

UNIVERSIDADE DO VALE DO PARAÍBA  
INSTITUTO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO

**Salvador Laviano Neto**

**AVALIAÇÃO FOTOACÚSTICA DA FOTOPOLIMERIZAÇÃO  
DA RESINA ACRÍLICA Z250 (3M) PRODUZIDA COM  
APARELHOS DE LUZ HALÓGENA E LED**

São José dos Campos  
2006

**Salvador Laviano Neto**

**AVALIAÇÃO FOTOACÚSTICA DA FOTOPOLIMERIZAÇÃO DA  
RESINA ACRÍLICA Z250 (3M) PRODUZIDA COM APARELHOS  
DE LUZ HALÓGENA E LED**

PHOTOACUSTIC ASSESSMENT OF THE CURING OF Z250 ACRYLIC RESIN  
BY HALOGEN LAMP AND LED

Dissertação de mestrado apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em  
Bioengenharia, como complementação  
dos créditos necessários para obtenção do  
título de Mestre em Engenharia  
Biomédica.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Roxo Barja

Co-Orientador: Prof. Dr. Daniel Acosta-Avalos

São José dos Campos  
2006

L43a

Laviano Neto, Salvador

Avaliação fotoacústica da fotopolimerização da resina acrílica Z250 (3M) produzida com aparelhos de luz halógena e LED./ Salvador Laviano Neto. São José dos Campos: UNIVAP, 2006.

f.: il.; 30 cm.

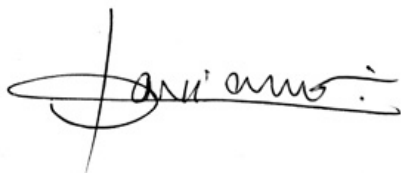
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Bioengenharia do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento da Universidade do Vale do Paraíba, 2006.

1. Resinas acrílicas 2. Fotoacústica 3. LED 4. Luz halógena 5. Odontologia I. Barja, Paulo Roxo, Orient II. Acosta-Avalos, Daniel, Co-Orient. III. Título

CDU:616.314

Autorizo, exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, por fotocopiador ou transmissão eletrônica.

Assinatura:



Data: 10 de fevereiro de 2006

**“AVALIAÇÃO FOTOACÚSTICA DA FOTOPOLIMERIZAÇÃO DA RESINA ACRÍLICA Z 250  
PRODUZIDA COM APARELHOS DE LUZ HALÓGENA E LED”**

Salvador Laviano Neto

Banca Examinadora:

Prof.<sup>a</sup>. D<sup>a</sup>. **MÁIRA REGINA RODRIGUES** (UNIVAP)

*Maíra Regina Rodrigues*

Prof. Dr. **PAULO ROXO BARJA**

(UNIVAP)

*Paulo Roxo Barja*

Prof. Dr. **ISRAEL CHILVARGUER**

( USP )

-----

Prof. Dr. Marcos Tadeu Tavares Pacheco  
Diretor do IP&D - UniVap

## **DEDICATÓRIA**

À Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Maria Belén Salazar Posso, que demonstrou aquilo que todo aluno deveria saber antes de entrar em uma aula: que o brilho, o interesse e a curiosidade que uma disciplina pode despertar em nós depende única, exclusiva e primordialmente do professor. A atitude dos alunos será mera consequência.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. Paulo Roxo Barja, pela paciência, dedicação e ajuda na análise dos dados.

Ao Prof. Dr. Daniel Acosta Avalos, pelo estímulo, pela clareza e boa vontade na passagem de seu conhecimento e pela ajuda na parte experimental.

Ao Prof. Dr. Aldo Brugnera Jr., por ter me aberto as portas para esse curso, sem cuja iniciativa talvez eu não tivesse sido capaz de fazê-lo e pelo apoio dentro e fora da UNIVAP.

À aluna de iniciação científica Fernanda Roberta Marciano, pela ajuda e companhia, sempre bem humorada, no laboratório de fotoacústica.

À colega, hoje mestra, Sissi Leite de Barros Zanin, pelos esclarecimentos sobre a montagem visual do trabalho.

Ao Prof. Dr. Marcos Tadeu Tavares Pacheco, pela compreensão dos meus problemas para dar continuidade ao curso que acabou estendendo-se demasiadamente.

Ao Prof. Dr. Antonio Balbin Villaverde, pela presteza com que solucionou o problema da publicação de artigos.

Aos demais professores da UNIVAP que participaram do curso de Mestrado, pela prazerosa convivência durante as aulas e fora delas.

Às secretárias do IP&D, Ivone e Cláudia, sempre impecáveis no desempenho, pela amabilidade na convivência e pela ajuda inestimável, sempre que necessária.

À Universidade do Vale do Paraíba, por disponibilizar toda a sua estrutura para a realização deste trabalho.

Aos meus colegas de classe, pelos ótimos momentos juntos e com quem pude aprender muito.

À 3M do Brasil, pelo fornecimento das amostras de resina utilizadas neste trabalho e de literatura científica a respeito.

À minha esposa Anna Luiza, e meus filhos Luiz Felipe e Pedro Henrique, por suportarem minha ausência durante todo o curso.

*“e como que a experiência é madre de todas as cousas,  
por ela soubemos radicalmente a verdade.”*

(Duarte Pacheco Pereira  
*Esmeraldo de situ orbis*, Livro IV, Cap.I)

*“Tenho medo de escrever. É tão perigoso.  
Quem tentou, sabe. Perigo de mexer no oculto –  
e o mundo não está à tona, está oculto em suas  
raízes, submersas em profundidades de mar.”*

(Clarice Lispector)

## RESUMO

Atualmente, as resinas odontológicas fotoativadas são as mais amplamente utilizadas pelos dentistas em restaurações dentárias, e o mercado oferece vários tipos de aparelhos fotoativadores para esse fim. O objetivo do presente trabalho foi avaliar comparativamente, por meio da técnica fotoacústica, a eficácia de dois aparelhos fotoativadores diferentes: um convencional, com lâmpada halógena, fabricante KULZER, modelo *Translux*, 110V, 45-220W, 60 Hz, e outro com luz produzida por LED, fabricante DABI-ATLANTE, modelo *Ultraled*, 110V, 4W, 50/60/Hz. Amostras padronizadas de uma resina muito usada atualmente em consultórios dentários, a Z250 (3M), de cor A3,5, foram submetidas à monitoração antes, durante e após a fotopolimerização. Foram usadas vinte amostras para cada aparelho. Os resultados das medidas fotoacústicas indicam que o tempo especificado pelo fabricante para a incidência do fotopolimerizador é suficiente para a polimerização de uma camada de resina com 1mm de espessura, e que o aparelho de luz LED produz menor polimerização residual que o aparelho de lâmpada halógena.

Palavras-chave: resinas dentárias, fotopolimerização, lâmpada halógena, LED, técnica fotoacústica.



## ABSTRACT

Nowadays, light-cured dental composites are the most widely used material by dentists in restorative dental works and the market presents a great deal of light-curing devices for this purpose. The aim of this work was to evaluate, comparatively, through photoacoustic measurements, the efficacy of two distinct photoactivation devices: the first one with halogen lamp, produced by KULZER, model Translux, 110V, 45-220W, 60 Hz, and the second one with LED generated light, produced by DABI-ATLANTE, model Ultraled, 110V, 4W, 50/60/Hz. Standardized samples of a commonly used composite in dental offices, the 3M's Z250, color A3,5, were monitored before, during and after photoactivation. Twenty samples were used for each device. Results indicate that the period specified by the producer for photopolymerization is sufficient for effective polymerization of a 1mm-thick resin layer, and that the LED curing unit produces less residual polymerization than the halogen source.

Keywords: dental composite, photopolymerization, halogenous lamp, LED, photoacoustic technique.

## SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO .....	14
2.OBJETIVO .....	17
3.FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	18
3.1 RESINAS COMPOSTAS .....	18
3.1.1 COMPOSIÇÃO DA RESINA 3M Filtek™Z250.....	23
3.2 APARELHOS FOTOPOLIMERIZADORES .....	25
3.2.1 FOTOPOLIMERIZADORES POR LUZ HALÓGENA .....	25
3.2.2 FOTOPOLIMERIZADORES POR LED .....	26
3.3 TÉCNICA FOTOACÚSTICA .....	28
3.3.1 EFEITO FOTOACÚSTICO .....	28
3.3.2 CÉLULAS FOTOACÚSTICAS .....	31
4. METODOLOGIA.....	33
5. RESULTADOS .....	39
6. DISCUSSÃO .....	44
7.CONCLUSÃO .....	48
REFERÊNCIAS .....	49
GLOSSÁRIO .....	52

## LISTA DE FIGURAS E GRÁFICOS

- Figura 1 – Esquema geral da reação de fotopolimerização. O “\*” indica a molécula ativada ou um radical livre.
- Figura 2 – Aparelho fotopolimerizador convencional com luz halógena
- Figura 3 – Aparelho fotopolimerizador com luz LED
- Figura 4 – Esquema de uma célula fotoacústica fechada ou convencional
- Figura 5 – Esquema de uma célula fotoacústica aberta
- Figura 6 – Esquema da célula fotoacústica de duas faces utilizada neste trabalho
- Figura 7 – Molde de silicone em forma de disco para conter a amostra de resina
- Figura 8 – Célula fotoacústica com o molde em forma de disco
- Figura 9 – Ponta ativa do fotopolimerizador incidindo luz sobre a amostra de resina
- Figura 10 – Lâmpada de Tungstênio de 250W, fonte da luz geradora do sinal fotoacústico
- Figura 11 – Modulador mecânico (“chopper”) SRS 540
- Figura 12 – Vista inferior da célula fotoacústica .Notar microfone acoplado à direita
- Figura 13 – – Amplificador síncrono
- Figura 14 – Esquema geral do aparato experimental
- Figura 15 – Vista parcial da montagem experimental: fonte de luz, modulador, célula fotoacústica e fotopolimerizador. Notar as lentes focalizadoras antes e depois do modulador.

Gráfico 1 – Curvas médias de polimerização / amplitude do sinal fotoacústico em função do tempo

Gráfico 2 – Detalhe do período de polimerização (T entre 100 e 120 s)

Gráfico 3 – Amplitude do sinal fotoacústico após o período de polimerização: dados e reta de ajuste.

## ABREVIATURAS

‰: percentual

Ar: argônio ( ${}_{18}\text{Ar}^{36}$ )

ESM: *electron scan micrography* (micrografia por varredura de elétrons)

ESR: *electron spin resonance* (ressonância de spin de elétrons)

LED: *light emitting diode* (diodo emissor de luz)

nm: nanômetro =  $10^{-9}$  m

μm: micrômetro =  $10^{-6}$  m

PVC: poli vinil cloreto

s: segundo

Bis-GMA: bisfenol A - diglicidil éter dimetacrilato

UDMA: uretano dimetacrilato

Bis-EMA(6): Bisfenol A – polietileno glicol dieter dimetacrilato

TEGDMA: trietileno glicol dimetacrilato

DMAEMA: dimetil metacrilato etil metacrilato

CPC: *closed photoacoustic cell* (célula fotoacústica fechada)

OPC: *open photoacoustic cell* (célula fotoacústica aberta)

LCU: *light curing unit* (unidade de fotoativação)

u.m.a.: unidade de massa atômica(v.)

## 1. INTRODUÇÃO

As resinas acrílicas odontológicas fotopolimerizáveis usadas para restaurações dentárias, também chamadas resinas curadas por luz, foram introduzidas comercialmente na década de 1970. Sua cor, próxima da dos dentes naturais, e sua facilidade de manipulação garantiram-lhe sucesso entre os profissionais da Odontologia e pacientes. Além disso, sendo a polimerização da resina ativada por luz, não há, em princípio, uma exigência de tempo de manuseio para a sua colocação no dente em tratamento, pois o dentista dispõe de um tempo virtualmente ilimitado para inserir e modelar a resina no dente a ser tratado, bastando impedir a incidência de luz com comprimento de onda de fotopolimerização sobre seu campo de trabalho.

O sucesso clínico de uma restauração dentária executada em resina acrílica, além da qualidade da resina, do adesivo e da técnica utilizados, depende de uma eficiente fotopolimerização. Se esta for incompleta ou ineficiente, a resina pode sofrer um prejuízo em suas propriedades físicas, como, por exemplo, tornar-se mais susceptível a mudanças de coloração e aumentar sua absorção de água.

Aparelhos fotoativadores usando lâmpadas halógenas foram os primeiros e são os mais usados para fotopolimerização de resinas e, por isso, são chamados “convencionais”. Emitem um largo espectro de luz visível, do qual apenas uma pequena parte é usada para a fotoativação. Os comprimentos de onda utilizados para a fotopolimerização situam-se na faixa do azul, variando de 470nm a 500nm. O restante deve ser filtrado para não causar um aumento indesejável da temperatura do dente a ser tratado. Um incremento maior que 5,5°C na câmara pulpar pode causar danos histopatológicos à polpa dentária, podendo levar este tecido a um processo de degeneração irreversível (ZACH;COHEN, 1965).

Os aparelhos usando diodos emissores de luz (LEDs) produzem luz azul por uma combinação de semicondutores com a propriedade de emitir luz, dentro de uma pequena faixa do espectro eletromagnético, sendo particularmente adequados para fotopolimerização, sem produzirem comprimentos de onda inúteis ao processo e que podem aumentar a temperatura do dente, como no caso dos aparelhos de lâmpada halógena.

As resinas têm sido estudadas com várias técnicas, como medida da dureza Knoop (WATTS et al, 1987; DEWALD; FERRACANE, 1987), dureza Vickers (HASSANEIEN et al, 1990; ZANIN, 2001), dureza Wallace (HARRINGTON et al, 1996), dureza Barcol (TIRTA et al, 1982), ESR (SANO; MELLO, 1999) e micrografia por varredura de elétrons (GORACI et al, 1996). A dureza superficial é o resultado de diversas propriedades do material que agem integradas. Entre elas estão a resistência, o limite de proporcionalidade, a ductilidade, a maleabilidade, a resistência à abrasão e ao corte. Vamos especificar estes termos:

- 1) *Resistência* é a tensão máxima requerida para fraturar uma estrutura;
- 2) *Limite de proporcionalidade* é a tensão a partir da qual a Lei de Hooke (v.) deixa de valer para a estrutura. Esta lei diz que a tensão é diretamente proporcional à deformação;
- 3) *Ductilidade* é a capacidade do material de sofrer deformações permanentes, sob tração, sem fraturar-se;
- 4) *Maleabilidade* é a habilidade do material resistir à deformação permanente, sob compressão, como no martelamento ou laminação, sem apresentar ruptura, formando placas.

Devido aos numerosos fatores que interferem na dureza, ela é um termo de difícil definição. Em Mineralogia, é baseada na resistência ao risco. Em Metalurgia, Resistência de Materiais e na maioria das outras disciplinas onde é estudada, está relacionada com o conceito de “resistência à penetração”. Assim, existem os testes de Brinell (resistência ao risco), Rockwell, Knoop e Vickers (resistência à penetração) (ANUSAVICE, 1996; PHILLIPS, 1986). Deve-se notar que, em todos estes testes de dureza, a amostra sofre algum tipo de agressão ou destruição.

Neste estudo, utilizamos a técnica fotoacústica por se tratar de um método de análise em profundidade e que não requer nenhuma modificação na amostra (ROSENCWAIG,1980).

O efeito fotoacústico consiste na geração de ondas acústicas por qualquer material sobre o qual se faz incidir um feixe energético modulado ou pulsado, como radiação eletromagnética (desde ondas de rádio a raios X), ondas ultrasônicas etc

(RAMOS; BARJA; ACOSTA-AVALOS, 2005). A liberação de moléculas de forma modulada também pode contribuir para a geração de som (ondas acústicas).

No presente trabalho, a monitoração deste fenômeno foi feita durante a reação de fotopolimerização da resina odontológica pelos dois aparelhos, de luz halógena e de LEDs, descritos acima. A proposta deste estudo é contribuir para um melhor conhecimento do processo de polimerização, bem como indicar qual aparelho forneceria uma restauração dentária de melhor qualidade clínica. O resultado deste estudo pode fornecer uma avaliação importante no que se refere às restaurações, principalmente em dentes posteriores, com resinas acrílicas.



## **2. OBJETIVO**

O objetivo deste trabalho foi avaliar comparativamente a polimerização de uma resina composta, fotopolimerizada pela luz de um aparelho de luz halógena e um aparelho de luz gerada por LED, através da monitoração do sinal fotoacústico em tempo real (antes, durante e após o processo de fotopolimerização).

### **3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

#### **3.1 RESINAS COMPOSTAS**

A área da química que trata de macro-moléculas e altos-polímeros apresenta uma história interessante: originalmente, tais materiais foram considerados resíduos inúteis de laboratório, mas nas últimas décadas a atenção dos químicos foi despertada para estes compostos, nascendo, assim, a química dos plásticos. O impacto sobre a odontologia foi significativo e é difícil saber se houve, na época, quem pudesse prever suas conseqüências a longo prazo.

O dentista usa vários materiais plásticos sintéticos na sua prática diária. Materiais elastoméricos(v.) para moldagem e barreiras plásticas fotopolimerizáveis para proteção gengival são exemplos de resina sintética. Há, também, resinas quimicamente ativadas, em forma de pó/líquido, usadas para várias tarefas de consultório e laboratório, como confecção de base de dentaduras, moldeiras individualizadas, reparos em próteses plásticas etc. Para a restauração da estrutura dental perdida há outro tipo de resinas, também chamadas de “resinas compostas”, formadas, basicamente, por misturas específicas de metacrilatos derivados do poli(metacrilato de metila) ou, mais modernamente, poli(metil metacrilato) (ANUSAVICE, 1996). Encontramos em Ruyter (1985) uma descrição detalhada das principais características destas resinas.

Os materiais podem ser classificados em dois grandes grupos: os de estrutura espacial ordenada, chamados CRISTALINOS, e os de estrutura espacial desordenada, os AMORFOS. Os principais representantes dos materiais amorfos são os polímeros, macromoléculas formadas pela repetição de moléculas menores e mais simples, os monômeros, unidos por ligações químicas. O termo “polímero” foi empregado por Berzelius, em 1833.

As resinas acrílicas são compostos sintéticos, classificados como polímeros orgânicos por serem constituídos basicamente por carbono.

A estrutura básica das resinas compostas é uma base orgânica, denominada “matriz”, e partículas inorgânicas adicionadas a esta matriz, que se denominam em conjunto como “carga” inorgânica, cuja função é impedir a deformação e reduzir o coeficiente de expansão térmica da matriz. A primeira resina odontológica foi

introduzida no mercado em 1964 pela 3M (3M,1993), do tipo quimicamente ativada, a partir das pesquisas de R.L.Bowen, no início da década de 1960 (ANUSAVICE, 1996). Comparando-se com a estrutura dentária, o esmalte e a dentina são materiais compostos por uma matriz orgânica de colágeno e cristais de hidroxiapatita (v.) como carga inorgânica.

A polimerização das resinas ocorre devido à união química, geralmente ligações covalentes, de moléculas menores, basicamente o metil-metacrilato, formando uma macromolécula de alto peso molecular.

Existem dois mecanismos básicos de polimerização: por condensação e por adição (ANUSAVICE, 1996).

No primeiro processo, há a união dos monômeros com a formação de subprodutos, em geral água ou álcool. É o processo característico que ocorre com os elastômeros para moldagem do tipo polissulfeto e polidimetil-siloxano, conhecidos como siliconas por condensação. Os pesos moleculares típicos das moléculas resultantes são da ordem de  $10^4$  u.m.a.(v.).

O processo de adição ocorre na polimerização das resinas acrílicas. Neste processo, as macromoléculas ou polímeros são formadas pela reação de união de unidades menores, os monômeros, de baixo peso molecular. A presença de insaturações (ligações duplas) nos monômeros gera radicais livres (espécies químicas com elétrons livres para formar novas ligações) durante a formação da cadeia polimérica sem que haja alteração na composição química dos monômeros. Isto se repete muitas vezes no polímero e não há formação de subprodutos, como no caso da condensação. Os pesos moleculares típicos são da ordem de  $10^5$  e  $10^6$  u.m.a..

Para ocorrer a indução desta reação, são necessários um iniciador e um ativador. O ativador tem a função de formar moléculas que darão origem aos radicais livres, enquanto o iniciador quebra o ativador produzindo estes radicais livres. O ativador transfere sua energia para as moléculas de monômero cujas ligações duplas se abrem e ficam susceptíveis de se ligarem umas às outras por ligações simples. O processo se propaga e o resultado é uma molécula gigante, de alto peso molecular.

A ativação do iniciador pode ser feita de várias maneiras: transferência de energia por outro composto ativador (quimioativação), calor (termoativação), luz

ultravioleta ou outra espécie de luz (fotoativação). Os primeiros sistemas de resina para restauração chamavam-se quimiopolimerizáveis ou autopolimerizáveis e eram constituídos, geralmente, por pó/líquido ou pasta/pasta, onde um componente continha o iniciador (peróxido de benzoíla) e o outro componente continha uma amina terciária ativadora (N,N – dimetil p-toluidina) que iniciavam a reação de polimerização ao serem misturados.

Os radicais livres que se formam durante a etapa de indução ligam-se aos monômeros por uma de suas ligações insaturadas, gerando mais radicais livres e propagando a reação. Cadeias poliméricas em formação, com radicais livres, podem unir-se e terminar a formação desta cadeia, configurando a etapa conhecida como terminação.

Desde a década de 1970, usa-se a luz para polimerizar as resinas fotoativadas. O primeiro sistema de cura por luz usado em odontologia foi o de luz ultravioleta, no qual são empregados o éter metílico de benzoína(v.) ou éteres alquílicos de benzoína. Estes éteres se decompõem pela exposição às ondas luminosas do intervalo do ultravioleta, liberando radicais livres que desencadeiam a polimerização. Atualmente, usam-se os sistemas de ativação por luz visível nos quais os componentes fotossensíveis usuais são diquetonas e quetonas aromáticas, como o biacetil e a canforoquinona (ANUSAVICE, 1996), cuja curva de absorção estende-se de 320 nm a 520 nm, com um pico máximo de absorção entre 465 e 468 nm na região do azul. Quando a canforoquinona é exposta a esta luz azul na presença de agentes redutores co-iniciadores como, por exemplo, aminas terciárias, formam-se radicais livres remanescentes da fotoativação. Estes, por sua vez, quebram as ligações duplas dos metacrilatos, disparando a reação e dando continuidade à polimerização (ANUSAVICE, 1996; SANO; MELLO, 1999).

Podemos, portanto, resumir a seqüência das reações da seguinte maneira:

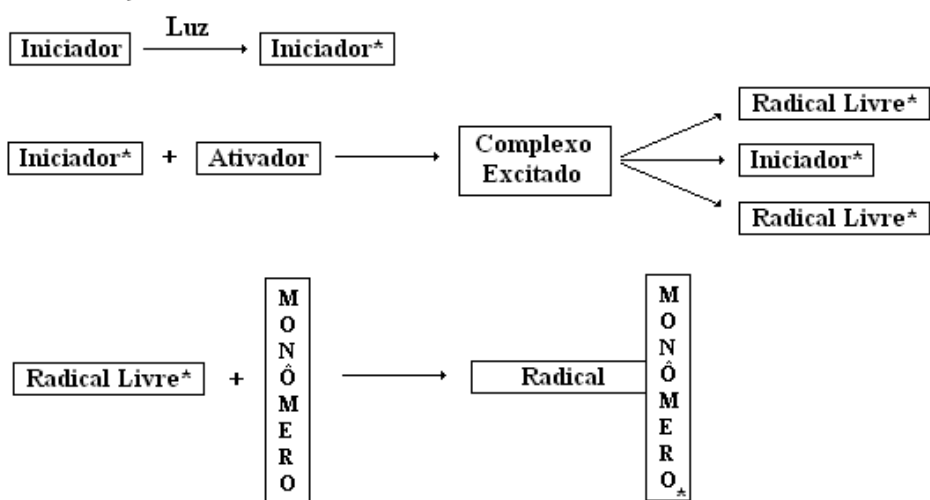
**INICIAÇÃO:** As moléculas do iniciador são ativadas pela luz por transferência de energia. Estas unem-se ao ativador e formam um complexo excitado que se desfaz rapidamente. Surgem radicais livres originados do iniciador, que vão reagir com mais moléculas do ativador, e do ativador, que ligam-se a moléculas do monômero, transformando-as em radicais livres que iniciarão a cadeia polimérica.

**PROPAGAÇÃO:** As moléculas do monômero, agora transformadas em radicais livres, reagem com outras moléculas de monômero. As anteriores deixam seu estado reativo e as novas assumem este estado, tornando-se novos radicais livres. Dessa forma, as cadeias poliméricas vão crescendo pela reação em cadeia.

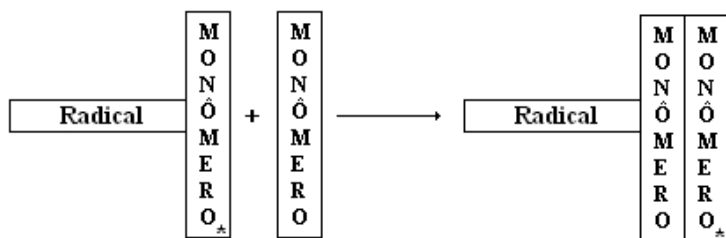
**TERMINAÇÃO:** A propagação continua até não restarem moléculas disponíveis ou quando a cadeia polimérica liga-se a outra que vinha crescendo em direção contrária e não restarem ligações livres para dar continuidade ao processo.

A Fig.1 esquematiza esse processo

### 1 - INICIAÇÃO



### 2 - PROPAGAÇÃO



### 3 - TERMINAÇÃO

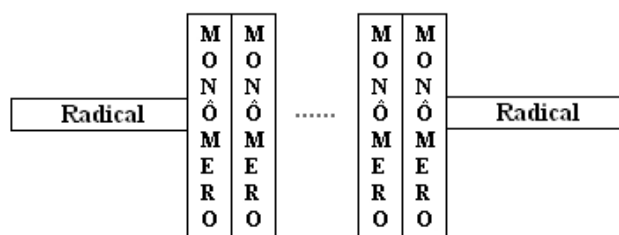


Fig. 1 – Esquema geral da reação de fotopolimerização. O “\*” indica a molécula ativada ou um radical livre.

### 3.1.1 COMPOSIÇÃO DA RESINA 3M Filtek™ Z250

Como já foi mencionado, as resinas odontológicas são compostas de uma parte orgânica, chamada “matriz”, e de uma parte inorgânica, chamada “carga”. Vejamos a composição de cada uma delas (3M, 1993) (ANUSAVICE,1996).

a) Matriz orgânica – é a parte resinosa propriamente dita e consiste dos seguintes componentes:

- Bis-GMA – Desenvolvida por R.L.Bowen, no início dos anos 60, para minimizar os problemas de contração de polimerização e o alto coeficiente de expansão térmica das resinas sintéticas desenvolvidas no final dos anos 40 e início dos anos 50, os metacrilatos. Sendo um dimetacrilato, o Bis-GMA tem uma densidade de ligações insaturadas menor que os metacrilatos, o que reduz a contração.
- TEGDMA – Tem baixo peso molecular e baixa viscosidade, permitindo maior incorporação de carga do que somente o sistema Bis-GMA. Permite, também, alto grau de ligações cruzadas com outras cadeias, criando uma matriz resinosa mais resistente. Possui alto número de ligações insaturadas na cadeia principal por unidade de peso, tendo oportunidade de efetuar alto grau de conversão das duplas ligações durante a polimerização. Infelizmente, isso aumenta a contração de polimerização e esta desvantagem limita o seu uso.
- UDMA e Bis-EMA(6) – São de alto peso molecular e com poucas ligações insaturadas. Compensam a contração de polimerização e conferem à resina maior maleabilidade, pelo aumento da viscosidade.
- DMAEMA – Amina ativadora, também chamada de aceleradora. Produz os radicais livres que se unem às moléculas de monômero, devido à ação do iniciador, gerando as cadeias poliméricas.
- INICIADOR – Em geral é a canforoquinona que tem pico de absorção na faixa da luz azul em 468/470 nm. Após ser transformada em radical livre por transferência de energia da luz, une-se ao ativador, quebrando sua molécula e gerando os radicais livres.

- INIBIDOR – São substâncias altamente reativas com os radicais livres, para impedir polimerização espontânea à breve exposição à luz, enquanto a resina é dispensada da seringa pelo usuário. Em geral é o hidroxitolueno butilado.
- MODIFICADORES ÓPTICOS – são adicionados à resina para simular a aparência de estrutura dentária mas que afetam a transmissão da luz. Mínimas quantidades de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) e óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) são eficientes opacificadores.
- PIGMENTOS – Necessários para mimetizar as várias cores dentárias.

b) Carga inorgânica – Também chamada de “filler” a carga da resina Z250 é constituída de partículas de zircônia e sílica, dispersas na matriz resinosa, com diâmetros entre 0,01µm e 3,5µm, com um valor médio de 0,6µm, recobertas por um organosilano que lhes permite unirem-se quimicamente à matriz orgânica. Além de contribuir para melhorar as propriedades mecânicas da resina, esse organosilano também impede a penetração de água na interface matriz/carga. O mais usado é o  $\gamma$ -metacriloxipropiltrimetoxissilano. Devido à carga, temos: redução na contração de polimerização, menor absorção de água, menor coeficiente de expansão térmica, maior resistência à compressão, à tração e à abrasão. Costumam-se usar partículas de estrôncio (Sr) ou Bário (Ba).

## 3.2 APARELHOS FOTOPOLIMERIZADORES

Embora os aparelhos convencionais de luz halógena sejam fontes luminosas bastante comuns, apresentando larga utilização, estes aparelhos emitem luz numa faixa do espectro muito mais ampla que o necessário para ativar a canforoquinona, havendo demasiada perda de energia e geração de calor. Há também os aparelhos de LEDs, mais modernos, que não apresentam potências tão altas quanto os convencionais e com emissão mais restrita do espectro, o que causa menos desperdício de energia e menor geração de calor (3M, 2001).

### 3.2.1 FOTOPOLIMERIZADORES POR LUZ HALÓGENA

Os aparelhos de luz halógena são, atualmente, as mais usadas fontes de luz para a polimerização de resinas dentárias. A luz é produzida pela passagem de corrente elétrica por um filamento de tungstênio extremamente fino, o qual age como um resistor e é tão fortemente aquecido que emite radiação eletromagnética na faixa de luz visível. O fundamento físico para este fato é o fenômeno no qual qualquer objeto aquecido emite radiação eletromagnética, seguindo uma distribuição estatística em função do comprimento de onda, e esta distribuição depende da temperatura do objeto, sendo que o máximo de emissão é descrito pela Lei de Wien

$$\lambda_m T = 2,8978 \times 10^{-3} \text{ m.K} \quad \text{Eq. 1}$$

onde  $\lambda_m$  é o comprimento de onda máximo da radiação emitida, dada em metros (m) e T é a temperatura do corpo, dada em Kelvin (K). Assim, pode-se aquecer um corpo até torná-lo incandescente (YOUNG,1976)..

Para se conseguir luz para fotopolimerização, lâmpadas contendo gases halogênios (Flúor, Cloro, Bromo, Iodo) precisam ser aquecidas a altas temperatura, sem que seja possível obter uma produção seletiva de luz azul. Por isso, ocorre um aquecimento indesejável do dente em tratamento pelos comprimentos de onda que não participam do processo de fotopolimerização.





Fig. 2 Aparelho fotopolimerizador convencional com luz halógena

### 3.2.2 FOTOPOLIMERIZADORES POR LED

Ao contrário das lâmpadas halógenas, os diodos emissores de luz (LED) produzem luz visível por um efeito quântico. Os LEDs são combinações de dois diferentes semicondutores: um dito com dopagem-n (N), que possui um excesso de elétrons, e outro dito com dopagem-p (P), que apresenta déficit de elétrons (os chamados “buracos”). Os dois semicondutores são distribuídos em duas camadas, com uma camada separadora dita ativa. Quando uma diferença de potencial é aplicada, os elétrons da camada N migram em direção até a camada P através da camada ativa, resultando numa emissão de luz característica, de comprimento de onda específico.

A cor da luz LED é determinada pela composição química dos semicondutores. Estes são caracterizados por uma lacuna de banda, a qual é diretamente utilizada para a produção de luz nos LEDs. Quando os elétrons, numa combinação de semicondutores, decaem de um nível de energia mais alto para um nível mais baixo, a diferença exata de energia da lacuna de banda é liberada em forma de fótons, num processo similar à emissão de fótons por elétrons que decaem de órbitas atômicas com nível de energia mais alto para aquelas de energia mais baixa.

A principal diferença entre as lâmpadas convencionais e os LEDs é que a luz produzida por estes tem uma distribuição espectral numa faixa estreita. Para produzir radiação no intervalo de comprimentos de onda desejado, deve-se usar LEDs com uma lacuna de banda adequada.

Fujibayashi et al (1998) demonstraram que luz LED com uma intensidade de  $100 \text{ mW/cm}^2$  causou uma significativa melhora na profundidade de cura e na conversão de monômero a polímero de resinas compostas.

Knezevic et al (2001) estudaram a conversão de monômero e o aumento da temperatura na fotopolimerização com luz LED e luz halógena, concluindo ser o comprimento de onda de 470 nm o mais adequado.

Tarle et al (2002) realizaram estudos utilizando um aparelho de luz halógena convencional, um segundo aparelho com luz de arco de plasma(v.) e um terceiro com

luz LED, e observaram que este último é o que causa menos aumento de temperatura durante a fotopolimerização. Além disso, o fato do pico da distribuição espectral do LED ser mais parecido com a curva de absorção da canforoquinona compensa a intensidade bem menor (cerca de 150 vezes) do LED em relação ao arco de plasma.



Fig. 3 Aparelho fotopolimerizador com luz LED

### **3.3 TÉCNICA FOTOACÚSTICA**

#### **3.3.1 EFEITO FOTOACÚSTICO**

O efeito fotoacústico foi descoberto no século XIX e primeiramente relatado em 1880, através de uma comunicação de Alexander Graham Bell, o inventor do telefone, à Associação Americana para o Avanço da Ciência, sobre um novo aparelho, o fofone, tendo sido uma descoberta acidental (BELL, 1880 apud ROSENCWAIG, 1980). Neste relato, Bell refere-se apenas ao efeito observado em sólidos.

Durante seus experimentos com o fofone, Bell notou que era possível obter um sinal audível quando um feixe de luz solar, interrompido de modo intermitente, por exemplo a uma frequência de 1000 Hz, incidia sobre o fone. Numa publicação de 1881, Bell detalhou suas investigações sobre o novo efeito, inclusive em líquidos e gases (BELL, 1881 apud ROSENCWAIG, 1980).

Estudos posteriores em gases foram feitos por John Tyndall (TYNDALL, 1881, apud ROSENCWAIG, 1980) e Wilhelm Conrad Roentgen (ROENTGEN, 1881, apud ROSENCWAIG, 1980) ainda em 1881. Também neste ano, Mercadier e Preece forneceram uma explicação para o efeito que se aproxima bastante bem da teoria atualmente aceita, sugerindo que as ondas sonoras produzidas devem-se ao movimento molecular vibratório causado pela alternância de aquecimento e resfriamento produzida pela radiação intermitente, principalmente sobre a camada gasosa adjacente à superfície do sólido atingido pela radiação (MERCADIER, 1881; PREECE, 1881 apud ROSENCWAIG, 1980).

Este efeito foi considerado apenas como uma curiosidade durante muito tempo. A dificuldade de se aplicar o fenômeno à pesquisa prática se devia principalmente ao método de detecção do sinal acústico que, na época, era feito, essencialmente, pelo ouvido do pesquisador. Para Bell e seus colegas cientistas, o feixe resultante da modulação era focalizado sobre substâncias sólidas, principalmente Selênio, modeladas em forma de diafragma e conectadas a um tubo auditivo, como em seus protótipos de telefone. Desse modo, os experimentos eram difíceis de executar e de quantificar sem um detector adequado para o sinal gerado

(ROSENCWAIG, 1980). Foram necessários quase 50 anos para que Viengerov, trabalhando no Instituto Estatal de Óptica de Leningrado (v.), começasse seus estudos de absorção de raios infravermelhos em gases e de concentrações de gases em misturas gasosas usando microfones (VIENGEROV, 1938 apud ROSENCWAIG, 1980).

A técnica fotoacústica baseia-se no efeito de mesmo nome, e ganhou impulso a partir da década de 1970 por duas razões principais:

- i) nesta época, surgiu um modelo teórico adequado para explicar o efeito (o modelo de Rosencwaig-Gersho, descrito logo abaixo);
- ii) a técnica permitia a realização de ensaios não destrutivos, ou seja, testes onde as amostras são preservadas.

Modernamente, dizemos que o efeito fotoacústico consiste na geração de ondas acústicas a partir da absorção de radiação modulada ou pulsada por um determinado material numa câmara fechada. Esta radiação não precisa ser necessariamente eletromagnética (é possível, por exemplo, gerar o efeito fotoacústico a partir da absorção de radiação ultra-sônica).

O efeito fotoacústico é obtido numa célula constituída por uma câmara fechada na qual existe uma janela de vidro que permite a entrada de luz. A câmara é preenchida por um gás (em geral o ar). Um feixe de luz modulada atravessa a janela, atinge a amostra e por ela é absorvido. Em seguida, através de um processo de desexcitação não radiativa, a luz absorvida é transformada em energia térmica. A produção do sinal fotoacústico, numa amostra sólida, deve-se a três mecanismos básicos: o da difusão térmica, o da expansão térmica e o da expansão termoelástica.

No primeiro processo, existe um fluxo térmico da amostra para o gás circunjacente, provocando neste uma variação da temperatura com a mesma frequência da modulação da luz incidente. No entanto, apenas uma fina camada de gás, nas vizinhanças da amostra, é que responde termicamente às flutuações de temperatura da amostra. Esta camada irá sofrer um processo cíclico de expansão e contração, funcionando como um pistão sobre o resto da coluna de gás, gerando assim o sinal fotoacústico. Este sinal é detectado por um microfone conectado à

câmara fotoacústica. Esta explicação para o fenômeno é devida a Rosencwaig e Gersho (1976) e é conhecida como *modelo do pistão simples*.

No segundo processo, a vibração mecânica devida à expansão e contração da própria amostra se soma à vibração da fina camada de gás circunjacente, atuando sobre o resto da coluna de gás também como um pistão. Este modelo, proposto por McDonald e Wetsel (1978) é também conhecido como *modelo do pistão composto*.

O terceiro mecanismo é o da flexão termoelástica. Surge quando temos uma amostra presa em suas extremidades. A luz absorvida gera, na amostra, um gradiente (v.) de temperatura perpendicular à sua face de maior dimensão. Devido a este gradiente, a expansão térmica dependerá da profundidade da amostra, flexionando-a. A flexão periódica fará com que a superfície da amostra produza o sinal fotoacústico. Este mecanismo foi proposto originalmente por Rousset et al (1983).

Há três tipos principais de medidas que podem ser realizadas a partir do efeito fotoacústico:

- 1) Varredura em comprimento de onda – permite obter o espectro de absorção de um dado material;
- 2) Varredura em frequência – permite estudar e quantificar propriedades térmicas do material;
- 3) Varredura temporal (monitoração do sinal em função do tempo) – permite avaliar a cinética de reações e processos que ocorram no material sob análise, permitindo, por exemplo, o estudo de processos fotoquímicos.

No presente estudo, a varredura temporal foi realizada com o objetivo de se avaliar a cinética de polimerização de resinas odontológicas. Durante este processo de polimerização, as principais propriedades que sofrerão variação e que causarão variação no sinal fotoacústico são a difusividade, a condutividade e a efusividade térmicas (v.).

### 3.3.2 CÉLULAS FOTOACÚSTICAS

Na montagem experimental para medidas fotoacústicas, a amostra a ser analisada deve ser posicionada na célula fotoacústica, que pode ser fechada ou aberta. No modelo fechado, também chamado de célula fotoacústica convencional (Fig.3), a amostra é normalmente posicionada no interior da célula para a realização das medidas.

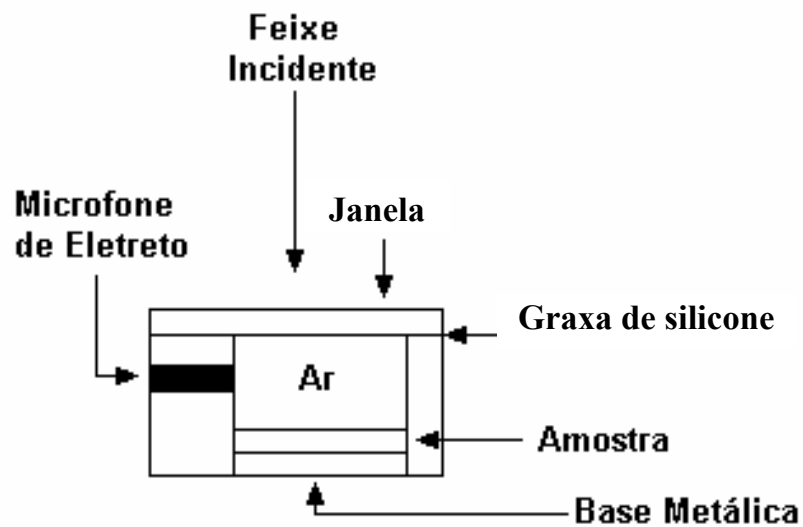


Fig.4. Exemplo de célula fotoacústica fechada ou convencional.

De modo geral, uma célula fotoacústica é dita aberta quando é a própria amostra que veda a câmara, como no caso da célula de volume mínimo (Fig.4) concebida por Perondi e Miranda (1987)

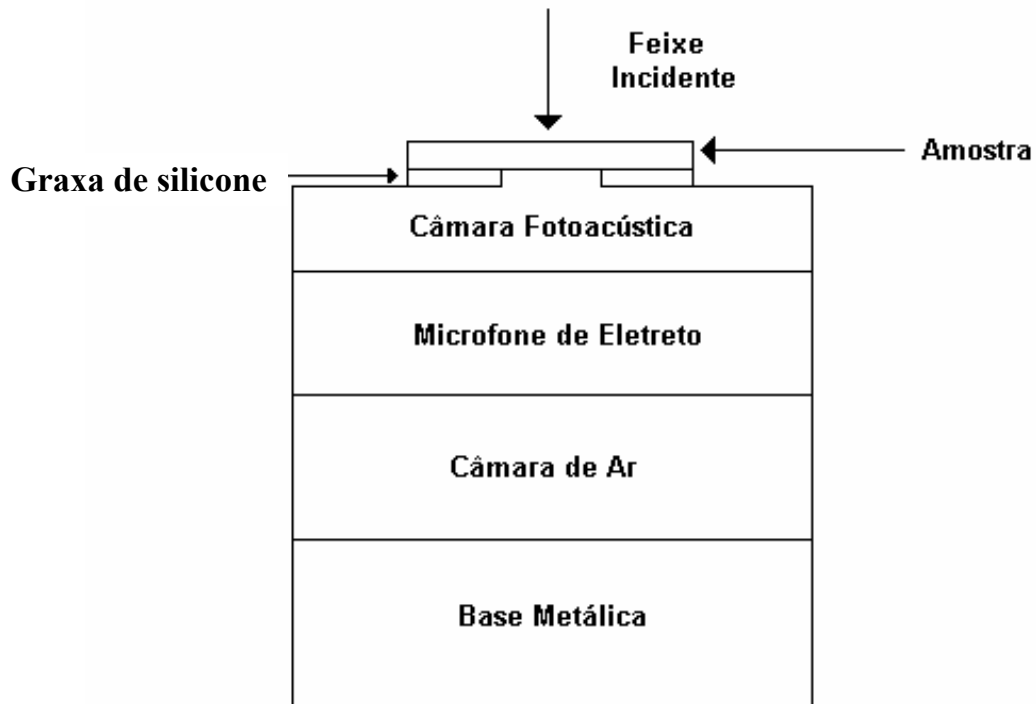


Fig 5. Exemplo de célula fotoacústica aberta (adaptado de PERONDI; MIRANDA, 1987).

Neste trabalho, optamos por uma célula fotoacústica aberta, porém de duas faces. Uma das faces permite a entrada do feixe de luz modulada e a outra face é fechada pela própria amostra, sendo que entre esta e a câmara fotoacústica foi colocada uma fina folha de alumínio, como no esquema da Fig.5.

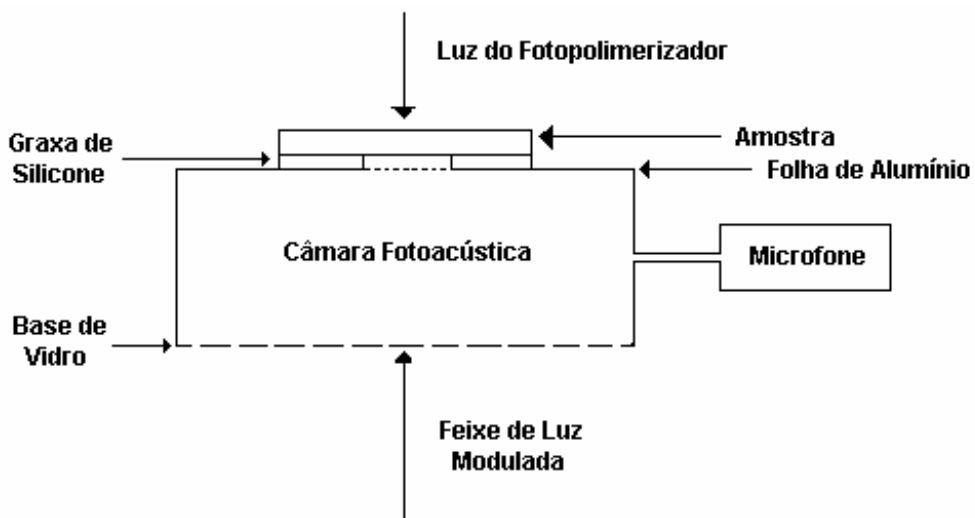


Fig. 6. Esquema da célula fotoacústica de duas faces utilizada neste trabalho.



#### 4. METODOLOGIA

Num panorama geral, o aparato experimental incluiu uma lâmpada de Tungstênio de 250W como fonte de luz, modulada através de um modulador mecânico na frequência de 17Hz e dirigida à janela inferior, de vidro transparente, da célula fotoacústica. Na janela superior havia uma folha de alumínio sobre cuja face externa foram colocadas as amostras de resina nos orifícios centrais, de 1mm de espessura, de moldes de silicone em forma de disco, para serem fotopolimerizadas. O sinal fotoacústico obtido foi registrado em função do tempo. Detalhamos a seguir.

Utilizou-se no presente estudo a resina 3M Filtek™ Z250, cor A3,5, cuja matriz orgânica é constituída por três componentes principais: Bis-GMA (Bisfenol A - diglicidil éter dimetacrilato), UDMA (uretano dimetacrilato) e Bis-EMA (6) (Bisfenol A – polietileno glicol dieter dimetacrilato). Há ainda uma pequena parte de TEGDMA (trietileno glicol dimetacrilato). A carga é formada por partículas de zircônia e sílica as quais apresentam diâmetro entre 0,01 $\mu$ m e 3,5 $\mu$ m, com um valor médio de 0,6 $\mu$ m (v.secção 3.1.1 para detalhes)

Para a realização das medidas fotoacústicas, as amostras de resina foram preparadas num molde de silicone em forma de disco de 15mm de diâmetro, com um orifício central de 7mm de diâmetro e espessura de 1mm (Fig 7).

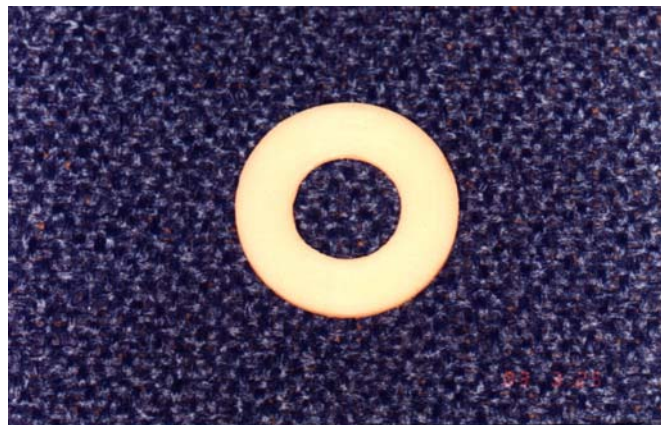


Fig.7. Molde de silicone em forma de disco para conter a amostra de resina

O molde foi apoiado na célula fotoacústica de duas faces (Fig.6) e o orifício preenchido com a resina por meio de uma espátula comum, utilizada cotidianamente na prática odontológica.



Fig.8. Célula fotoacústica com o molde em forma de disco

A ativação da resina foi feita por meio de um dos dois aparelhos fotopolimerizadores descritos a seguir: a) modelo convencional de luz halógena (fabricante KULZER, modelo *Translux*, 110V, 45-220W, 60Hz); b) fotopolimerizador de luz LED (fabricante DABI-ATLANTE, modelo *Ultraled*, 110V, 4W, 50/60Hz).

As amostras eram colocadas no orifício do molde e a ponta ativa dos aparelhos mantida acima da amostra, a uma distância fixa de 5 mm.



Fig 9. Ponta ativa do fotopolimerizador incidindo luz sobre a amostra de resina.

A luz geradora do sinal fotoacústico era proveniente de uma lâmpada de tungstênio de 250 W (Fig.10), modulada mecanicamente por um modulador (SRS540, Stanford Research Systems) (Fig.11) a uma frequência de 17 Hz e, com o auxílio de lentes apropriadas (Fig 15) e um espelho, focalizada na base de vidro transparente da célula fotoacústica (Fig 12).



Fig.10 – Lâmpada de Tungstênio de 250W, fonte da luz geradora do sinal fotoacústico

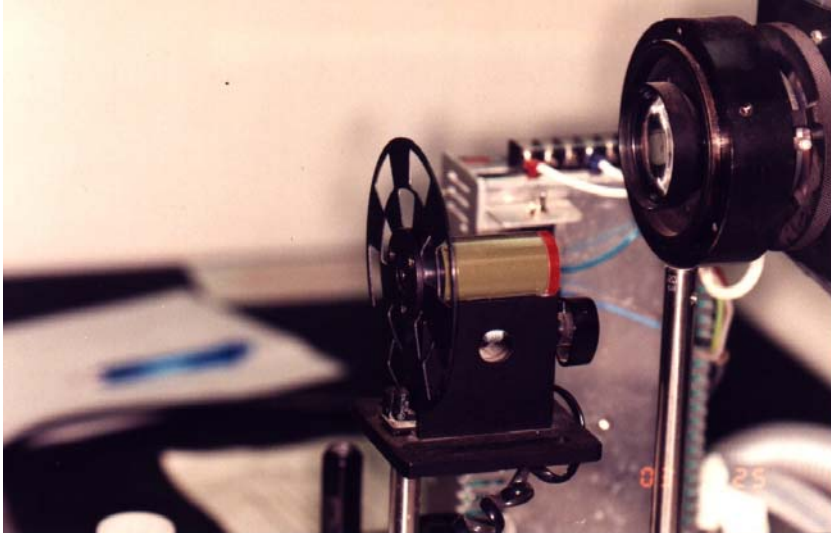


Fig 11 – Modulador mecânico (“chopper”) SRS 540

Foi utilizada uma célula fotoacústica de duas faces, segundo o esquema da Figura 6

A câmara da célula foi fechada com uma folha de papel alumínio (com espessura de aproximadamente  $55\mu\text{m}$ ) e as amostras eram sobre ele posicionadas, vedando-se com graxa de silicone a circunferência do disco de silicone. O feixe incidente de luz pulsada foi direcionado à base da célula, gerando um sinal fotoacústico captado pelo microfone (Fig.12) e enviado ao amplificador síncrono (Fig13).

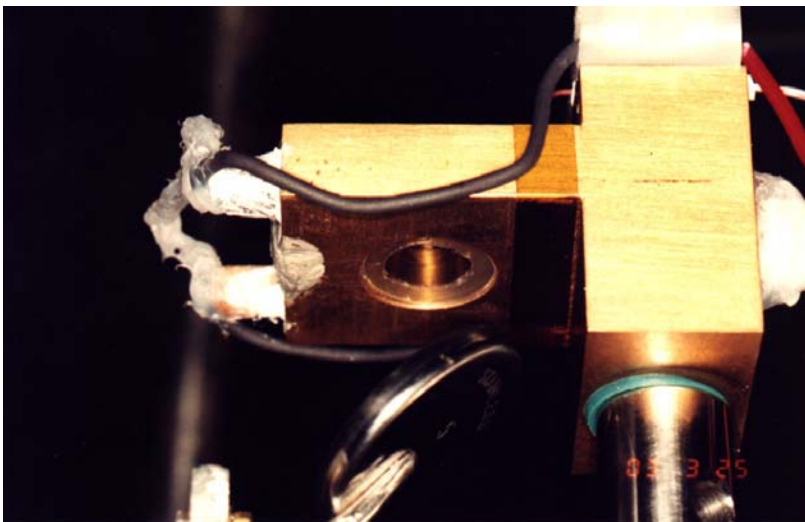


Fig 12 – Vista inferior da célula fotoacústica .Notar microfone acoplado à direita

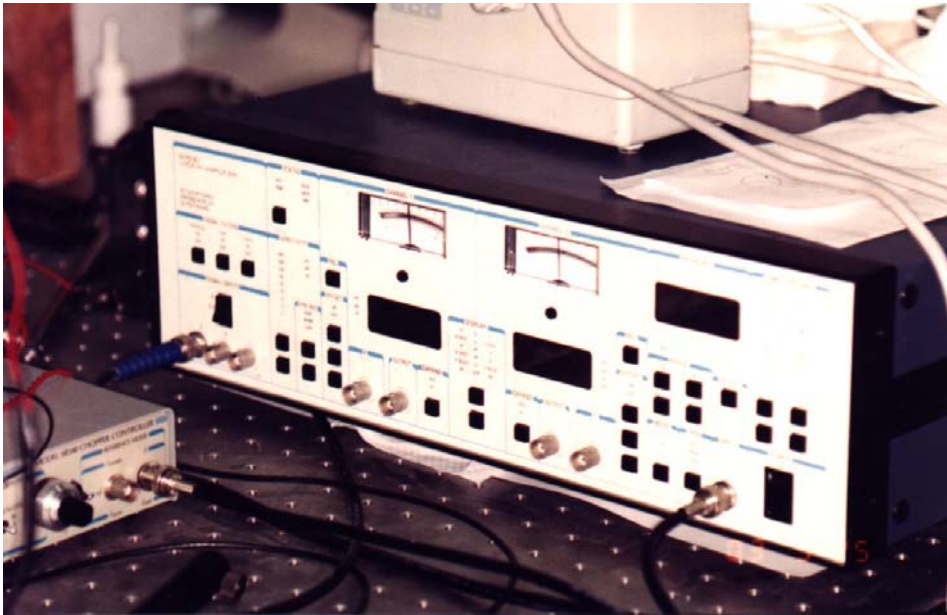


Fig.13 – Amplificador síncrono

A função do amplificador síncrono é detectar a variação de voltagem no microfone, filtrar este sinal e reter apenas a componente que tem a mesma frequência da modulação da luz incidente. O amplificador é ligado a um microcomputador onde os dados são armazenados em um arquivo .dat.

Com a fotopolimerização da resina, o sinal fotoacústico tinha sua amplitude alterada, atingindo um nível diferente do inicial.

Todos os dados foram armazenados no computador e os gráficos resultantes gerados através do programa Origin 6.0 (Microcal Software Inc.).

As medidas foram efetuadas nas seguintes condições: temperatura ambiente e umidade relativa do ar em torno de 80%.

Foram utilizadas 20 amostras para cada aparelho, num total de 40 amostras.

Para a cor usada (A 3,5) e para a espessura da amostra (1 mm), o tempo de incidência de luz para fotopolimerização foi de 20s, conforme as especificações do fabricante da resina.

O esquema geral do aparato experimental pode ser visto na fig 14.

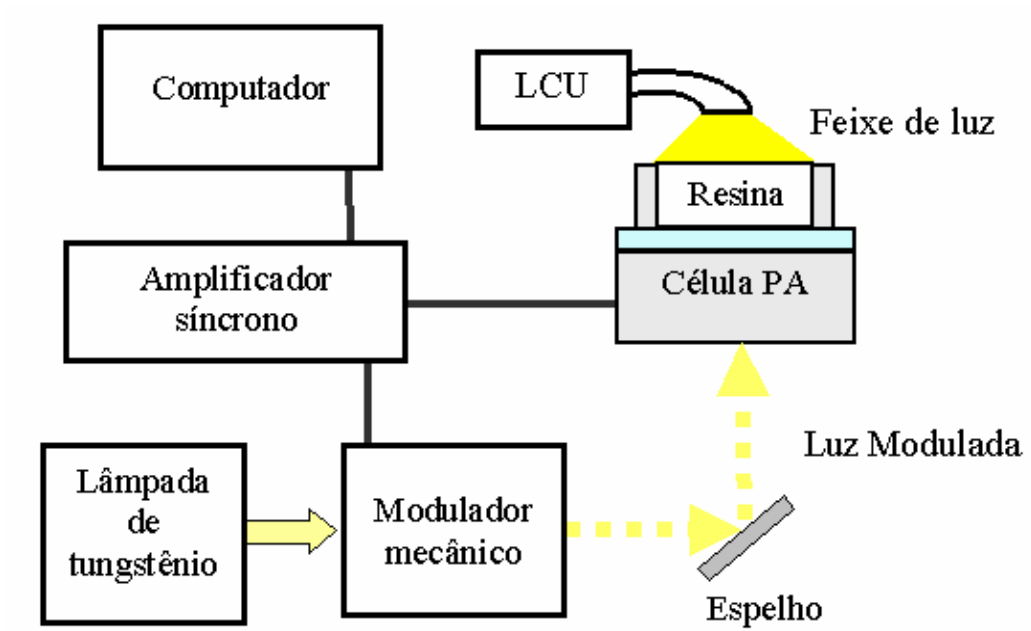


Fig 14 – Esquema geral do aparato experimental

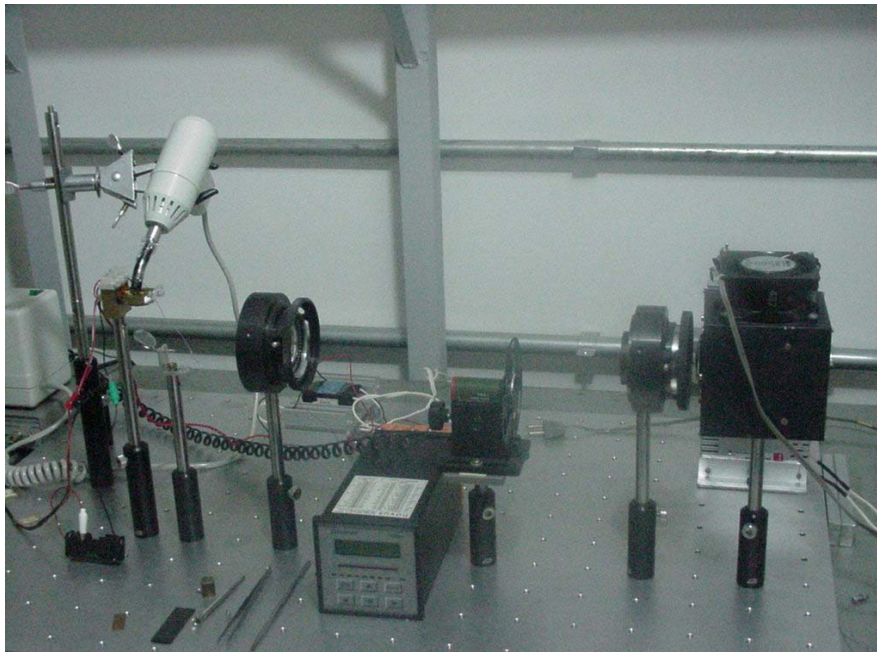


Fig.15 – Vista parcial da montagem experimental: fonte de luz, modulador, célula fotoacústica e fotopolimerizador. Notar as lentes focalizadoras antes e depois do modulador.

## 5. RESULTADOS

O gráfico 1 exibe as curvas médias referentes à polimerização da resina realizadas com cada uma das fontes de luz (primeiros cinco minutos de medidas). Este gráfico pode ser dividido em 3 trechos para análise. Em todas as medidas efetuadas, aguardava-se um tempo de 100s para dar início à fotopolimerização (primeiro trecho das curvas), com o objetivo de determinar o patamar inicial do sinal fotoacústico. Nesta etapa inicial, podemos observar que não há inclinação significativa nas da retas. Isso concorda com o esperado, pois a condição da resina é a mesma nas duas situações, ou seja, a amostra estava apenas sob as condições ambientes, sem receber luz de nenhum dos aparelhos. Inclinações mais acentuadas indicariam uma pequena conversão de resina devida à luz ambiente ou outra fonte de luz, como ocorre nos consultórios dentários devido à luz dos refletores do equipo.

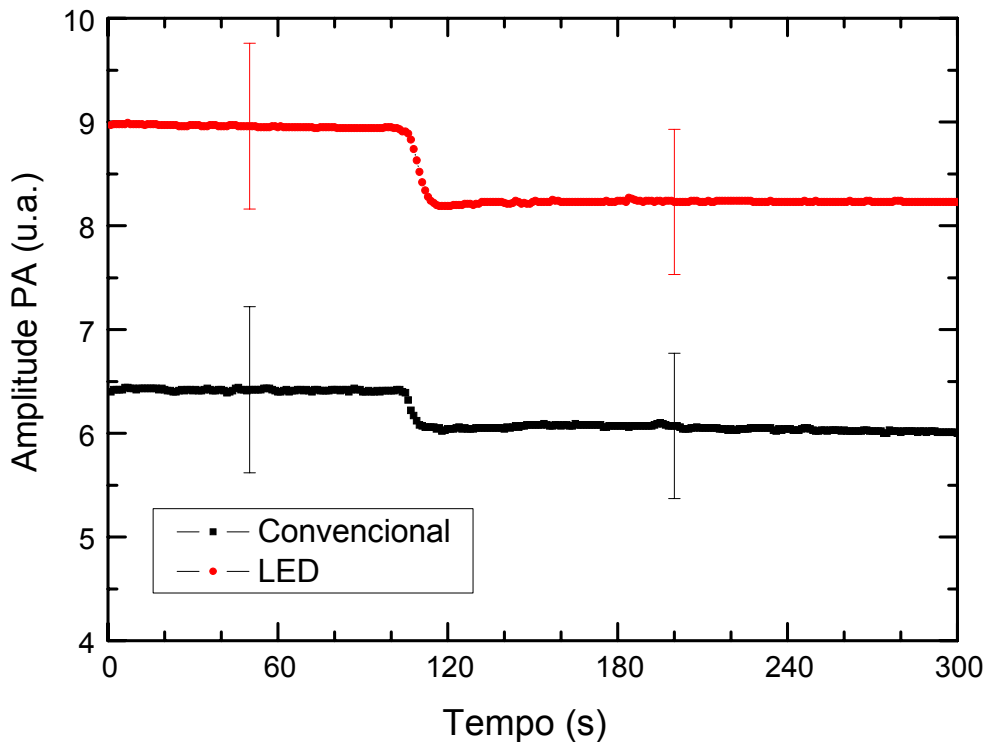


Gráfico 1 – Curvas médias de polimerização (amplitude do sinal fotoacústico em função do tempo; as barras indicam desvio padrão).

Neste gráfico, notamos grandes barras indicativas do desvio padrão da amplitude do sinal fotoacústico. Elas são devidas às variações percebidas pelo amplificador síncrono durante as medidas, já que é um aparelho muito sensível. Em cada medida, era necessário recalibrá-lo para podermos obter uma nova medida subsequente.

No segundo trecho das curvas, a partir de 100s, ocorre a fase de iluminação da resina, com duração de 20s, conforme especificação do fabricante da resina. Para o caso do LED (curva superior), observamos uma queda mais acentuada na amplitude do sinal do que para o aparelho convencional (inferior). Observamos que, para a primeira, temos uma queda do sinal de 8,9 para 8,2 aproximadamente, o que nos dá uma variação de cerca de 8%. Já para a segunda, temos uma queda de 6,4 para 6,1, aproximadamente, com uma variação de cerca de 5%.

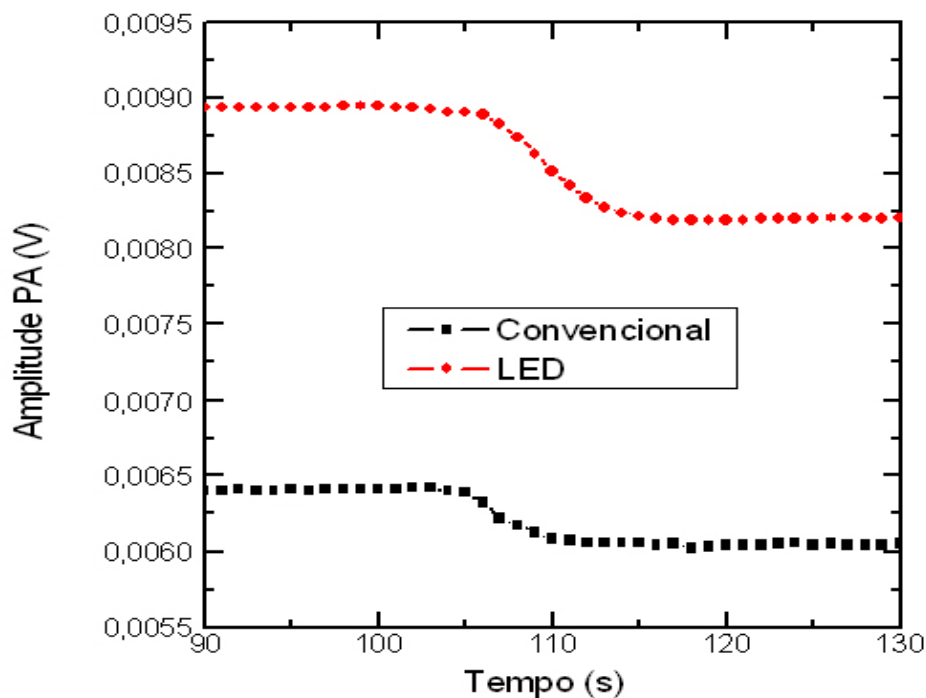


Gráfico 2 – Detalhe do período de polimerização (T entre 100 e 120 s)



Após este período de incidência de luz, o fotopolimerizador é desligado. Pode-se então observar que o sinal fotoacústico tende a se estabilizar novamente; no entanto, a amplitude do sinal neste terceiro trecho é, em média, inferior à amplitude inicial.

Uma observação atenta das medidas realizadas permite constatar que, para o aparelho convencional (curva inferior no gráfico 1), o sinal fotoacústico apresenta uma suave tendência de queda no terceiro trecho da curva, mesmo após a retirada da fonte de luz fotopolimerizadora. Assim, ainda que de maneira mais lenta, o sinal fotoacústico continua modificando-se. Já para o aparelho de luz LED, esta inclinação residual é quase imperceptível, ou seja, o sinal mantém-se praticamente no mesmo patamar durante todo o terceiro trecho da curva.

A partir desta constatação, foi realizado o ajuste linear do terceiro trecho das curvas de polimerização, visando avaliar numericamente a inclinação das curvas neste trecho. Os resultados encontram-se no gráfico 2 (dados + ajuste linear das curvas médias).

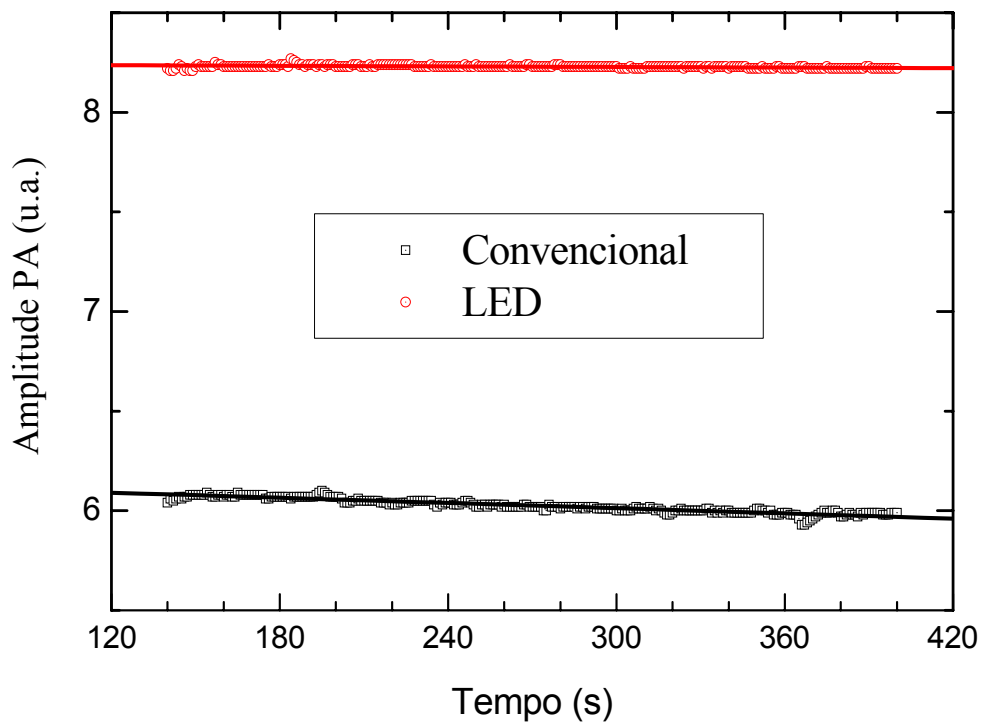


Gráfico 3 – Amplitude do sinal fotoacústico após o período de polimerização: dados e retas de ajuste.

A equação para regressão linear é dada por:

$$PA \text{ (u.a.)} = A + B.T \text{ (s)} \quad \text{Eq. 2}$$

onde PA é a amplitude do sinal fotoacústico e T é o tempo em segundos. Os parâmetros A e B são os coeficientes da reta de ajuste.

A = coeficiente linear e indica o ponto no qual a reta corta o eixo vertical

B = coeficiente angular e indica a inclinação da reta

Os resultados obtidos dos ajustes das curvas encontram-se sumarizados na tabela a seguir.

**TABELA 1.** Resultados da Regressão Linear para Avaliação de Polimerização Residual

Tipo de polimerização	A (u.a.)	B (u.a./s)
Convencional	$6,143 \pm 0,002$	$(- 4,3 \pm 0,1).10^{-4}$
LED	$8,242 \pm 0,001$	$(- 4,8 \pm 0,5).10^{-5}$

## 6. DISCUSSÃO

A mudança na amplitude do sinal fotoacústico, que se verifica ao incidir a luz fotopolimerizadora na resina, pode ser atribuída às mudanças nas propriedades térmicas da resina, ocorridas no processo de polimerização. Nas medidas fotoacústicas, quando a luz incide diretamente sobre a amostra, a amplitude do sinal fotoacústico depende do coeficiente de absorção óptica da amostra. No entanto, na configuração experimental utilizada no presente experimento, a luz modulada incidia sobre a folha de alumínio que, por sua vez, ficava justaposta à resina. O alumínio é um material opticamente opaco (a luz não é transmitida através do alumínio), mas termicamente transparente (o alumínio conduz bem o calor). Por esta razão, atribuiu-se as mudanças observadas no sinal fotoacústico às mudanças nas propriedades térmicas geradas pelo processo de polimerização da resina odontológica.

Os gráficos mostram uma queda no sinal fotoacústico com a fotopolimerização. Esta queda é mais acentuada para o processo conduzido pelo aparelho de luz LED. Isso pode indicar que mais moléculas de monômero foram adicionadas às cadeias poliméricas, gerando neste caso uma mudança mais acentuada nos parâmetros térmicos da resina com a utilização do aparelho LED.

Após a polimerização, o sinal manteve-se mais estável para o aparelho de luz LED, o que pode ser comprovado observando-se a Tabela 1. Nesta Tabela, os resultados obtidos para o parâmetro “B” indicam uma estabilidade cerca de 10 vezes maior após a polimerização com LED. Pelo gráfico 2, podemos estimar a variação percentual nos dois casos. Enquanto, para a curva superior, temos uma variação de cerca de 0,36% (8,25 para 8,22), para a curva inferior temos uma variação de cerca de 2,46% (6,1 para 5,95), sendo esta quase 7 vezes maior que a primeira. São valores dentro da ordem de grandeza da estabilidade estimada pelo ajuste.

Estes resultados sugerem que, neste caso, houve menos polimerização residual, indicando que pode ter havido maior conversão de resina durante a fotopolimerização com LED do que com o aparelho de luz halógena. A queda de 8% na amplitude do sinal como aparelho LED, em comparação com os 5% obtidos com o aparelho convencional também contribuem para indicar maior conversão de resina.

O problema da polimerização residual está diretamente ligado ao desempenho clínico das restaurações feitas com resinas fotoativadas. Watts et al (1987), determinaram esta variação na polimerização medindo a dureza Knoop de resinas de vários fabricantes, logo após a fotopolimerização e posteriormente. Foi obtido um aumento significativo desta dureza após uma semana e um aumento discreto contínuo até o término de um mês, na seguinte seqüência: para a resina Silux da 3M, a 23°C, a dureza imediatamente após a fotoativação é de cerca de 46% de seu valor máximo, 77% após uma hora, 90% após um dia e 96% após uma semana, considerando máximo o valor obtido após um mês, ou seja, 100%.

A presença de espectros devidos a radicais livres presentes em resina não completamente fotopolimerizada foi atestada por Ottaviani (OTTAVIANI et al, 1992), utilizando ESR.

O comportamento das resinas, descrito acima, foi confirmado no trabalho de Sano e Mello (1999), também usando ESR para verificar a presença, na massa de resina, de radicais livres residuais responsáveis pela continuidade do processo de polimerização. Concluíram que eles permanecem altamente reativos nos primeiros instantes, com uma meia-vida de 1,2 dias. Nesse período, praticamente metade dos radicais ainda livres são consumidos no processo, pois a dureza aumenta de 46% para 90%. Em seguida, as reações ocorrem mais lentamente, quando a meia-vida dos radicais passa para 12,6 dias, compatível com o aumento de dureza para 96%, em uma semana, até o máximo de 100%, após um mês.

Embora estes trabalhos atenham-se à análise da dureza das resinas, enquanto o nosso trabalho analisa o processo de polimerização, o ponto de contato entre eles situa-se no problema da polimerização residual.

Do ponto de vista clínico, a polimerização residual compromete a qualidade de uma restauração. Ela mantém ativo o processo de contração da resina, que ocorre após a fotoativação. Isso aumenta ainda mais o valamento marginal na interface com o dente que pode surgir por falha na técnica de colocação da resina na cavidade ou por excessiva velocidade de polimerização (UNTERBRINK; MUESSNER, 1995), o que provoca maior infiltração salivar por entre as suas paredes. Por outro lado,

Goraci et al (1996), utilizando ESM, verificaram que a resina polimerizada mais lentamente têm melhor aderência às paredes da cavidade.

A experiência clínica mostra que podem ocorrer os seguintes problemas quanto à polimerização das resinas:

a) Uma resina não completamente polimerizada pode apresentar deficiências em suas propriedades mecânicas, levando a falhas prematuras da restauração: instabilidade dimensional, alterações de forma, inadaptação marginal na interface dente-restauração, resistência mecânica alterada, destacamento ou fratura e problemas de absorção de fluidos após a polimerização, podendo causar alterações de cor e recidiva de cárie, além de sensibilidade pós-operatória.

b) Um monômero residual não polimerizado pode levar a uma degeneração pulpar a médio e longo prazo, acarretando a necessidade de tratamento endodôntico.

A partir destas considerações, fica evidente a necessidade de se ter um processo de fotoativação que minimize a polimerização residual de modo a garantir melhor qualidade da restauração imediatamente após a sua confecção, já que, enquanto o processo não se completar, a restauração estará sujeita à contração contínua, levando aos riscos clínicos mencionados.

Um estudo recente (MICALI; BASTING, 2004), realizado com a mesma resina utilizada no presente trabalho, concluiu não haver diferença estatística significativa entre a polimerização com luz halógena ou com LEDs. No entanto, deve-se ressaltar que este estudo não levou em conta o processo de polimerização *in situ*. No referido estudo avaliou-se, por espectrofotometria, a quantidade de corante absorvido após a polimerização da resina, depois das amostras receberem um tratamento com estufa, álcool e trituração, enquanto o presente estudo verifica o que ocorre **durante** o processo de polimerização, sem alterar os corpos de prova e sem necessidade de nenhum tratamento posterior da resina.

Na mesma linha de nossa pesquisa, podemos citar o trabalho de Coloiano et al (2005), que afirma: 1) a técnica fotoacústica pode ser empregada no estudo da

cinética de polimerização de resinas foto e quimicamente ativadas; 2) a amplitude do sinal fotoacústico é efetivamente alterada durante a fotopolimerização das resinas, podendo-se empregar diferentes fontes de luz para esse processo; 3) os resultados abrem a perspectiva de um estudo sistemático da relação entre a amplitude do sinal obtido e o nível de polimerização.

Os resultados obtidos através das medidas fotoacústicas efetuadas sugerem que o fotopolimerizador de luz LED seja mais eficiente na polimerização da resina do que o fotopolimerizador de luz halógena.

## 7. CONCLUSÃO

O trabalho realizado mostra diferenças entre o processo de fotopolimerização de resinas odontológicas realizados com duas diferentes fontes de luz.

Para uma porção de resina de 1 mm de espessura, o ajuste das medidas fotoacústicas indica que o tempo de fotopolimerização indicado pelo fabricante é suficiente para o processo de polimerização, quando é utilizado o fotopolimerizador do tipo LED. No caso do polimerizador que utiliza luz halógena, as medidas sugerem ocorrência de polimerização residual não desprezível.

A diferença mais importante entre a fonte de luz halógena e o aparelho LED é que as medidas realizadas indicam menor grau de polimerização residual para o processo de fotopolimerização conduzido pelo aparelho LED.

Quanto ao grau efetivo de conversão da resina odontológica durante o processo de fotopolimerização, sugerem-se futuras investigações utilizando a técnica fotoacústica em conjunto com outras técnicas, como medidas de diversos tipos de dureza, análise espectroscópica e análises químicas, para que se possa estabelecer uma correlação entre o sinal fotoacústico e o efetivo grau de polimerização.



## REFERÊNCIAS

3M – ESPE – Elipar™ FreeLight LED Curing Light – Technical Product Profile, 2001.

3M – Filtek Z250 – Restaurador Universal para Dentes Anteriores e Posteriores – Perfil Técnico do Produto, 1993.

ANUSAVICE K.J. **Phillips' Science of Dental Materials**, 10.ed, Philadelphia: W.B.Saunders Company, 1996. p.709.

COLOIANO, E.C.R.; ROCHA, R.; MARTIN A.A.; DA SILVA M.D.; ACOSTA-AVALOS D.; BARJA P.R. Photoacoustic Analysis of Dental Resin Polymerization. **J. Phys. IV France**, v.125, p.793-795, 2005.

DEWALD, J.P.; FERRACANE, J.L. A comparison of four modes evaluating depth of cure of light-activated composites. **J. Dent. Res.**, v.66, n.3, p.727-730, 1987.

FUJIBAYASHI K.; ISHIMARU K.; TAKAHASHI N.; KOHNO A. Newly developed curing unit using blue light-emitting diodes. **Dent. Jap.**, v.34, p.49-53, 1998.

GORACI, G.; MORI, G.; MARTINS, L.C. Curing light intensity and marginal leakage of resin composite restoration. **Quintessence International**, v.25, n.5, p.355-362, 1996.

HASSANEIEIN, O.EL-S.; SAHN, A.M.EL-; SAKER, E.M.; NEGI, M. Effect of certain variables on the surface hardness of photo-polymerized dental composite. **Egypt Dente J.**, v.36, n.1, p.1-20, 1990.

KNEZEVIC, A.; TARLE, Z.; MENIGA, A.; SUSTALO, J; PICHLER,G. Degree of conversion and temperature rise during polymerization of composite resin samples with blue diodes. **J. Oral Rehabil.**, v.28, p.586-591, 2001.

MCDONALD, F. A.; WETSEL G.C. Generalized theory of the photoacoustic effect, **J. Appl. Phys.**, v.49, p.2313, 1978.

MICALI, B.; BASTING, R.T. Effectiveness of composite resin polymerization using light-emitting diodes (LEDs) or halogen based light-curing units. **Braz. Oral Res.**, v.18, n.3, p.266-270, 2004.

OTTAVIANI, M.F; FIORINI, A.; MASON, P.N.; CORVAJA, C. Electron spin resonance studies of dental composites: effects of irradiation time, decay over time, pulverization and temperature variations, **Dental Materials**, v.8, n.2, p.118-124, 1992.

PERONDI, L. F.; MIRANDA, L. C. M. Minimal volume photoacoustic cell measurement of thermal diffusivity: effect of the thermoelastic sample bending. **J. Appl. Phys.**, v.62, p.2955-2959, 1987.

PHILLIPS, R.W. **Materiais Dentários de Skinner**, 8.ed.. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara, p.497, 1986.

RAMOS, A.; BARJA, P. R.; ACOSTA-AVALOS D. Medição de efusividade térmica da pele humana *in vivo* usando técnicas fotoacústicas. In: ENCONTRO LATINO AMERICANO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 9., São José dos Campos, 2005. **Anais de Trabalhos Completos...** São José dos Campos: UniVap, 2005.p. 253-256,

ROSENCWAIG, A. **Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy**. New York: John Wiley & Sons, p.309, 1980.

ROSENCWAIG, A.; GERSHO, A., Theory of photoacoustic effect with solids, **J. Appl. Phys.**, v.47, n.64, 1976.

ROUSSET, G.; LEPOUTRE, F.; BERTRAND, L. Influence of thermoelastic bending on photoacoustic experiments related to measurements of thermal diffusivity of metals, **J. Appl. Phys.**, v.54, p.2383, 1983.

RUYTER, I. E. Monomer systems and polymerization. In: VANHERLE, G.; SMITH, D. (ed.) **Posterior Composite Resin Dental Restorative Materials**, The Netherlands: Szule Pub., p.109-135, 1985.

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

TARLE, Z.; MENIGA, A.; KNEZEVIC, A.; SUSTALO, J.; RISTIC, M.; PICHLER, G. Composite conversion and temperature rise using a conventional, plasma arc and a experimental blue LED curing unit. **J. Oral Rehabil.**, v.29, p. 662-667, 2002.

TIRTHA, R.; FAN, P.L.; DENNISON, J.B.; POWERS, J.M. In vitro depth of cure of photo-activated composites. **Int. Assoc. Dent. Res.**, v.60, p.187, 1982.

UNTERBRINK, G.L.; MUESSNER, R. Influence of light intensity on two restorative systems. **J. Dentistry**, v.23, n.3, p.183-189, 1995.

WATTS, D.C.; AMER, O M.; COMBE, E.C. Surface hardness development in light-cured composites. **Dental Materials**, v.3, n.5,p. 265-269, 1987.

YOUNG, H.D. **Fundamentals of Waves, Optics and Modern Physics**, Tokyo, McGraw-Hill/Kogakusha, p.218-219, 1976.

ZACH, L.; COHEN, G. Pulp responses to externally applied heat. **Oral Surg. Oral Med. Oral Path**, v.19, p.515-530, 1965.

ZANIN, S.L. de B. **Avaliação da Dureza Vickers e do Aumento de Temperatura de Resinas Compostas quando Fotopolimerizadas Pela Luz do Laser de Argônio 488 nm e pelo Fotopolimerizador de Luz Halógena.** Dissertação (Mestrado em Bioengenharia) – Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, 2001.

## GLOSSÁRIO

**Comprimento de onda** – A onda é uma perturbação que se propaga num meio ou no vácuo. A distância entre dois pontos correspondentes, em perturbações sucessivas, chama-se *comprimento de onda*.

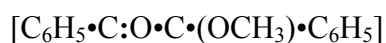
**Condutividade térmica** – Parâmetro  $k$  que surge na primeira lei de Fourier sobre condução do calor  $Q = -kA(dT/dx)$ , onde  $Q$  é a quantidade de calor que passa através da área  $A$  numa direção  $x$  que lhe é perpendicular, por unidade de tempo (fluxo de calor) quando há um gradiente (v.) de calor  $dT/dx$ . Quando  $k$  é elevado, o material é um bom condutor de calor, quando é pequeno, o material é um isolante térmico.

**Difusividade térmica** – É o parâmetro  $K$  definido pela relação  $K = k/\rho C$ , onde  $k$  é a condutividade térmica de um material,  $\rho$  a sua massa específica (densidade) e  $C$  o seu calor específico. Aparece na Segunda lei de Fourier sobre condução de calor sob a forma  $\partial T / \partial t = K \nabla^2 T$ .

**Efusividade térmica** – É devida à agitação térmica das moléculas. Para um gás, consiste no escoamento molecular (número de moléculas que escoam por unidade de tempo  $V_e = dn/dt$ ) através de um orifício de área  $A$  cujo diâmetro seja menor que o livre percurso médio de suas moléculas. Esta definição caracteriza uma velocidade de escoamento. No vácuo, um gás à pressão  $p$ , temperatura absoluta  $T$  e de massa molecular  $M$ , esta velocidade é dada por  $V_e = pA \sqrt{T/M}$ . É um processo usado em separação de gases com massas moleculares próximas, com aplicação prática importante na separação do  $U^{235}$  do  $U^{238}$ .

**Elastômero** – Substância análoga à borracha natural, capaz de sofrer forte alongamento quando solicitada por tensões de tração, retornando à forma e volume iniciais uma vez terminada a sollicitação. É substância macromolecular, amorfa quando não tensionada, com grande número de ligações entre as moléculas.

**Éter metílico de benzoína** – Composto orgânico de fórmula



**Gradiente** – Conceito de análise vetorial, é um vetor que, em física, indica a direção, o sentido e a magnitude da maior variação de uma quantidade ou função escalar. Obtém-se o gradiente de uma função escalar, tomando-se as derivadas parciais dessa função, sucessivamente, em relação aos três eixos coordenados. Matematicamente, em coordenadas cartesianas (**i,j,k**), esse fato é representado pela equação:

$$\text{Grad } U = \nabla U = (\partial U / \partial x) \mathbf{i} + (\partial U / \partial y) \mathbf{j} + (\partial U / \partial z) \mathbf{k}$$

**Halógeno** – Ou halogênio é o designativo do elemento pertencente ao grupo 7A da Tabela Periódica de Elementos Químicos, do qual fazem parte os seguintes elementos: Flúor (F), Cloro (Cl), Bromo (Br), Iodo (I) e Astatato/Astatínio (At), sendo este último um elemento radiativo.

**Hidroxiapatita** – Composto inorgânico de fórmula  $(\text{Ca})_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Constitui, praticamente, toda a fase inorgânica dos dentes humanos. Nos sistemas biológicos, em geral, é o principal constituinte dos ossos e dentes de vertebrados, dentes e algumas escamas de peixes, assim como alguns tipos de conchas.

**Isótopo** – Em física nuclear designa um átomo com mesmo número de prótons mas com número de nêutrons diferentes de um átomo que ocupa o mesmo lugar na tabela periódica de elementos. Recomenda-se usar a designação *nuclídeo* no lugar de isótopo.

**Lei de Hooke** – Esta lei estabelece a proporcionalidade entre a *tensão* que atua sobre um corpo e a *deformação* por ela provocada. No caso de uma elongação (“esticamento”), por exemplo, a lei estabelece que a força F que alonga o sistema elástico é proporcional à elongação x produzida.

$$\mathbf{F} = k\mathbf{x}$$

É válida desde que o limite de elasticidade(v.) do sistema não seja ultrapassado.

**Leningrado** – Cidade russa fundada em 1703, pelo czar Pedro, o Grande, que a chamou São Petersburgo. Foi capital da Rússia de 1712 a 1918. Em 1914, mudou de nome para Petrogrado. Em 1924, seu nome passou a ser Leningrado, mantido até 1991, quando foi restaurado o seu nome original, i.e., São Petersburgo, até hoje.

**Limite de elasticidade** – Valor máximo de uma tensão aplicada a um sistema elástico tal que, uma vez cessada a sua aplicação, o sistema não apresente nenhuma deformação residual.

**Rubi** – Cristal de safira ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) contendo impurezas de  $\text{Cr}^{3+}$  (na verdade  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

**Semicondutor** – Condutor elétrico cuja *condutividade* seja bastante inferior à dos condutores metálicos, porém significativamente maior que a dos isolantes.

**u.m.a.** – Unidade de massa atômica, é o padrão com que se medem as massas dos átomos e é igual a  $1,66043 \times 10^{-27}$  kg. Corresponde a atribuir a massa atômica 12 u.m.a. ao isótopo(v.) 12 do carbono ( ${}_{12}\text{C}^6$ ).