 (1,7) A,f	12,6 (1,0) B,e
CQ-BAPO	50,6 (4,2) A,c	32,2 (3,9) B,c	49,1 (3,7) A,c
CQ-BAPO-D	58,7 (3,3) A,b	34,7 (2,2) B,bc	57,4 (3,0) A,b
PPD-BAPO	45,9 (3,8) A,d	28,1 (3,7) B,d	47,2 (2,9) A,c
PPD-BAPO-D	56,7 (3,1) A,b	31,6 (1,6) B,cd	57,8 (3,7) A,b

* Valores seguidos por letras maiúsculas na horizontal e letras minúsculas na vertical distintas representam diferenças estatísticas significativas, pelos testes ANOVA two-way e Tukey ($p < 0,05$)

6 DISCUSSÃO

No presente estudo, a utilização de fotoiniciadores alternativos na composição de cimentos fotoativados, teve por objetivo melhorar as propriedades químicas, mecânicas e estéticas dos agentes de cimentação, reduzindo assim os aspectos desfavoráveis do sistema iniciador convencional, canforoquinona/amina (Bramra et al., 2010; Brandt et al., 2011; Miletic & Santini, 2012). Devido às diferenças existentes nos espectros de absorção de luz dos fotoiniciadores alternativos, diferentes FL foram avaliadas (Rueggeberg, 2011).

Dessa forma, o estudo teve como objetivo avaliar a substituição do sistema CQ/amina por fotoiniciadores alternativos (PPD e BAPO) e a utilização de um co-iniciador (DPIHFP) quando FL com diferentes espectros de emissão foram usadas.

O uso de uma pastilha cerâmica IPS e.max (1,0mm) como anteparo, buscou simular as interferências sofridas pelo agente de união durante a cimentação protética. Sua utilização torna-se importante, pois aproxima o estudo à realidade clínica e simula as perdas de irradiância devido à absorção e espalhamento da luz proveniente dos aparelhos fotoativadores durante a transposição do anteparo para ativar o agente de cimentação experimental. Em virtude da redução de irradiância, uma menor dose de energia durante o processo de cimentação é fornecida, o que pode dificultar a conversão dos monômeros do cimento em polímeros, resultando possivelmente em uma sub-polimerização, podendo tal fato atribuir ao polímero propriedades físicas, mecânicas, biológicas e estéticas desfavoráveis (Noronha Filho et al., 2010; Turgut & Bagis, 2011). A conversão insatisfatória do monômero quer seja pela utilização incorreta da FL ou tempos de exposição inadequados, pode

gerar deficiências ao complexo compósito/dente, capazes de promover falhas coesivas e em consequência, desadaptação marginal, sensibilidade pós-operatória, cárie secundária e alterações estéticas (Ferracane et al., 2003; Noronha Filho et al., 2010; Turgut & Bagis, 2011; Brandt et al., 2011).

Contudo, a padronização e emissão de altas doses de energia ($36\text{J}/\text{cm}^2$), medidas anteriormente a passagem da luz através do anteparo, possibilitaram que a luz atingisse os sistemas fotoiniciadores com uma dose de energia satisfatória ($24\text{J}/\text{cm}^2$) durante a fotoativação dos cimentos experimentais testados. Desta forma, capaz de promover uma reação de polimerização com resultados de conversão e propriedades mecânicas aceitáveis (Dewaele et al., 2009; Brandt et al., 2011).

No presente estudo, com o objetivo de promover maior eficiência da reação de polimerização e com isso maiores resultados das propriedades avaliadas, todos os grupos apresentaram em sua composição a associação da amina terciária DMAEMA aos fotoiniciadores (Yoshida & Greener, 1993; Furuse et al., 2011). Porém, baixas concentrações de amina foram utilizadas no estudo (0,2wt%). Essa baixa concentração teve como objetivo diminuir o efeito citotóxico, coloração indesejada e possível efeito retardador da amina quando associada em proporções inadequadas ao compósito (Park et al., 1999; Sakaguchi et al., 2009; Shin & Ralws, 2009), além de promover uma avaliação mais efetiva dos fotoiniciadores (Schneider et al., 2008).

A partir dos resultados expostos (Tabelas 6 – 9), em todos os testes (GC, KHN, resistência à mini-flexão e módulo de elasticidade) pôde-se observar que a utilização do sal de iodônio, proporcionou resultados superiores ou iguais quando comparados as formulações de cimentos experimentais similares sem a sua presença. Desta forma, confirmando a primeira hipótese deste estudo.

Estes achados corroboram com os resultados de Shin & Rawls (2009), onde a associação entre CQ/amina e DPIHFP proporcionou melhor GC, maior velocidade à reação de polimerização, maior densidade das ligações cruzadas durante a conversão do monômero, menor tempo de exposição e redução do amarelamento dos compósitos (Ogliari et al., 2007; Park et al., 2009; Shin & Rawls, 2009).

Apesar da atuação do DPIHFP (através da reação de abstração e formação de radicais fenil) com o sistema CQ/amina estar estabelecida na literatura, este estudo também mostrou sua atuação de forma sinérgica com os demais fotoiniciadores avaliados (PPD e BAPO), independente da fonte de luz utilizada (Ogliari et al., 2007; Ogliari et al., 2008; Park et al., 2009; Shin & Rawls, 2009).

Com relação ao fotoiniciador PPD, os resultados apresentados neste estudo (Tabelas 6 – 9) não credenciam seu uso de forma isolada, independente da FL utilizada, já que não foram obtidos resultados estatísticos similares ou superiores ao grupo controle (CQ/amina). Tais resultados podem ser explicados pelo possível fenômeno de redução do coeficiente de extinção molar do PPD (20 a 30%) e aumento do coeficiente de extinção molar da CQ em 35% em virtude da utilização da amina DMAEMA, como demonstrado em estudos anteriores (Sun & Chae, 2000; Neumann et al., 2006).

Quando utilizado em conjunto com a CQ, o PPD não apresentou efeito sinérgico ao ser ativado por QTH ou LED (Bluephase), apresentando resultados inferiores ao grupo controle. Quando ativado pela FL Freelight a associação CQ/PPD obteve apenas resultados similares ao grupo controle nos ensaios de GC, mini-flexão e módulo de elasticidade. Estes resultados divergem dos resultados encontrados por Park et al. (1999) e concordam com os estudos de Schneider et al. (2009a), Brandt et al. (2010, 2011) e Cramer et al. (2011).

Outro fato a ser observado, foi o baixo desempenho do PPD ao ser fotoativado pela FL Bluephase. Este baixo desempenho não era esperado devido a uma melhor interação entre o espectro de emissão do Bluephase e o espectro de absorção do fotoiniciador PPD. É possível interpretar tal resultado da seguinte forma: o PPD apresenta uma reação de polimerização inicial muito lenta em composto viscoso. Durante a sua ativação e produção de radicais livres, devido a alta viscosidade da mistura, muitas moléculas voltam-se a se ligar, e dessa forma, perdem a função de iniciadores da reação de polimerização (Brandt et al., 2011). Este fato associado ao curto tempo de ativação e redução da irradiância, pelo anteparo cerâmico, no espectro de luz principal, e principalmente, no espectro de luz secundário da FL de terceira geração Bluephase, podem ter prejudicado a reação de polimerização dos cimentos contendo PPD e influenciado no resultado de suas propriedades mecânicas (Schneider et al., 2008; Brandt et al., 2011; Cramer et al., 2011).

Quando avaliada a atuação do BAPO como agente fotoiniciador de forma isolada ou associado, pôde-se observar resultados similares ou superiores estatisticamente em todas as propriedades avaliadas, quando comparados ao grupo controle, independentemente da fonte de luz utilizada. Confirmando parcialmente a segunda hipótese deste estudo (Ilie & Hickel, 2008; Arikawa et al., 2009).

Contudo, a obtenção de resultados de GC estatisticamente superiores aos atribuídos ao grupo controle diverge dos resultados de Ikemura (2008). Possivelmente, tal resultado está associado às diferenças na composição do monômero utilizado pelo referido autor: proporção fotoiniciador/amina e ausência de partículas inorgânicas, facilitando a mobilidade do agente fotoiniciador (Neumann et al., 2005; Neumann et al., 2006; Ikemura et al., 2010; Ikemura & Endo, 2010).

Desta forma, os resultados superiores de GC, KHN, mini-flexão e módulo de elasticidade atribuídos ao BAPO, podem ser justificados por sua reação de polimerização independente da presença de co-iniciador, possibilitando uma rápida fotólise de sua molécula para geração de radicais livres; geração de maior número de radicais livres e um maior coeficiente de extinção molar, em relação aos outros fotoiniciadores avaliados (CQ e PPD). Essas vantagens permitiram uma reação de polimerização do cimento experimental mais efetiva (Decker et al., 2001; Arikawa et al., 2009; Ikemura et al., 2010). Entre os grupos compostos por BAPO, as propriedades avaliadas apresentaram resultados superiores ou iguais ao grupo controle, independente da FL utilizada. Porém, no ensaio de KHN, os grupos BAPO e BAPO/D apresentaram resultados superiores aos demais. Este resultado se deve a maior sensibilidade do ensaio de microdureza Knoop, o qual é influenciado não apenas pelo GC, mas também pela densidade das ligações cruzadas da cadeia polimérica (Ikemura et al., 2008; Arikawa et al., 2009; Brandt et al., 2011).

Com relação a interação entre o BAPO e as FL utilizadas pôde-se observar que, apesar do pico de absorção do BAPO pertencer a região UV, o mesmo apresentou melhores resultados das propriedades avaliadas quando ativado pela FL XL2500, contrariando a terceira hipótese deste estudo. Este comportamento pôde ser atribuído a seu elevado coeficiente de extinção molar e espectro de absorção estendido dentro da região da luz visível, associado a baixa irradiância do espectro secundário da FL Bluephase, a não coincidência dos picos de emissão e absorção na região UV e uma menor área de abrangência do espectro principal quando comparado com as FL XL 2500 (Neumann et al., 2006; Ikemura et al., 2008; Arikawa et al., 2009).

Desta forma, cimentos experimentais contendo BAPO, independente da FL utilizada, apresentam potencial para uso isolado ou associado ao PPD e CQ, podendo reduzir as propriedades indesejáveis do sistema convencional.

7 CONCLUSÃO

Diante das limitações do presente estudo, o autor pode concluir que:

1. Não foi observado efeito sinérgico entre os fotoiniciadores CQ e PPD, independente da fonte de luz utilizada e ensaio químico/mecânico realizado.
2. A fonte de luz influenciou diretamente nos resultados das propriedades químicas e mecânicas dos cimentos resinosos alternativos testados.
3. Todas as associações entre o fotoiniciador BAPO e os demais fotoiniciadores apresentaram propriedades físicas e mecânicas melhores ou iguais ao grupo controle ($p < 0,05$).
4. Independente da fonte de luz utilizada, os grupos formados por BAPO e BAPO/D apresentaram os maiores valores de microdureza knoop.
5. Todos os grupos que apresentaram em sua composição o co-iniciador difenil iodônio, independente da fonte de luz utilizada, produziram resultados estatísticos superiores ou iguais às mesmas composições sem o DPIHFP ($p < 0,05$).
6. A utilização do fotoiniciador BAPO proporcionou características e propriedades adequadas aos cimentos resinosos alternativos testados, tornando-se uma alternativa à substituição ou atuando em conjunto com o sistema iniciador convencional (CQ/amina). Contudo são necessárias novas pesquisas e equipamentos com espectro de luz mais específicos.

REFERÊNCIAS¹

1. Peumans M, Van Meerbeek B, Lambrechts P, Vanherle G. Porcelain veneers: a review of the literature. *J Dent* 2000;28:163-77.
2. Turgut S, Bagis B. Color stability of laminate veneers: an in vitro study. *J Dent* 2011;39:57-64.
3. Braga RR, Cesar PF, Gonzaga CC. Mechanical properties of resin cements with different activation modes. *J Oral Rehabil* 2002;29(3):257-62.
4. Attar N, Tam LE, McComb D. Mechanical and physical properties of contemporary dental luting agents. *J Prosthet Dent* 2003;89(2):127-34.
5. El-Badrawy WA, El-Mowafy OM. Chemical versus dual curing of resin inlay cements. *J Prosthet Dent* 1995;73(6):515-24.
6. Ferracane JL. Resin composite – state of the art. *Dent Mater* 2011;27:29-38.
7. Jung H, Friedl KH, Hiller KA, Haller A, Schmalz G. Curing efficiency of different polymerization methods through ceramic restoration. *Clin Oral Investig* 2001;5:156-61.
8. Cook WD. Photopolymerization kinetics of dimethacrylates using the canforoquinona/amine initiator system. *Polymer* 1992;33:600-9.
9. Stansbury JW. Curing dental resin and composites by photopolymerization. *J Esthet Dent* 2000;12:300-8.
10. Decker C, Zahouily K, Decker D, Nguyen T, Viet THI. Performance analysis of acylphosphine oxides in photoinitiated polymerization. *Polymer* 2001;42(18):7551-60.
11. Alvim HH, Alecio AC, Vasconcellos WA, Furlan M, Oliveira JE, Saad JRC. Analysis of camphorquinone in composite resins as a function of shade. *Dent Mater* 2007;23:1245-9.

¹Referências elaboradas conforme modelo Vancouver

12. Ikemura K, Ichizawa K, Yoshida M, Ito S, Endo T. UV-VIS spectra and photoinitiation behaviors of acylphosphine oxide and bisacylphosphine oxide derivatives in unfilled, light-cured dental resins. *Dent Mater J* 2008;27(6):765-74.
13. Sakaguchi RL, Musanje L, Ferracane JL. Determination of the optimal photoinitiator concentration in dental composites based on essential material properties. *Dent Mater* 2009;25:994-1000.
14. Schneider LFJ, Cavalcante LM, Cosani S, Ferracane JL. Effect of co-initiator ratio on the polymer properties of experimental resin composites formulated with camphorquinone and phenyl-propanedione. *Dent Mater* 2009a;25:369-75.
15. Neumann MG, Miranda-JR WG, 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.
16. Tsai L, Charney E. The triplet state of α -dicarbonyls. *J Phys Chem* 1969;73:2462-5.
17. Asmusen S, Arenas G, Cook WD, Vallo C. Photobleaching of camphorquinone during polymerization of dimetacrylate-based resins. *Dent Mater* 2009;25:1603-11.
18. Rutsch W, Dietliker K, Leppard D, Misev M, Kolczac U, Rist G. Recent developments in photoinitiators. *Progress in Organic Coatings* 1996;27:227-39.
19. Park YJ, Chae KH, Ralws HR. Development of a new photoinitiation system for dental light-cure composite resins. *Dent Mater* 1999;15:120-7.
20. Sun GJ, Chae KH. Properties of 2,3-butanedione and 1-phenyl-1,2-propanedione as new photosensitizers for visible light cured dental resin composites. *Polymer* 2000;41:6205-12.
21. Burtscher P, Rheinberger V. Efficiency of various light initiators after curing with different light-curing units. *J Dent Research* 2003;81(Abstract 42).
22. Brandt WC, Tomaselli LO, Correr-Sobrinho L, Sinhoreti MAC. Can phenyl-propanedione influence Knoop hardness, rate of polymerization and bond strength of resin composite restorations? *Journal of Dentistry* 2011;39(6):438-47.

23. Rueggeberg FA. State-of-the-art: dental photocuring – a review. *Dent Mater* 2011;27:39–52.
24. Yoshida K, Greener EH. Effects of two amine reducing agents on the degree of conversion and physical properties of an unfilled light-cured resin. *Dent Mater* 1993;9(4):246-51.
25. Brandt WC, Schneider LFJ, 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.
26. Leprince JG, Hadis M, Shortall AC, Ferracane JL, Devaux J, Leloup G, et al. Photoinitiator type and applicability of exposure reciprocity law in filled and unfilled photoactive resins. *Dent Mater* 2011;27:157-64.
27. Ogliari FA, Ely C, Petzhold CL, Demarco FF, Piva E. Onium salt improves the polymerization kinetics in an experimental dental adhesive resin. *J Dent* 2007;35(7):583–7.
28. Ogliari FA, Ely C, Lima GS, Conde MC, Petzhold CL, Demarco FF, et al. Onium salt reduces the inhibitory polymerization effect from an organic solvent in a model dental adhesive resin. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 2008;86(1):113-8.
29. 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.
30. Kwon TY, Bagheri R, Kim YK, Kim KH, Burrow MF. Cure mechanisms in materials for use in esthetic dentistry. *Journal of Investigative and Clinical Dentistry* 2012;3:3-16.
31. Noronha Filho JD, Brandão NL, Poskus LT, Guimarães JG, Silva EM. A critical analysis of the degree of conversion of resin-based luting cements. *J Appl Oral Sci* 2010;18(5):442-6.
32. Anusavice KJ. *Phillips materiais dentários*. 10. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan; 1998.
33. Schneider LFJ, Sakaguchi RL, Cosani S, Ferracane JL. Alternative photoinitiator system reduces the rate of stress development without compromising the final properties of the dental composite. *Dent Mater* 2009b;25:566-72.

34. Furuse AY, Mondelli J, Watts DC. Network structures of Bis-GMA/TEGDMA resins differ in DC, shrinkage-strain, hardness and optical properties as a function of reducing agent. *Dent Mater* 2011;27:497–506.
35. 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.
36. Prakki A, Pereira PNR, Kalachandra S. Effect of propionaldehyde or 2,3-butanedione additives on the mechanical properties of Bis-GMA analog-based composites. *Dent Mater* 2009;25:26-32.
37. Rosentritt M, Shortall AC, Palin WM. Dynamic monitoring of curing photoactive resin: a methods comparison. *Dent Mater* 2010;26:565-70.
38. De Santis R, Gloria A, Prisco D, Amendola E, Puppulin L, Pezzotti G, et al. Fast curing of restorative materials through the soft light energy release. *Dent Mater* 2010;26:891-900.
39. Cramer NB, Stansbury JW, Bowman CN. Recent advances and developments in composite dental restorative materials. *J Dent Res* 2011;90(4):402-16.
40. Christensen T, Morisbak E, Tønnesen HH, Bruzell EM. In vitro photosensitization initiated by camphorquinone and phenyl propanedione in dental polymeric materials. *J Photoch Photobio B: Biology* 2010;100:128-34.
41. 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(5):481-501.
42. Neumann MG, Schmitt CC, Ferreira GC, Corrêa IC. The initiating radicals yields and the efficiency of polymerization for various dental photoinitiators excited by different light curing units. *Dent Mater* 2006;22:576-84.
43. Ilie N, Hickel R. Can CQ be completely replaced by alternative initiators in dental adhesives? *Dent Mater J* 2008;27(2):221-8.
44. Schneider LFJ, Cavalcante LM, Prahl AS, Pfeifer CS, Ferracane JL. Curing efficiency of dental resin composites formulated with camphorquinone or trimethylbenzoyl-diphenyl-phosphine oxide. *Dent Mater* 2012;28(4):392-9.

45. Dewaele M, Asmussen E, Peutzfeldt A, Munksgaard EC, Benetti AR, Finné G, et al. Influence of curing protocol on selected properties of light-curing polymers: degree of conversion, volume contraction, elastic modulus and glass transition temperature. *Dent Mater* 2009;25:1576-84.
46. Li J, Li H, Fok ASL, Watts DC. Multiple correlations of material parameters of light-cured dental composites. *Dent Mater* 2009;25:829-36.
47. Bramra GS, Fleming GJP, Darvell BW. Influence of LED irradiance on flexural properties and Vickers hardness of resin-based composite materials. *Dent Mater* 2010;26:148-55.
48. 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 Research* 2009;1245-51.
49. Arikawa H, Takahashi H, Kanie T, Ban S. Effect of various light photoinitiators on the polymerization and color of light-activated resins. *Dent Mater J* 2009;28(4):454-60.
50. Schneider LFJ, Pfeifer CSC, Consani S, Pahl AS, 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.
51. Ikemura K, Ichizawa K, Jogetsu Y, Endo T. Synthesis of a novel camphorquinone derivative having acylphosphine oxide group, characterization by UV-Vis spectroscopy and evaluation of photopolymerization performance. *Dent Mater J* 2010;29(2):122-31.
52. Ferracane J, Ferracane L, Musanje L. Effect of light activation method on flexural properties of dental composites. *Am J Dent* 2003;16:318-40.

APÊNDICES

APÊNDICE A - Custo e Fomento

Pesquisa financiada pela Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) inscrito sobre número 2011/08277-6.

APÊNDICE B – Resultados originais: Ensaio Mecânicos

FONTE DE LUZ – XL 2500

GRUPO 1	MINI FLEXÃO		MICRODUREZA KNOOP			
CQ	MODULO DE ELASTICIDADE (GPa)	R. FLEXURAL (MPa)	D1	D2	D3	D-MEDIA
1	1,28	43,07	18.50	20.60	18.90	
2	2,52	100,98	14.70	15.80	13.80	
3	2,52	115,01	19.50	17.20	21.90	
4	3,57	147,67	25.70	30.00	28.40	
5	1,97	91,30	23.30	18.40	23.10	
6	2,80	123,55	18.10	16.30	17.00	
7	2,01	94,20	17.30	17.30	17.60	
8	2,97	116,64	19.80	19.70	20.40	
9	2,60	41,54	16.70	20.20	17.02	
10	2,33	42,25	13.50	17.80	17.80	
MEDIA	2,5	91,6				19.2

GRUPO 2	MINI FLEXÃO		MICRODUREZA KNOOP			
CQ/D	MODULO DE ELASTICIDADE (GPa)	MINIFLEXÃO (MPa)	D1	D2	D3	D-MEDIA
1	3,68	134,23	23.90	24.50	24.50	
2	2,92	77,93	24.90	25.00	25.60	
3	2,76	108,12	26.50	24.60	26.90	
4	3,28	102,16	25.70	25.30	28.40	
5	3,12	109,10	18.40	28.10	28.10	
6	4,71	122,89	26.20	23.90	29.10	
7	3,18	103,60	25.30	25.20	24.00	
8	2,74	90,30	15.40	20,10	20.40	
9	3,97	129,06	18.30	23.50	20.02	
10	4,11	124,51	23.00	23.50	28.40	
MEDIA	3,4	110,2				24.2

GRUPO 3		MINI FLEXÃO		MICRODUREZA KNOOP		
PPD	MODULO DE ELASTICIDADE (GPa)	R. FLEXURAL (MPa)	D1	D2	D3	D-MEDIA
1	0,00	0,00	12.10	6.65	6.75	
2	0,00	0,00	7.19	6.38	5.41	
3	0,00	0,00	5.22	5.33	6.72	
4	0,00	0,00	4.81	4.81	4.81	
5	0,00	0,00	5.17	5.17	5.17	
6	0,00	0,00	4,81	4.81	4.81	
7	0,00	0,00	5.06	5.06	5.16	
8	0,00	0,00	6.98	7.19	7.19	
9	0,00	0,00	4.83	4.83	4.83	
10	0,00	0,00	8.73	5.65	6.32	
MEDIA	0,0	0,0				5.9

GRUPO 4		MINI FLEXÃO		MICRODUREZA KNOOP		
PPD/D	MODULO DE ELASTICIDADE (GPa)	R. FLEXURAL (MPa)	D1	D2	D3	D-MEDIA
1	2,06	96,79	9.79	13.60	16.70	
2	1,72	70,13	17.50	16.20	14.60	
3	1,90	94,78	17.90	15.00	15.00	
4	2,32	78,86	15.00	14.10	14.10	
5	1,48	56,39	14.10	16.60	15.40	
6	2,63	93,44	16.00	11.20	18.70	
7	1,11	27,03	7.20	6.89	7.01	
8	0,75	63.38	8.59	9.05	7.66	
9	2,09	85,87	18.70	18.40	18.40	
10	1,87	86,93	21.90	22.60	18.90	
MEDIA	1,8	75,4				14.6

GRUPO 5		MINI FLEXÃO		MICRODUREZA KNOOP		
BAPO	MODULO DE ELASTICIDADE (GPa)	R. FLEXURAL (MPa)	D1	D2	D3	D-MEDIA
1	3,43	124,73	58.00	67.80	67.80	
2	3,40	111,12	70.80	74.60	54.70	
3	3,20	125,61	66.30	71.10	71.10	
4	3,42	108,62	64.40	64.40	81.10	
5	3,19	134,71	60.50	73.20	73.20	
6	3,57	132,18	62.10	53.40	63.80	
7	3,24	128,13	70.00	70.00	51.70	
8	3,70	119,30	61.90	66.10	66.10	
9	3,70	112,97	67.20	67.20	67.20	
10	3,38	125,68	57.20	58.20	61.30	
MEDIA	3,4	122,3				65.4

GRUPO 6		MINI FLEXÃO		MICRODUREZA KNOOP		
BAPO/D	MODULO DE ELASTICIDADE (GPa)	R. FLEXURAL (MPa)	D1	D2	D3	D-MEDIA
1	2,85	117,24	72.30	72.30	63.10	
2	3,42	140,14	69.50	64.90	68.50	
3	2,55	108,87	70.20	68.50	68.50	
4	2,83	140,94	68.50	68.50	75.70	
5	2,91	104,17	75.30	75.70	75.70	
6	2,52	87,56	59.20	59.20	60.90	
7	2,76	108,72	69.90	60.50	66.80	
8	2,95	110,02	64.80	64.80	63.70	
9	3,32	90,90	69.00	59.70	64.10	
10	3,13	107,36	65.90	6370	69.40	
MEDIA	2,9	111,6				67.3

RUPO 7		MINI FLEXÃO		MICRODUREZA KNOOP		
CQ/PPD	MODULO DE ELASTICIDADE (GPa)	R. FLEXURAL (MPa)	D1	D2	D3	D-MEDIA
1	1,44	84,79	13.90	12.09	11.90	
2	1,56	78,50	9.38	13.10	11.70	
3	1,33	86,42	9.05	8.20	9.76	
4	2,71	234,20	10.40	10.40	7.54	
5	1,64	99,81	13.40	12.60	10.60	
6	1,28	75,59	12.30	11.70	9.82	
7	1,25	85,93	8.85	9.02	12.60	
8	1,37	86,18	12.20	12.00	10.40	
9	1,07	48,22	13.50	13.10	11.30	
10	-	-	13.30	11.70	11.10	
MEDIA	1,5	96,8				11.3

GRUPO 8		MINI FLEXÃO		MICRODUREZA KNOOP		
CQ/PPD/D	MODULO DE ELASTICIDADE (GPa)	R. FLEXURAL (MPa)	D1	D2	D3	D-MEDIA
1	1,77	35,64	18.20	19.90	20.00	
2	1,87	69,96	17.20	19.00	16.40	
3	2,72	112,24	18.00	16.10	19.20	
4	1,57	73,03	15.40	16.40	17.40	
5	2,94	123,61	17.40	18.20	17.30	
6	1,78	103,06	17.50	25.60	18.50	
7	1,90	93,87	18.50	17.90	17.90	
8	1,79	57,86	17.90	19.10	17.60	
9	2,90	110,59	20.80	19.80	22.30	
10	1,77	87,80	23.30	22.50	22.60	
MEDIA	2,1	86,8				18.9

GRUPO 9		MINI FLEXÃO		MICRODUREZA KNOOP		
CQ/BAPO	MODULO DE ELASTICIDADE (GPa)	R. FLEXURAL (MPa)	D1	D2	D3	D-MEDIA
1	2,95	124,20	49.50	53.20	46.10	
2	2,86	120,28	52.50	48.30	48.30	
3	2,71	104,26	53.20	53,20	55.30	
4	2,91	123,22	59.00	54.60	57.80	
5	3,17	130,02	56.20	54.20	50.90	
6	3,03	103,28	42.10	45.70	51.30	
7	3,,26	106,05	43.00	44.10	44.10	
8	3,05	109,66	47.10	47.10	51.50	
9	2,96	121,77	54.70	54.70	54.70	
10	2,70	110,01	50.00	46.70	47.60	
MEDIA	3,0	115,3				50.6

GRUPO 10		MINI FLEXÃO		MICRODUREZA KNOOP		
CQ/BAPO/D	MODULO DE ELASTICIDAD E(GPa)	R. FLEXURAL (MPa)	D1	D2	D3	D-MEDIA
1	2,74	98,54	55.30	63.40	56.40	
2	2,72	116,43	64.00	50.70	53.50	
3	3,09	121,20	59.40	61.20	58.50	
4	2,85	87,03	64.50	63.80	50.60	
5	3,04	108,84	59.00	66.30	69.80	
6	2,91	111,79	57.40	56.70	59.40	
7	3,07	116,64	53.60	52.70	56.30	
8	2,84	101,17	61.40	61.50	62.10	
9	2,92	103,71	52.70	53.70	54.30	
10	3,02	107,37	54.90	60.40	58.50	
MEDIA	2,9	107,3				58.7

GRUPO 11		MINI FLEXÃO		MICRODUREZA KNOOP		
PPD/BAPO	MODULO DE ELASTICIDAD E(GPa)	R. FLEXURAL (MPa)	D1	D2	D3	D-MEDIA
1	3,80	120,12	47.90	49.60	53.00	
2	3,17	118,38	42.70	40.40	44.00	
3	3,98	149,93	49.60	48.60	43.50	
4	3,56	118,40	39.30	41.40	41.40	
5	3,52	137,91	49.20	42.60	45.60	
6	3,83	116,97	50.50	49.50	51.60	
7	3,25	114,02	46.80	44.00	47.30	
8	3,75	165,26	55.80	40.30	53.20	
9	4,22	158,90	45.60	33.70	40.70	
10	3,71	150,38	48.00	46.70	44.70	
MEDIA	3,7	135,0				45.9

GRUPO 12		MINI FLEXÃO		MICRODUREZA KNOOP		
PPD/BAPO/D	MODULO DE ELASTICIDAD DE (GPa)	R.FLEXURAL (MPa)	D1	D2	D3	D-MEDIA
1	3,94	114,52	54.00	53.10	47.90	
2	4,39	148,29	61.30	59.20	63.10	
3	3,06	138,65	52.50	53.90	59.60	
4	3,72	153,04	57.80	54.20	59.80	
5	4,09	147,09	59.00	62.60	57.40	
6	4,47	156,41	53.00	55.30	50.10	
7	4,03	139,66	57.00	60.60	52.80	
8	3,93	172,26	53.00	56.10	55.30	
9	4,01	146,63	58.80	60.20	59.40	
10	3,98	110,67	56.30	59.80	58.20	
MEDIA	4,1	142,7				56.7

APÊNDICE C – Resultados originais: Ensaio Mecânicos

FONTE DE LUZ – FREELIGHT

GRUPO 1	MINI FLEXÃO		MICRODUREZA KNOOP			
CQ	MODULO DE ELASTICIDADE (GPa)	R. FLEXURAL (MPa)	D1	D2	D3	D-MEDIA
1	1,90	86,20	22.9	20.4	20.0	
2	2,01	78,51	21.0	21.7	12.7	
3	2,67	119,35	19.1	20.0	18.8	
4	1,96	82,57	20.6	18.6	20.5	
5	0,69	55,5	30.4	27.4	24.9	
6	0,78	56,74	19.5	26.1	24.5	
7	2,39	126,99	25.3	21.9	25.9	
8	2,12	100,61	18.1	18.1	18.3	
9	2,06	76,57	19.4	19.8	19.2	
10	2,39	78,57	23.0	24.7	22.4	
MEDIA	1,9	86,2				21.5

GRUPO 2	MINI FLEXÃO		MICRODUREZA KNOOP			
CQ/D	MODULO DE ELASTICIDADE (GPa)	R. FLEXURAL (MPa)	D1	D2	D3	D-MEDIA
1	2,12	89,52	24.4	25.9	27.1	
2	2,15	86,55	23.0	21.4	29.0	
3	1,97	100,34	19.3	27.0	20.5	
4	2,32	97,84	20.3	21.3	18.0	
5	2,19	83,88	26.2	27.1	30.2	
6	2,32	88,60	24.2	24.2	23.8	
7	2,51	93,53	26.4	26.7	27.8	
8	2,35	87,07	23.2	21.5	25.3	
9	2,06	46,36	24.4	26.7	30.3	
10	2,53	103,94	20.6	21.1	21.7	
MEDIA	2,3	87,8				24.3

GRUPO 3		MINI FLEXÃO		MICRODUREZA KNOOP		
PPD	MODULO DE ELASTICIDADE (GPa)	R. FLEXURAL (MPa)	D1	D2	D3	D-MEDIA
1	0,48	39,50	8.22	8.22	8.85	
2	0,66	66,00	6.31	6.31	5.86	
3	0,60	50,00	7.18	6.23	6.83	
4	0,533	52,72	9.90	10.10	10.00	
5	0,40	25,19	9.83	9.55	9.55	
6	0,57	52,89	8.90	9.19	8.04	
7	0,50	35,84	10.00	9.04	8.70	
8	1,93	72,50	8.14	8.14	7.69	
9	0,47	44,60	7,94	8.02	8.02	
10	0,53	53,10	9.02	9.59	8.58	
MEDIA	0,7	49,2				8.4

GRUPO 4		MINI FLEXÃO		MICRODUREZA KNOOP		
PPD/D	MODULO DE ELASTICIDADE (GPa)	R. FLEXURAL (MPa)	D1	D2	D3	D-MEDIA
1	0,93	59,30	10.20	12.10	12.20	
2	0,73	47,10	12.70	12.60	12.80	
3	0,97	42,33	10.00	9.83	9.44	
4	0,80	52,60	12.50	14.50	13.10	
5	0,86	55,80	11.20	11.20	9.28	
6	1,65	64,30	15.30	14.40	16.20	
7	0,82	63,40	7.19	7.19	6.37	
8	0,92	61,62	11.00	9.85	11.30	
9	1,05	61,90	10.80	10.00	9.73	
10	0,99	60,40	13.80	10.90	10.30	
MEDIA	1,0	56,9				11.3

GRUPO 5		MINI FLEXÃO		MICRODUREZA KNOOP		
BAPO	MODULO DE ELASTICIDADE (GPa)	R. FLEXURAL (MPa)	D1	D2	D3	D-MEDIA
1	2,74	108,70	41.00	31.10	36.10	
2	2,20	103,20	47.80	38.20	40.30	
3	2,82	105,00	40.60	43.40	43.40	
4	2,47	111,20	33.10	33.30	34.40	
5	2,94	96,10	42,90	37.20	37.20	
6	2,41	99,10	38.10	39.80	35.30	
7	2,14	91,70	31.80	36.70	29.10	
8	2,04	29,80	44.30	33.60	42.90	
9	2,63	98,60	30.50	29.70	25.80	
10	2,53	93,30	34.10	39.70	48.20	
MEDIA	2,5	93,7				37.3

GRUPO 6		MINI FLEXÃO		MICRODUREZA KNOOP		
BAPO/D	MODULO DE ELASTICIDADE (GPa)	R. FLEXURAL (MPa)	D1	D2	D3	D-MEDIA
1	2,79	105,10	46.70	46.70	40.80	
2	2,81	114,30	31.80	37.20	36.30	
3	2,85	111,00	42.30	37.10	39.20	
4	2,92	133,60	39.20	40.30	39.60	
5	3,09	121,90	44.90	39.70	36.00	
6	3,11	125,10	38.50	37.40	38.20	
7	2,90	104,20	39.00	39.30	35.10	
8	2,54	106,20	48.30	45.80	40.90	
9	2,88	82,20	34.70	36.50	39.20	
10	3,02	113,70	40.80	36.60	38.90	
MEDIA	2,9	111,7				39.5

GRUPO 7		MINI FLEXÃO		MICRODUREZA KNOOP		
CQ/PPD	MODULO DE ELASTICIDADE (GPa)	R. FLEXURAL (MPa)	D1	D2	D3	D-MEDIA
1	1,38	27,90	14.90	14.80	14.20	
2	1,39	74,30	13.90	11.30	11.90	
3	1,59	85,80	16.60	15.50	19.20	
4	1,70	84,20	15.90	15.80	15.70	
5	1,54	55,00	15.30	17.00	16.50	
6	1,69	85,50	18.10	18.10	17.60	
7	1,41	70,30	13.60	13.70	13.40	
8	1,56	100,10	21.50	21.20	18.90	
9	1,50	75,70	18.70	20.40	17.40	
10	1,58	81,70	13.40	13.80	13.10	
MEDIA	1,5	74,1				16.0

GRUPO 8		MINI FLEXÃO		MICRODUREZA KNOOP		
CQ/PPD/D	MODULO DE ELASTICIDADE (GPa)	R. FLEXURAL (MPa)	D1	D2	D3	D-MEDIA
1	1,83	92,10	22.00	17.90	18.30	
2	1,77	89,60	17.50	18.50	18.60	
3	1,63	65,50	17.30	17.40	16.80	
4	1,80	89,30	18.00	17.30	17.30	
5	1,34	70,00	17.80	18.20	17.30	
6	1,81	81,20	19.50	18.70	17.20	
7	1,88	78,40	18.10	15.50	17.10	
8	1,59	88,30	16.00	15.70	14.70	
9	1,50	64,20	15.80	15.80	17.00	
10	1,94	85,00	23.00	20.00	21.60	
MEDIA	1,7	80,4				17.9

GRUPO 9		MINI FLEXÃO		MICRODUREZA KNOOP		
CQ/BAPO	MODULO DE ELASTICIDADE (GPa)	R. FLEXURAL (MPa)	D1	D2	D3	D-MEDIA
1	2,52	54,30	41.80	35.90	31.60	
2	2,33	75,50	31.40	31.00	29.00	
3	2,36	84,90	34.90	33.00	33.00	
4	2,70	130,90	24.00	28.00	25.20	
5	2,46	65,70	37.90	41.90	37.60	
6	2,51	101,60	29.80	31.40	30.60	
7	2,64	107,40	30.50	27.60	27.20	
8	2,45	75,70	34.50	32.60	33.80	
9	1,78	71,00	31.90	34.30	35.20	
10	2,64	87,60	29.70	25.80	36.20	
MEDIA	2,4	85,5				32.2

GRUPO 10		MINI FLEXÃO		MICRODUREZA KNOOP		
CQ/BAPO/D	MODULO DE ELASTICIDADE (GPa)	R. FLEXURAL (MPa)	D1	D2	D3	D-MEDIA
1	2,29	103,70	39.60	38.80	37.70	
2	2,63	91,40	34.50	35.80	33.40	
3	2,69	111,40	37.40	34.30	36.30	
4	2,38	104,20	36.70	36.70	37.90	
5	2,48	75,50	30.00	34.30	33.20	
6	2,72	104,90	35.20	34.30	36.60	
7	2,52	80,10	34.20	32.90	32.40	
8	3,00	95,90	36.00	30.50	27.90	
9	2,54	102,40	35.70	35.40	33.60	
10	2,51	100,40	30.50	32.40	35.80	
MEDIA	2,6	97,0				34.7

GRUPO 11		MINI FLEXÃO		MICRODUREZA KNOOP		
PPD/BAPO	MODULO DE ELASTICIDADE (GPa)	R. FLEXURAL (MPa)	D1	D2	D3	D-MEDIA
1	2,61	101,00	30,20	29.50	28.50	
2	2,45	104,70	28.80	37.10	30.50	
3	1,03	75,30	28.00	27.60	28.30	
4	2,14	79,30	27.50	27.40	29.50	
5	3,26	94,20	33.80	35.60	39.40	
6	3,33	132,20	25.50	24.30	26.50	
7	2,40	116,20	25.10	25.90	24.10	
8	2,10	82,60	24.20	26.20	22.30	
9	2,58	108,50	27.20	30.20	23.10	
10	2,37	104,20	30.50	20.70	25.50	
MEDIA	2,4	99,8				28.1

GRUPO 12		MINI FLEXÃO		MICRODUREZA KNOOP		
PPD/BAPO/D	MODULO DE ELASTICIDADE (GPa)	R.FLEXURAL (MPa)	D1	D2	D3	D-MEDIA
1	3,08	116,60	32.20	33.80	24.30	
2	3,07	106,80	30.30	31.10	34.20	
3	2,49	52,20	28.60	35.90	27.30	
4	2,37	200,00	34.30	33.70	37.00	
5	2,03	70,00	29.40	34.30	29.70	
6	2,83	100,70	29.80	34.10	35.10	
7	3,15	137,10	32.80	32.60	32.20	
8	2,99	127,00	29.80	32.20	31.50	
9	3,24	105,90	29.40	28.70	29.50	
10	2,70	95,30	30.80	34.20	30.60	
MEDIA	2,8	101,2				31.6

APÊNDICE D – Resultados originais: Ensaios Mecânicos

FONTE DE LUZ – BLUEPHASE

GRUPO 1	MINI FLEXÃO		MICRODUREZA KNOOP			
CQ	MODULO DE ELASTICIDADE (GPa)	R. FLEXURAL (MPa)	D1	D2	D3	D-MEDIA
1	1,22	69,00	11.80	11.80	11.40	
2	1,81	99,23	11.40	12.90	14.50	
3	1,68	9,73	11.70	10.90	10.90	
4	1,19	66,46	11.00	11.00	10.80	
5	1,23	61,82	9.48	7.62	8.19	
6	1,34	83,01	11.20	10.50	10.70	
7	1,55	89,56	11.00	11.00	11.00	
8	1,38	73,55	11.8	10.00	10.90	
9	1,48	93,34	12.00	10.20	10.70	
10	1,53	84,19	16.20	14.90	12.20	
MEDIA	1,4	81,5				11.3

GRUPO 2	MINI FLEXÃO		MICRODUREZA KNOOP			
CQ/D	MODULO DE ELASTICIDADE (GPa)	R. FLEXURAL (MPa)	D1	D2	D3	D-MEDIA
1	2,54	72,84	21.00	21.30	21.70	
2	22,60	101,16	22.30	21.10	21.60	
3	3,00	110,77	29.70	29.90	30.30	
4	3,10	135,87	19.70	17.80	17.50	
5	2,69	104,82	17.50	19.00	20.00	
6	3,06	93,38	16.10	18.10	18.10	
7	3,58	122,37	20.90	21.30	18.70	
8	33,33	105,78	22.10	21.70	23.20	
9	2,73	68,88	23.70	16.80	21.70	
10	2,70	97,72	19.60	18.80	19.70	
MEDIA	2,9	101,4				21.0

GRUPO 3		MINI FLEXÃO		MICRODUREZA KNOOP		
PPD	MODULO DE ELASTICIDADE (GPa)	R. FLEXURAL (MPa)	D1	D2	D3	D-MEDIA
1	0,00	0,00	4.81	4.81	4.81	
2	0,00	0,00	4.81	4.81	4.81	
3	0,00	0,00	4.81	4.81	4.81	
4	0,00	0,00	4.81	4.81	4.81	
5	0,00	0,00	4.81	4.81	4.81	
6	0,00	0,00	4.81	4.81	4.81	
7	0,00	0,00	4.81	4.81	4.81	
8	0,00	0,00	4.81	4.81	4.81	
9	0,00	0,00	4.81	4.81	4.81	
10	0,00	0,00	4.81	4.81	4.81	
MEDIA	0,0	0,0				4.8

GRUPO 4		MINI FLEXÃO		MICRODUREZA KNOOP		
PPD/D	MODULO DE ELASTICIDADE (GPa)	R. FLEXURAL (MPa)	D1	D2	D3	D-MEDIA
1	1,37	76,94	11.90	11.70	11.30	
2	1,33	76,63	11.10	11.90	16.50	
3	1,35	90,54	11.70	10.70	9.10	
4	0,00	0,00	9.74	9.92	9.67	
5	1,19	71,51	11.20	13.10	13.20	
6	1,50	87,23	13.00	12.70	12.30	
7	1,05	40,25	9,92	10.30	12.50	
8	1,68	92,63	11.20	10.20	11.30	
9	1,03	63,08	12.40	10.10	10.91	
10	1,56	87,84	10.90	11.90	11.42	
MEDIA	1,3	75,5				11.5

GRUPO 5		MINI FLEXÃO		MICRODUREZA KNOOP		
BAPO	MODULO DE ELASTICIDADE (GPa)	R. FLEXURAL (MPa)	D1	D2	D3	D-MEDIA
1	2,79	137,15	62.20	63.60	65.50	
2	2,32	94,82	70.60	70.60	69.30	
3	2,53	99,19	67.30	59.00	65.00	
4	3,05	91,61	68.30	68.30	66.20	
5	2,44	96,31	64.00	70.00	65.60	
6	2,39	100,45	64.60	70.70	65.00	
7	2,52	99,70	57.40	65.80	65.30	
8	3,02	99,10	74.50	65.20	70.10	
9	2,91	118,68	64.20	64.20	65.70	
10	2,15	82,90	65.30	56.50	60.30	
MEDIA	2,6	102,0				65.7

GRUPO 6		MINI FLEXÃO		MICRODUREZA KNOOP		
BAPO/D	MODULO DE ELASTICIDADE (GPa)	R. FLEXURAL (MPa)	D1	D2	D3	D-MEDIA
1	2,41	103,52	67.60	75.90	67.10	
2	3,08	85,49	68.90	65.50	62.40	
3	3,10	105,44	68.10	63.60	65.10	
4	2,79	104,72	69.70	65.10	65.10	
5	2,18	101,45	61.80	68.60	60.20	
6	2,41	106,43	62,70	61.90	70.80	
7	3,25	91,66	55.10	71.60	67.90	
8	2,70	90,87	62.80	70.10	67.20	
9	2,76	92,45	67.20	72.20	75.20	
10	2,68	105,94	56.50	63.00	63.00	
MEDIA	2,7	98,8				66.1

GRUPO 7		MINI FLEXÃO		MICRODUREZA KNOOP		
CQ/PPD	MODULO DE ELASTICIDADE (GPa)	R. FLEXURAL (MPa)	D1	D2	D3	D-MEDIA
1	0,40	35,90	7.93	7.00	7.17	
2	0,52	38,80	7.35	6.95	7.60	
3	0,33	34,80	4.40	5.10	4.90	
4	1,12	74,20	8.75	9.95	8.05	
5	0,16	18,20	4.90	5.25	5.75	
6	0,54	42,80	5.70	5.70	5.70	
7	0,31	28,50	6.00	6.20	6.00	
8	0,22	25,60	4.85	4.84	5.85	
9	0,41	36,20	6.33	6,53	7.13	
10	0,42	36,40	5.25	6.39	4.97	
MEDIA	0,4	37,1				6.3

GRUPO 8		MINI FLEXÃO		MICRODUREZA KNOOP		
CQ/PPD/D	MODULO DE ELASTICIDADE (GPa)	R. FLEXURAL (MPa)	D1	D2	D3	D-MEDIA
1	1,30	61,25	10.70	12.80	12.10	
2	1,20	56,01	13.50	13.20	12.10	
3	1,40	74,24	11.10	11.90	11.90	
4	1,40	73,00	12.40	11.60	11.90	
5	1,50	85,23	13.40	14.00	16.40	
6	1,50	85,04	13.90	13.20	9.86	
7	1,40	78,43	11.20	12.10	12.30	
8	1,20	57,90	12.00	11.50	12.80	
9	1,40	76,98	12.20	13.00	13.50	
10	1,10	35,60	13.20	14.50	14.50	
MEDIA	1,3	68,4				12.6

GRUPO 9		MINI FLEXÃO		MICRODUREZA KNOOP		
CQ/BAPO	MODULO DE ELASTICIDADE (GPa)	R. FLEXURAL (MPa)	D1	D2	D3	D-MEDIA
1	2,10	89,32	56.10	44.70	53.30	
2	4,65	100,09	53.30	50.60	56.90	
3	2,44	69,35	47.80	45.80	44.10	
4	2,64	95,01	57.70	53.90	48.40	
5	2,67	116,76	50.50	48.70	50.10	
6	2,49	102,93	50.10	52.50	53.40	
7	2,21	80,13	48.60	40.10	41.60	
8	3,21	124,41	39.90	47.10	47.10	
9	2,64	95,00	50.80	50.80	50.80	
10	2,38	95,57	44.50	44.50	49.90	
MEDIA	2,7	96,9				49.1

GRUPO 10		MINI FLEXÃO		MICRODUREZA KNOOP		
CQ/BAPO/D	MODULO DE ELASTICIDADE (GPa)	R. FLEXURAL (MPa)	D1	D2	D3	D-MEDIA
1	2,79	109,08	61.30	57.70	60.00	
2	3,11	100,03	60.00	55.30	58.30	
3	2,91	102,98	62.10	33.00	61.70	
4	3,07	101,87	61.60	61.60	52.70	
5	3,12	134,89	47.80	50.00	55.70	
6	2,60	96,91	51.00	59.90	53.20	
7	3,10	113,37	59.70	60.90	60.90	
8	3,01	119,24	51.00	58.80	58.80	
9	2,83	111,68	58.80	53.10	53.10	
10	2,59	107,96	61.70	61.70	57.20	
MEDIA	2,9	109,8				57.4

GRUPO 11		MINI FLEXÃO		MICRODUREZA KNOOP		
PPD/BAPO	MODULO DE ELASTICIDADE (GPa)	R. FLEXURAL (MPa)	D1	D2	D3	D-MEDIA
1	2,68	114,14	48.70	59.10	46.40	
2	2,23	99,23	47.30	47.60	47.60	
3	3,01	109,69	44.60	50.80	47.30	
4	2,10	61,49	46.20	48.90	45.30	
5	2,11	83,49	42.30	44.60	44.60	
6	2,95	88,47	47.00	49.90	49.90	
7	2,30	88,63	40.80	40.80	40.80	
8	2,56	94,77	50.90	44.90	50.00	
9	2,53	84,78	46.50	49.70	49.60	
10	2,54	107,00	49.60	45.10	49.20	
MEDIA	2,5	93,2				47.2

GRUPO 12		MINI FLEXÃO		MICRODUREZA KNOOP		
PPD/BAPO/D	MODULO DE ELASTICIDAD E(GPa)	R. FLEXURAL (MPa)	D1	D2	D3	D-MEDIA
1	2,65	90,85	59.00	56.20	58.70	
2	3,23	119,05	59.30	58.50	61.50	
3	3,52	119,39	61.80	62.40	59.50	
4	2,82	104,30	56.20	56.70	53.10	
5	3,19	129,07	52.30	55.10	58.00	
6	2,78	96,77	54.60	64.40	53.30	
7	3,18	114,63	53.40	49.20	62.20	
8	2,96	96,82	69.80	66.80	61.30	
9	2,99	104,61	52,90	60.20	57.90	
10	3,26	84,44	55.80	50.50	54.10	
MEDIA	3,1	106,0				57.8

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.

Leonardo Freitas da Silveira

Taubaté, Fevereiro - 2012