# UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS DEPARTAMENTO DE FÍSICA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

LIDIANE VIZIOLI DE CASTRO HOSHINO

Estudo *in vitro* das propriedades ópticas de resinas odontológicas em função da espessura e do envelhecimento

# LIDIANE VIZIOLI DE CASTRO HOSHINO

Estudo in	vitro da	as propried	dades óp	ticas de	resinas	odontológ	gicas
	em fun	ção da esp	oessura (	e do env	elhecim	ento	

Tese apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de doutora.

Orientadora: Profa. Dra. Francielle Sato

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP) (Biblioteca Central - UEM, Maringá - PR, Brasil)

Hoshino, Lidiane Vizioli de Castro

H825e

Estudo in vitro das propriedades ópticas de resinas odontológicas em função da espessura e do envelhecimento / Lidiane Vizioli de Castro Hoshino. -- Maringá, PR, 2019. 66 f.: il. color.

Orientadora: Profa. Dra. Francielle Sato.

Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2019.

1. Absorção óptica. 2. Resina composta (Material dentário para restauração). 3. Espectroscopia de absorção óptica. 4. Espectroscopia Raman. 5. Espectroscopia de fluorescência. I. Sato, Francielle , orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDD 23.ed. 530.412

Márcia Regina Paiva de Brito - CRB-9/1267

## LIDIANE VIZIOLI DE CASTRO HOSHINO

# Estudo *in vitro* das propriedades ópticas de resinas odontológicas em função da espessura e do envelhecimento

Tese apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de doutora.

Aprovada em: 17/06/2019

## **BANCA EXAMINADORA**

Prof<sup>a</sup>. Dra. Francielle Sato
Universidade Estadual de Maringá

Prof<sup>o</sup>. Dr. Mauro Luciano Baesso
Universidade Estadual de Maringá

Prof<sup>a</sup>. Dra. Raquel Sano Suga Terada
Universidade Estadual de Maringá

Prof<sup>a</sup>. Dra. Taiana Gabriela Moretti Bonadio
Universidade Estadual do Centro-Oeste

Prof°. Dr. Leandro Herculano da Silva Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dedico este trabalho ao meu marido Henrique e aos meus pais Sebastião *"in memorian"* e Lucileni.

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus, por abrir meus caminhos para mais uma conquista.

Agradeço à professora Francielle, minha orientadora, pela oportunidade deste doutorado, pela orientação, paciência e amizade, além da confiança deposita. A ajuda e as broncas me fizeram evoluir muito durante essa caminhada.

Ao professor Medina por nos ajudar em todas as etapas deste trabalho.

A professora Raquel Terada pela parceria nos trabalhos com materiais odontológicos que fez despertar nosso interesse sobre o tema.

Ao Robson, pela amizade e paciência em me ajudar, principalmente, nos meus primeiros passos na luminescência.

Ao Sr. Rodolfo por confeccionar as matrizes para preparação das amostras.

A todos os professores do departamento de Física da UEM, que foram fundamentais na minha formação.

Aos amigos do GEFF e GEOPT, que tornam meus dias mais agradáveis e divertidos. Em especial a Adriane, Camilla, Mariana, Monique e Raquel quero agradecer não só pela ajuda, mas pelos tantos momentos que dividimos ansiedades, expectativas, experiências, alegrias e ombro para chorarmos nos momentos mais tensos, além é claro dos deliciosos cafés da tarde.

Quero agradecer principalmente ao meu marido Henrique, o melhor marido do mundo, que torna os meus dias mais felizes, por me apoiar sempre com tanto carinho, paciência e amor. Um agradecimento especial a minha mãe Lucileni, as minhas irmãs Cristiane e Marilaini, meus cunhados Eduardo, Otávio e Gustavo e meus sogros Akira e Cida que se preocuparam e torceram para que tudo corresse bem nessa jornada e esse dia se tornasse realidade, além de sempre compreenderem as vezes que precisei abrir mão de estar com eles para estudar.

A UEM, ao COMCAP e as agências financiadoras CAPES e Finep pela bolsa de doutorado e demais financiamentos.

E a todos os demais que de alguma forma contribuíram direta ou indiretamente para que esse dia chegasse.

#### RESUMO

As resinas compostas são materiais desenvolvidos para restaurar estruturas dentárias perdidas, seja por traumas ou processos infecciosos. Nas restaurações estéticas é fundamental que esses materiais desempenhem propriedades mecânicas satisfatórias e apresentem propriedades ópticas similares ao dente natural. Neste viés, o objetivo deste trabalho foi estudar in vitro a influência da espessura de camadas de resina composta de esmalte, e associação desta sobre uma camada de resina composta de dentina, nas propriedades ópticas: coeficiente de absorção óptica e emissão de fluorescência, e também o grau de conversão dos monômeros em cadeias poliméricas após a fotoativação, além de avaliar estas propriedades em função do envelhecimento. Para tanto, foram confeccionadas amostras de resina composta Filtek Z350 XT de dentina e esmalte as quais foram avaliadas utilizando-se espectroscopia de absorção óptica, fluorescência e Raman. Os resultados mostraram a relação existente entre a polimerização do material em função da espessura com o grau de conversão das cadeias carbônicas, a dependência com a absorção óptica e a influência nas propriedades de fluorescência do material. As análises de absorção óptica permitiram avaliar o processo de polimerização em função da espessura correlacionando a presença de monômeros não convertidos em cadeias poliméricas com o fotoiniciador ativo presente. O grau de conversão obtido apresentou valores decrescentes com a espessura, indicando menor conversão dos monômeros, e que o meio de imersão pode influenciar na formação das cadeias poliméricas. A fluorescência dos pigmentos das resinas apresentou um decaimento com a diminuição da espessura, também mostrando a diminuição da conversão polimérica em virtude da presença do fotoiniciador ativo ao longo da resina composta.

**Palavras-chave:** Resina composta, espessura, grau de conversão, absorção óptica e fluorescência.

#### **ABSTRACT**

Composite resin are materials developed to restore and replace lost dental tissues which were compromised by traumatic or infectious processes. The materials used in cosmetic restorations must have similar mechanical and optical properties to natural dental tissue. Therefore, this study aimed to investigate, in vitro, the influence of layers thickness, made by a combination (sandwich-like) of enamel and dentin resin composites, in the optical properties and polymerization process. Optical absorption coefficient, degree of conversion and fluorescence were evaluated as a function of resin thickness, analyzing the time and medium stocking influence. For this purpose, samples of enamel and dentine resin composite (Filtek Z350 XT) were prepared and evaluated using optical absorption, Raman and fluorescence spectroscopies. The results showed the correlation between the material polymerization, as a function of the thickness, with the conversion degree of the carbon chains, dependence with the optical absorption and influence on the fluorescence properties of the material. The optical absorption analysis allowed to evaluate the polymerization process, correlating the presence of unconverted monomers in carbonic chains with the active photoinitiator. The degree of conversion decreased with thickness, which indicates a lower conversion of the monomers. Furthermore, it was observed that the immersion medium can influence the polymer chains formation. The fluorescence of the pigments also decreased with thickness, showing the decrease of the polymer conversion due to the presence of active photoinitiator throughout the resin composite.

**Keywords:** Composite resin, thickness, degree of conversion, optical absorption and fluorescence.

# LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Estrutura molecular dos monômeros MMA, BisGMA, TEGDMA e UDMA
[24]
Figura 2: Mecanismo do processo de fotopolimerização. (A) Produção de radicais
livres; (B) Formação da cadeia polimérica [33]19
Figura 3: Espectro de emissão do esmalte e dentina natural [52]22
Figura 4: (A) Matriz para confecção das amostras para análises de fluorescência e
absorção óptica; (B) Matriz para confecção das amostras para análises Raman e (C)
Representação esquemática da preparação das amostras25
Figura 5: (A) Amostras de resina composta após a fotopolimerização com marcação
na face irradiada; (B) Amostra de resina composta armazenada em vidro âmbar27
Figura 6: (A) Esquema do posicionamento da amostra de resina composta (RC), na
esfera integradora, utilizando o suporte de amostra centrada; (B) Posicionamento da
associação de resina composta de esmalte e dentina28
Figura 7: Posicionamento da amostra fotopolimerizada para realização das
medidas29
Figura 8: Arranjo experimental utilizado para obter os espectros de fluorescência30
Figura 9: Espectro de emissão de luz do aparelho fotoativador32
Figura 10: Coeficiente de absorção óptica $(\beta)$ das resinas compostas em diferentes
espessuras após um dia de imersão em água: (A) Resina composta de dentina com
1,5 mm de espessura; (B) Resina composta de esmalte com 0,2 mm de espessura;
(C) Resina composta de esmalte com 2,0 mm de espessura; (D) Resina composta
de esmalte com 0,2 mm de espessura associada à resina composta de dentina com
1,5 mm de espessura e (E) Resina composta de esmalte com 2,0 mm de espessura
associada à resina composta de dentina com 1,5 mm de espessura. Os insets
mostram a segunda derivada dos espectros na região de interesse. As linhas
pontilhadas destacam os centros das bandas obtidos pela segunda derivada35
Figura 11: Coeficiente de absorção óptica ( $\beta$ ), no comprimento de onda de 475 nm,
das amostras de resinas compostas após um dia de fotoativação em função da
espessura da camada de resina composta de esmalte. (A) Resinas compostas de
esmalte imersas em água e (B) Resinas compostas de esmalte imersas em ácido
cítrico a 1%37

Figura 12: Mapas de contorno do coeficiente de absorção óptica (β), no
comprimento de onda de 475 nm (canforoquinona), em função da espessura da
camada de resina composta de esmalte e do tempo de armazenamento para os
grupos experimentais: (A) Resina composta de esmalte imersa em água (G2); (B)
Resina composta de esmalte imersa em ácido cítrico a 1% (G3); (C) Associação de
resina composta de esmalte imersa em água e dentina (G2+G1) e (D) Associação
de resina composta de esmalte imersa em ácido cítrico a 1% e dentina (G3+G1)39
Figura 13: Espectros Raman evidenciando os picos de 1638 cm <sup>-1</sup> (C=C alifático) e
$1610~{\rm cm}^{-1}$ (C=C aromático), antes (não fotoativada) e após a fotoativação (face
irradiada e não irradiada) em dois pontos das amostra. (A) Resinas compostas de
esmalte imersas em água (G2); (B) Resinas compostas de esmalte imersas em
ácido cítrico a 1% (G3) e (C) Resinas compostas de dentina imersas em água (G1).
41
Figura 14: Média dos valores do grau de conversão para as resinas compostas de
dentina (G1, n=2) e esmalte (G2 e G3, n=4), após um dia de fotoativação ao longo
da extensão da amostra42
Figura 15: Mapas de contorno do grau de conversão das amostras em função da
espessura e do tempo. (A) Resinas compostas de esmalte imersas em água (G2);
(B) Resinas compostas de esmalte imersas em ácido cítrico a 1% (G3) e (C) Resinas
compostas de dentina imersas em água (G1)44
Figura 16: Espectro de emissão do LED utilizado como fonte de excitação em
comparação com a lâmpada de luz negra46
Figura 17: Espectros de emissão das resinas compostas em diferentes espessuras
após um dia de imersão em água: (A) Resina composta de dentina com 1,5 mm de
espessura; (B) Resina composta de esmalte com 0,2 mm de espessura; (C) Resina
composta de esmalte com 2,0 mm de espessura; (D) Resina composta de esmalte
com 0,2 mm de espessura associada a resina composta de dentina com 1,5 mm de
espessura e (E) Resina composta de esmalte com 2,0 mm de espessura associada
a resina composta de dentina com 1,5 mm de espessura47
Figura 18: Comportamento da intensidade de fluorescência, no comprimento de
onda de 472 nm, em função da espessura da camada de resina composta de
esmalte após um dia da fotoativação. (A) Resina composta de esmalte armazenada
em água (G2); (B) Associação de resina composta de esmalte + dentina
armazenados em água (G2 + G1); (C) Resina composta de esmalte armazenado em

ácido cítrico a 1% (G3) e (D) Associação de resina composta de esmalte + dentina
armazenados em ácido cítrico a 1% (G3 + G1). G1 é a resina composta de dentina
armazenada em água com espessura fixa de 1,5 mm48
Figura 19: Coeficiente de absorção óptica ( $\beta$ ) em 365 e 475 nm das amostras de
resina composta de esmalte, após um dia de fotoativação, em função da espessura
da camada de esmalte49
Figura 20: Comportamento da intensidade de emissão das amostras em função da
espessura da camada de resina de esmalte após um dia de envelhecimento. (A)
Resina composta de esmalte imersa em água (G2); (B) Associação de resina
composta de esmalte imersa em água e dentina (G2+G1); (C) Resina composta de
esmalte imersa em ácido cítrico a 1% (G3) e (D) Associação de resina composta de
esmalte imersa em ácido cítrico a 1% e dentina (G3+G1). A Tabela 3 apresenta os
parâmetros utilizados e obtidos para a simulação52
Figura 21: Mapas de contorno da intensidade de emissão em função da espessura
da camada de resina composta de esmalte e do tempo de armazenamento para os
grupos experimentais: (A) Resina composta de esmalte imersa em água (G2); (B)
Resina composta de esmalte imersa em ácido cítrico a 1% (G3); (C) Associação de
resina composta de esmalte imersa em água e dentina (G2+G1) e (D) Associação
de resina composta de esmalte imersa em ácido cítrico a 1% e dentina (G3+G1)56

# **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1: Resinas compostas utilizadas	24
Tabela 2: Delineamento experimental.	26
Tabela 3:Parâmetros utilizados para a simulação da emissão das resinas d	compostas
em função da espessura	53

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

β Coeficiente de absorção óptica

BisEMA Bisfenol A polietileno glicol diéter dimetacrilato

BisGMA Bisfenol A diglicidil éter dimetacrilato

BTH Hidroxitolueno butilado

°C Graus Celsius

CAPES Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

CCD Charge Coupled Devices

cm Centímetros

COMCAP Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa

Exciplex Complexo no estado excitado

Finep Financiadora de Estudos e Projetos

FITR Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

G1 Grupo 1 G2 Grupo 2 G3 Grupo 3

GC Grau de conversão

GEFF Grupo de Estudos de Fenômenos Fototérmicos

GEOPT Grupo de Espectroscopia Óptica e Propriedades Termofísicas

Hz Hertz

L Espessura da amostra LED Light Emitting Diode

mm Milímetros mW Miliwatt

mW/cm<sup>2</sup> Miliwatt por centímetro quadrado

µm Micrômetro

NaOH Hidróxido de sódio

nm Nanômetro

PEGMA Dimetacrilato polietileno glicol pH Potencial hidrogeniônico

RC Resina composta

S Coeficiente de espalhamento

s Segundo T Transmitância

TEGDMA Dimetacrilato de trietileno glicol

u.a. Unidades arbitráriasUDMA Diuretano dimetacrilato

UEM Universidade Estadual de Maringá

UV Ultravioleta

UV-NIR Ultravioleta-Infravermelho
UV-Vis Ultravioleta – Visível

UV/VIS/NIR Ultravioleta/Visível/Infravermelho

# SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1. Classificação das resinas compostas	16
2.2 Propriedades das resinas compostas	19
3. MATERIAIS E MÉTODOS	24
3.1 Preparação das amostras	24
3.1.1 Grupos experimentais	25
3.2 Espectroscopia de absorção óptica	27
3.3 Espectroscopia Raman	28
3.4 Espectroscopia de Fluorescência	30
4.RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5. CONCLUSÃO	58
6. PERSPECTIVAS	59
APÊNDICE A	60
A.1 Trabalhos publicados durante o desenvolvimento da tese	60
REFERÊNCIAS	62

# 1. INTRODUÇÃO

Estética, esta será a marca do século XXI. A busca pela beleza considerada "perfeita" se tornou uma das variáveis mais importantes em diversas áreas do conhecimento. Na odontologia a busca pelo embelezamento do sorriso é constante e está relacionada principalmente com o bem estar físico e emocional do sujeito. A odontologia restauradora já é capaz de corrigir grande parte dos problemas estéticos, sendo fundamental conhecer as propriedades ópticas e mecânicas dos materiais restauradores para conseguir prever seu comportamento na cavidade oral. Não basta apenas a inserção do material restaurador, é necessário que ele apresente um resultado final semelhante ao dente natural [1].

Dentre os diversos materiais restauradores disponíveis, as resinas compostas (RC) têm sido amplamente utilizadas para confecção de restaurações diretas. Para um material restaurador estético ser considerado ideal, além de apresentar um bom desempenho das propriedades mecânicas, ele precisa apresentar fluorescência e estabilidade da cor em função do tempo [2]

O desempenho mecânico relaciona-se diretamente com a polimerização adequada do material, ou seja, com o seu grau de conversão (GC). O grau de conversão está relacionado à porcentagem de duplas ligações de carbono do monômero da resina composta que foram rompidas formando a cadeia polimérica. Dentre as técnicas espectroscópicas mais utilizadas destacam-se a espectroscopia Raman e de Infravermelho. Estas técnicas fornecem espectros que representam uma impressão digital molecular da amostra, fornecendo informações quantitativas sobre sua estrutura molecular (simetria molecular, distância e ângulos das ligações) e propriedades químicas (distribuição eletrônica, elongação das ligações, processos intra e intermoleculares), permitindo avaliar a evolução do grau de conversão por meio da comparação das duplas ligações carbônicas convertidas em ligações simples [3-4].

Na literatura encontram-se trabalhos avaliando o grau de conversão de resinas compostas em relação à fonte de luz utilizada na fotoativação, influência da espessura da amostra e tempo de polimerização, porém são trabalhos que relatam as diferenças estatísticas encontradas, e que em sua maioria não relacionam com os mecanismos químicos e físicos que levam a tais diferenças, bem como, as

alterações das propriedades ópticas resultantes de uma polimerização inadequada [5-8].

As propriedades ópticas são de fundamental importância para atingir uma restauração estética satisfatória. Para isso é necessário que o profissional da odontologia conheça os diversos materiais disponíveis, as técnicas restauradoras e, principalmente, conheça a natureza dos dentes. A reprodução natural da fluorescência presente nos dentes é uma das grandes dificuldades enfrentadas, esta propriedade é responsável por apresentar o aspecto de vitalidade à restauração. Desta maneira, tem sido adicionado, pelos fabricantes, na composição desses materiais elementos fluoróforos do grupo dos metais de terras raras [2, 9-11].

A fluorescência é uma característica imprescindível em uma restauração estética e tem sido amplamente avaliada em função do tempo, espessura e meio de armazenamento, porém são trabalhos quantitativos e que envolvem equipamentos com baixa resolução, além de ser avaliada isoladamente sem levar em consideração a influência da polimerização e a absorção óptica do material [2, 12-16].

O perfil de absorção óptica desses materiais apresenta uma dependência com a profundidade de polimerização, que por sua vez afeta as propriedades térmicas. Desta maneira, o coeficiente de absorção óptica tem sido avaliado por meio de técnicas fototérmicas sem correlacioná-lo com a emissão da amostra [17].

Nesse viés, fazem-se necessários estudos em resinas compostas que correlacionem a influência do processo de polimerização em função da espessura com o grau de conversão, absorção óptica da amostra e os efeitos causados na emissão de fluorescência, bem como, se estas propriedades se mantêm durante o envelhecimento.

Sendo assim, o objetivo deste trabalho é estudar *in vitro* a influência da espessura de camadas de resina composta de esmalte, e associação desta sobre uma camada de resina de dentina, nas propriedades ópticas: coeficiente de absorção óptica e emissão de fluorescência, e também no grau de conversão, além de avaliar estas propriedades em função do envelhecimento. O processo de envelhecimento envolve um período de estudo de 28 dias e dois meios de imersão, água e ácido cítrico a 1%.

Este trabalho se divide em seis capítulos. O primeiro e corrente, faz uma contextualização sobre o estudo abordado, motivação e seus objetivos. O segundo capítulo trata de uma revisão bibliográfica acerca das características das resinas

compostas, como composição, propriedades ópticas e mecânicas. No terceiro capítulo é apresentada a parte experimental do trabalho contendo informações sobre a resina composta utilizada, sua confecção e a descrição das técnicas experimentais utilizadas. O quarto e quinto capítulos contêm resultados e discussão e conclusão, respectivamente. E por fim, no sexto capítulo, as perspectivas para estudos futuros. Além disso, informações sobre outros trabalhos desenvolvidos durante o doutorado estão listadas no apêndice A.

# 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentadas algumas características das resinas compostas, como composição e propriedades ópticas e mecânicas, para melhor compreensão dos resultados obtidos de modo a auxiliar na análise dos resultados.

# 2.1. Composição e classificação das resinas compostas

As resinas compostas são materiais desenvolvidos para restaurar e repor tecidos dentais perdidos seja por traumas ou processos infecciosos. São utilizadas também na cimentação de coroas e facetas pré-fabricadas [18]. Estes compósitos começaram a ser desenvolvidos no início da década de 1960, após a descoberta do monômero bisfenol A diglicidil éter dimetacrilato (BisGMA) por Raphael L. Bowen [19-20]. Surgiram da necessidade de se obter um material que atendesse as características químicas e físicas do meio bucal, e desde então vêm gradualmente sofrendo modificações, podendo ser utilizadas como material restaurador tanto para dentes anteriores como posteriores [21].

Atualmente, as resinas compostas têm apresentado um favorável e considerável desempenho clínico, tanto em relação à durabilidade quanto a estética, devido a sua capacidade de adesão à estrutura dental, propriedades mecânicas, biocompatibilidade e qualidade estética [22].

As resinas compostas são constituídas basicamente por uma matriz orgânica, matriz inorgânica e o agente de união, sendo características variáveis de um material para outro [18, 21, 23-24]

A matriz orgânica inclui um sistema de monômero, um sistema iniciador para polimerização de radicais livres, e estabilizadores para maximizar a estabilidade de armazenamento das resinas compostas não polimerizadas e a estabilidade química da resina polimerizada [18, 21]. Os principais monômeros utilizados que compõem a matriz orgânica dos compósitos odontológicos são o UDMA (diuretano dimetacrilato) e o BisGMA, cujas moléculas têm alto peso molecular, sofrendo menor contração durante a polimerização [20, 22, 25-26]

O alto peso molecular inviabiliza a produção de compósitos baseados somente em UDMA e BisGMA, pois resultaria em um material rígido demais para uso clínico [20, 27]. Monômeros mais simples e de menor peso molecular, como

metil metacrilato (MMA) e dimetacrilato de trietileno glicol (TEGDMA), são usados para contornar esse problema [20, 24]. O MMA aparece nas cadeias moleculares dos demais monômeros e é uma molécula isolada extremamente reativa devido ao seu tamanho e a presença de ligações duplas que se rompem no processo de polimerização. A estrutura molecular dos monômeros citados é mostrada na Fig. 1 [21, 24].

Figura 1: Estrutura molecular dos monômeros MMA, BisGMA, TEGDMA e UDMA [24].

A matriz inorgânica é constituída de partículas como vidro, quartzo e/ou sílica fundida [20].

As ligações químicas entre a matriz orgânica e inorgânica ocorrem por meio do agente de união e geralmente usa-se o silano, que apresenta grupos funcionais que ligam quimicamente estas matrizes [18, 21]. Um sistema ativador-iniciador faz parte da composição das resinas compostas, sendo responsável por converter a pasta plástica e modelável de resina em uma restauração dura e durável. Outros componentes também são acrescentados para melhorar a performance, aparência e durabilidade do material, como pigmentos que auxiliam na combinação das cores com a estrutura dental e substâncias que absorvem raios ultravioletas [18].

Existem diversas classificações para os tipos de resinas compostas. Uma dessas é em relação ao tamanho das partículas da matriz inorgânica, que é o

principal fator que influencia suas propriedades físico-mecânicas. Quanto maior o percentual de matriz inorgânica, maior a resistência, maior o módulo de elasticidade e menor a contração de polimerização [24]. Assim, são classificadas em: macroparticuladas, microparticuladas, nanoparticuladas e híbridas, que são compostas por partículas em micro e nanoescala. Os compósitos mais recentes são de nanopartículas, possuem apenas partículas com tamanho em nanoescala, o que melhora as propriedades físico-mecânicas [20, 22, 28].

Os compósitos apresentam diversas consistências, de acordo com a finalidade para qual são utilizados, podendo ser classificados em baixa, média e alta viscosidade [29]. A grande maioria dos materiais são disponibilizados em uma consistência regular ou convencional, servindo para a execução da maioria dos procedimentos restauradores [22, 24].

As resinas compostas são classificadas também de acordo com o sistema de ativação, dividindo-se em fotoativadas ou quimicamente ativadas.

A ativação química ocorre em materiais que possuem duas pastas, um acelerador e um iniciador. A reação de polimerização inicia-se somente no momento em que essas pastas são misturadas [24].

Na fotoativação utiliza-se um sistema iniciador fotossensível e uma fonte de luz para ativação [30]. O sistema iniciador de radicais livres consiste de uma molécula fotossensível e uma amina iniciadora, que interagem quando são expostas à radiação eletromagnética com comprimentos de onda entre 400 a 500 nm. A fonte de luz ativa o iniciador, que reage com as moléculas de amina, promovendo a formação de radicais livres e a conversão das pequenas moléculas dos monômeros em longas cadeias poliméricas, ou seja, por meio desses radicais, ocorre a quebra das duplas ligações de carbono dos monômeros, iniciando uma reação em cadeia; a polimerização em si. A canforoquinona é uma molécula fotossensível comumente utilizada que absorve radiação eletromagnética com comprimentos de onda entre 400 e 500 nm, com máxima absorção em aproximadamente 470 nm. A Fig. 2 mostra um exemplo de como ocorre o processo de fotopolimerização. A canforoquinona, ao ser ativada pela fonte de excitação, interage com uma molécula de amina para formar um "exciplex" (complexo no estado excitado). Enquanto ela está nesse estado excitado, a canforoquinona extrai um hidrogênio do grupo amina e o complexo se decompõe em radicais livres amino e canforoquinona. A canforoquinona é desativada e apenas os radicais livres amino são capazes de

iniciar a reação de polimerização. Os radicais livres quebram as duplas ligações de carbono dos monômeros formando a cadeia polimérica [31-32].

$$(A) \qquad \qquad Canforoquinona \qquad \qquad Radical \ livre \qquad \qquad \\ Fotoexcitação \longrightarrow \qquad \begin{matrix} R & & & & \\ & &$$

(B) Monômero 
$$\stackrel{\text{H}_2C}{\underset{\text{H}_3C}{\bigvee}} \stackrel{\text{O}}{\underset{\text{H}_3C}{\bigvee}} \stackrel{\text{I}}{\underset{\text{O-R}}{\bigvee}} \stackrel{\text{O}}{\underset{\text{Formação da cadeia}}{\underset{\text{polimérica}}{\bigvee}}$$

**Figura 2:** Mecanismo do processo de fotopolimerização. (A) Produção de radicais livres; (B) Formação da cadeia polimérica [33].

## 2.2 Propriedades das resinas compostas

A seleção de um material restaurador envolve tanto o conhecimento de suas propriedades mecânicas quanto ópticas na cavidade oral.

As propriedades mecânicas são importantes para a durabilidade do material. Para se obter sucesso em uma restauração é necessário que ocorra um grau de conversão satisfatório da resina composta, variando de 50 a 80%. O grau de conversão é definido como a porcentagem de duplas ligações carbônicas convertidas em ligações simples durante a fotoativação para formar uma resina polimérica [34-36].

O grau de conversão depende da composição do material, das propriedades da fonte de luz utilizada, da distância da fonte de luz e do tempo de iluminação [37-38]. Uma pequena variação da densidade de potência da fonte de luz utilizada na fotoativação provoca uma mudança significativa no grau de conversão da resina

composta [37]. A fonte de luz deve ser capaz de polimerizar adequadamente as regiões mais profundas da restauração, não apenas a superfície irradiada [18, 38]. No entanto, à medida que a luz atravessa o material sua eficácia para iniciar a polimerização é reduzida. Como resultado ocorre a variação da polimerização em função da profundidade, afetando as propriedades ópticas e mecânicas do material [38-41].

Pesquisadores estudaram o efeito de diferentes parâmetros, como a composição da resina e a densidade de potência da fonte de luz, na profundidade de polimerização usando diferentes métodos. Os principais testes documentados na literatura são: avaliação de microdureza, raspagem e espectroscopia vibracional [4].

A medição de microdureza permite uma avaliação indireta da profundidade de polimerização de resinas compostas fotoativadas, por meio da avaliação da dureza da superfície do material. Neste caso, a profundidade de polimerização é definida como o nível em que o valor de dureza é equivalente a pelo menos 90% da dureza na superfície irradiada do compósito. Já o teste de raspagem consiste em raspar a resina não polimerizada do fundo da amostra que passou pelo processo de polimerização, para medir o comprimento do material restante [4].

A espectroscopia vibracional permite avaliar a profundidade de polimerização por meio da comparação das duplas ligações carbônicas convertidas em ligações simples durante a polimerização. As técnicas mais sensíveis para acompanhar o processo de polimerização e frequentemente utilizadas são Espectroscopia Raman e Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) [4, 42-44].

Foram feitos estudos para comparar essas técnicas. Leung, Kahn e Fan (1984) compararam o teste de raspagem com medidas de dureza. Concluíram que ambas as técnicas tendem a superestimar a profundidade da polimerização [45]. Dewald e Ferracane (1987) compararam as técnicas de microdureza, raspagem e espectroscopia vibracional. Eles confirmaram os resultados de Leung, Kahn e Fan, e concluíram que a melhor técnica para avaliar o grau de conversão é FTIR [46]. Pianelli e colaboradores (1999) compararam as técnicas FTIR e espectroscopia Raman, e concluíram que a espectroscopia Raman é uma técnica fácil e de alto desempenho para acompanhar a evolução do grau de conversão em função da espessura [4].

A maioria dos trabalhos encontrados na literatura relata sobre a diferença de

valores encontrados para o grau de conversão em função da espessura e aparelhos utilizados e não relacionam com os mecanismos químicos e físicos que levam a alterações das propriedades ópticas desses materiais, justificando a importância de um estudo que correlacione o desempenho das propriedades mecânicas e sua influência sobre as propriedades ópticas desses materiais.

As propriedades ópticas das resinas compostas não são importantes apenas para uma restauração estética satisfatória, elas influenciam no processo de fotoativação. O comprimento de onda do aparelho fotoativador utilizado deve correlacionar-se com o comprimento de onda do fotoiniciador, sendo determinante para a cinética da reação de polimerização. Outro fator importante que influencia a profundidade da polimerização é a absorção óptica do material e o espalhamento causado pelos componentes da matriz inorgânica, uma vez que durante a fotoativação a luz sofre atenuação em função da espessura [47].

Dentre as propriedades ópticas importantes das resinas compostas destacase a fluorescência. A fluorescência das resinas compostas é a capacidade do material em emitir luz ao ser exposto à radiação ultravioleta, como ocorre com os dentes naturais, resultando no aspecto de vitalidade do dente [48].

A fluorescência é considerada uma propriedade óptica indispensável dos materiais restauradores quando se deseja obter resultados estéticos que simulem as características policromáticas e a vitalidade dos dentes naturais [48-50]. É definida como a propriedade que alguns corpos possuem de absorver energia radiante e emiti-la em um novo comprimento de onda, diferente do original [49, 51]. Os dentes naturais emitem fluorescência sob a ação da radiação ultravioleta, está emissão não está limitada apenas a camada superficial, provém desde a parte interna dos dentes [10]. O espectro de fluorescência do esmalte e dentina natural tem a forma de uma banda larga de 350 a 700 nm (Fig. 3) [52]. A dentina possui maior quantidade de matéria orgânica fotossensível aos raios ultravioleta, sendo a maior responsável pelo fenômeno da fluorescência nos dentes naturais [10, 53].

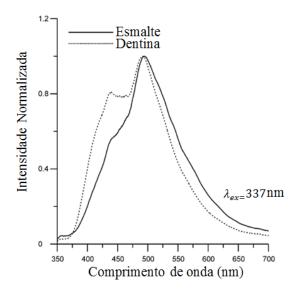


Figura 3: Espectro de emissão do esmalte e dentina natural [52].

A fluorescência em resinas compostas é essencial para reproduzir as características estéticas dos dentes, pois possibilita que os trabalhos restauradores tornem-se imperceptíveis quando expostos a radiação ultravioleta [10, 50]. Os componentes básicos dos materiais restauradores não emitem na mesma região que o dente natural quando expostos a radiação ultravioleta, para que isso ocorra é feito o acréscimo de agentes pigmentantes que emitam nesta região [10, 48, 53-54]. Os fabricantes têm adicionado a composição destes materiais agentes fluoróforos do grupo dos metais de terras raras como: európio, térbio, itérbio e cério. A incorporação destes materiais faz com que a resina se torne fluorescente, assemelhando-se aos dentes naturais [11, 50].

Quanto à influência da espessura na fluorescência, sabe-se que a última camada de resina composta é determinante para a fluorescência da restauração, porém a emissão de fluorescência não se limita a camada superficial, também emana da camada interna do material. Mesmo que somente a resina composta de esmalte possua fluorescência, e a de dentina não, a restauração apresentará este fenômeno [10, 48, 54].

Estudos relatam sobre a importância da última camada do material restaurador para que o fenômeno da fluorescência aconteça, os resultados mostram que a intensidade de fluorescência das restaurações é dependente da última camada, além da influência do meio de armazenamento e da espessura, porém não explicam o porquê dessas variações, justificando novamente a importância de um

estudo que explique os mecanismos físicos que levam a estas alterações.

# 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo há uma descrição sobre a confecção das amostras e condições experimentais das técnicas utilizadas.

# 3.1 Preparação das amostras

Foi utilizada a resina composta (Filtek Z350XT, 3M) desenvolvida para restaurações anteriores e posteriores, de esmalte e dentina, sendo escolhida por ter demonstrado em trabalhos anteriores a propriedade de fluorescência e ser uma das que mais se assemelha ao dente [55-56]. Em sua composição apresenta a canforoquinona como fotoiniciador, os monômeros BisGMA, UDMA, TEGDMA, PEGDMA e o BisEMA na parte orgânica e a matriz inorgânica é composta por nanopartículas de sílica e zircônia (Tabela 1).

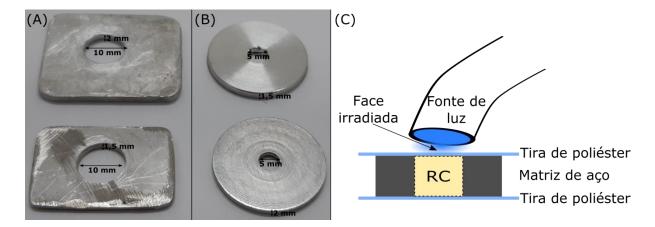
**Tabela 1:** Resinas compostas utilizadas.

Resina Composta	Esmalte	Dentina		
Cor	A2E	A2D		
Composição	Cerâmica tratada com silano, BisGMA, BisEMA, sílica tratada com silano, sílica-óxido de zircônia tratado com silano, UDMA, PEGMA, TEGDMA, BTH e pigmentos	Cerâmica tratada com silano, BisGMA, BisEMA, sílica tratada com silano, sílica-óxido de zircônia tratado com silano, UDMA, PEGMA, TEGDMA, BTH e pigmentos		
Tempo de fotopolimerização	20 s	40 s		
Espessura do incremento	2,0 mm	1,5 mm		
Lote	1731000678	672912		

BisGMA: Bisfenol A diglicidil éter dimetacrilato; BisEMA: Bisfenol A polietileno glicol diéter dimetacrilato; UDMA: Diuretano dimetacrilato; PEGMA: Dimetacrilato polietileno glicol; TEGDMA: Dimetacrilato de trietileno glicol; BTH: Hidroxitolueno butilado.

Foram confeccionadas amostras dos dois materiais diferentes de resinas compostas disponíveis no mercado nacional, de acordo com a Tabela 1. As amostras foram confeccionadas em uma matriz de aço inoxidável com um orifício de 10,0 mm de diâmetro para as análises de fluorescência e absorção óptica e 5,0 mm de diâmetro para as análises de grau de conversão (Fig. 4(A) e 4(B)). A espessura das amostras para todas as técnicas foram: 2,0 mm para as de resina composta de

esmalte e 1,5 mm para as de resina composta de dentina, seguindo as espessuras indicadas pelo fabricante para cada material (Tabela 1). A matriz de aço foi colocada sobre uma placa de vidro e entre a placa e a matriz uma tira de poliéster (K-dent, Quimidrol). A resina composta foi inserida com o auxílio de uma espátula cuidadosamente a fim de evitar a formação de bolhas, por meio da inserção de incremento único. Após preenchimento de toda a matriz, outra tira de poliéster foi posicionada e pressionada contra a matriz com o auxílio de uma placa de vidro, para permitir o extravasamento de excessos e a lisura superficial (Fig. 4(C)). As amostras foram fotoativadas (Emitter A FIT, Schuster), seguindo o tempo indicado pelo fabricante para cada material (Tabela 1), removidas da matriz e separadas em 3 grupos.



**Figura 4:** (A) Matriz para confecção das amostras para análises de fluorescência e absorção óptica; (B) Matriz para confecção das amostras para análises Raman e (C) Representação esquemática da preparação das amostras.

## 3.1.1 Grupos experimentais

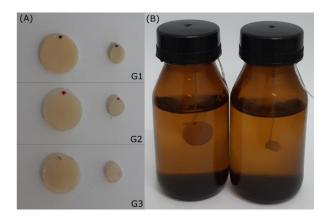
O grupo 1 (G1) é composto por amostras de resina composta de dentina, os grupos 2 e 3 (G2 e G3, respectivamente) por amostras de resina composta de esmalte (Fig. 5(A)). O delineamento experimental utilizado neste trabalho é descrito na Tabela 2.

Tabela 2: Delineamento experimental.

Resina composta		Meio de	Tempo de envelhecimento (dias)	Quantidade de amostras fotoativadas por grupo experimental e técnica utilizada			Espessura
		imersão		Absorção óptica	Raman	Emissão de fluorescência	(mm)
Dentina	G1	Água ultrapura pH 6,37	1 7 14 21 28	2	2	2	1,5
Esmalte	G2	Água ultrapura pH 6,37	1 7 14 21 28	4 4 4 4	4	4 4 4 4 4	0,2 a 2,0 Variando de 0,2 em 0,2
Esmalte	G3	Ácido cítrico a 1% pH 2,69	1 7 14 21 28	4 4 4 4	4	4 4 4 4	0,2 a 2,0 Variando de 0,2 em 0,2

Os grupos G1 e G2 foram armazenados individualmente em vidros âmbar contendo água ultrapura (Milli-Q, Direct-Q 3UV) com volume de 30 mL por frasco e em banho térmico a 36°C. O grupo G3 foi armazenado em vidros âmbar contendo ácido cítrico a 1% com pH 2,69 ajustado com hidróxido de sódio (NaOH) (FR181805, Casa da Química Maringá) com volume de 30 mL por frasco e em banho térmico a 36°C. A água foi considerada o meio controle, enquanto que o ácido simula a ingestão de bebidas ácidas como sucos e refrigerantes.

Foi tomado o cuidado para que as superfícies das amostras não entrassem em contato com as paredes do recipiente de armazenamento, sendo assim com o auxílio de um fio dental as amostras foram amarradas e posicionadas conforme mostra a Fig. 5(B).



**Figura 5:** (A) Amostras de resina composta após a fotopolimerização com marcação na face irradiada; (B) Amostra de resina composta armazenada em vidro âmbar.

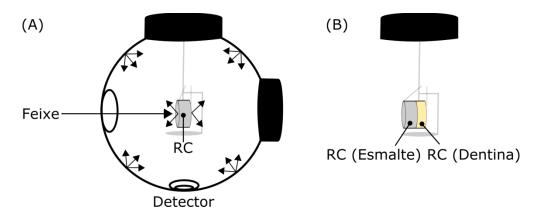
As amostras foram analisadas após 1, 7, 14, 21 e 28 dias de imersão nos diferentes meios. Antes das análises todas as amostras foram lavadas em uma cuba de ultrassom (Cuba de ultrassom, Cristofoli) com água ultrapura em 2 ciclos de 180 segundos.

# 3.2 Espectroscopia de absorção óptica

Os espectros de absorção óptica das amostras foram obtidos por transmitância em um espectrofotômetro UV/VIS/NIR (Lambda 1050, Perkin Elmer) utilizando um suporte de amostra centrada para esfera integradora. Nesta

configuração o feixe de luz incide sobre a superfície da amostra e toda luz espalhada, refletida e transmitida pela amostra chega ao detector (Fig. 6 (A)).

As amostras foram marcadas para que as medidas fossem feitas sempre do mesmo lado e na mesma posição, com a face irradiada pelo aparelho fotoativador direcionada para o feixe de excitação. A primeira leitura das amostras de resina composta de esmalte (G2 e G3) foram feitas com as amostras possuindo 2,0 mm de espessura, em seguida a amostra de resina composta de dentina (G1) foi posicionada na superfície oposta a face irradiada pelo fotoativador e realizada a leitura (Fig. 6 (B)). A seguir as amostras de resina composta de esmalte (G2 e G3) foram sendo desgastadas manualmente na superfície oposta a face irradiada pelo fotoativador, com lixas de granulação 400 (401Q, 3M) e as leituras realizadas a cada 0,2 mm, até atingirem a espessura de 0,2 mm.



**Figura 6: (A)** Esquema do posicionamento da amostra de resina composta (RC), na esfera integradora, utilizando o suporte de amostra centrada; (B) Posicionamento da associação de resina composta de esmalte e dentina.

## 3.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman das amostras para análise do grau de conversão foram obtidos por meio de um espectrômetro Raman confocal (Senterra, Bruker). A abertura confocal pode ser na forma de fenda retangular ou orifício, equipado com três lasers de excitação (532, 633 e 785 nm) e uma plataforma motorizada com movimentos nos eixos xyz.

As medidas das amostras fotoativadas foram realizadas selecionando 10 pontos ao longo da extensão da amostra para as resinas compostas de esmalte e 7 pontos para as resinas compostas de dentina (Fig. 7). As leituras foram iniciadas a partir da face irradiada pelo aparelho fotoativador. Foi utilizado laser de excitação em 532 nm e potência nominal de 20 mW, sendo focado na amostra por uma lente objetiva de magnitude de 20 x. A abertura confocal selecionada foi uma fenda retangular de 50x1000 µm para obter maior contribuição da amostra. Cada espectro é uma média de 20 varreduras com 3 s de tempo de integração, resolução espectral de 3-5 cm<sup>-1</sup> na região entre 1740 - 290 cm<sup>-1</sup>. Com esta mesma configuração experimental foi realizada as medidas das amostras não fotopolimerizadas para o cálculo do grau de conversão (GC) selecionando um ponto, na superfície, por amostra de esmalte (n=4) e dentina (n=2).

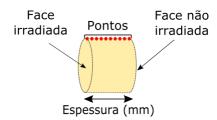


Figura 7: Posicionamento da amostra fotopolimerizada para realização das medidas.

Todos os espectros foram corrigidos por linha de base e foi avaliado a variação na razão das intensidades das bandas, 1638 e 1610 cm<sup>-1</sup>, durante a polimerização, em relação ao material não polimerizado, por meio da Eq. 1 [4].

$$GC(\%) = 100 \times \left[1 - \frac{1638_{\text{fotoativado}}/1610_{\text{fotoativado}}}{1638_{\text{não fotoativado}}/1610_{\text{não fotoativado}}}\right] \tag{1}$$

A banda alifática C=C em 1638 cm<sup>-1</sup> é referente aos monômeros presentes no material. Ao iniciar o processo de polimerização ocorre, a quebra das duplas ligações de carbono dos monômeros formando longas cadeias poliméricas com ligações simples. A banda aromática C=C em 1610 cm<sup>-1</sup> apresenta pouca alteração nesta reação sendo usada como uma banda de referência [4, 42-44].

# 3.4 Espectroscopia de Fluorescência

O esquema do arranjo experimental utilizado para a obtenção dos espectros de fluorescência é mostrado na Fig. 8. Como fonte de excitação foi utilizado um LED (*Light Emitting Diode*) (M365L2, ThorLabs) operado em 365 nm que incide perpendicularmente sobre a face da amostra, que foi irradiada pelo aparelho fotoativador, com frequência de modulação de 27 Hz. A luminescência coletada também da face fotoativada, através de uma fibra óptica na região do UV-Vis, é direcionada para um monocromador (74125, Newport), com fendas de entrada e saída fixadas em 1 mm, o qual é utilizado para a seleção dos comprimentos de onda durante as varreduras. A fibra óptica foi posicionada de modo a minimizar as reflexões da superfície da amostra no sensor. Na detecção do sinal foi utilizado um fotodiodo de silício conectado a um amplificador *Lock-in* (SR830, Stanford Research Systems), o qual envia o sinal detectado a um microcomputador para análise.

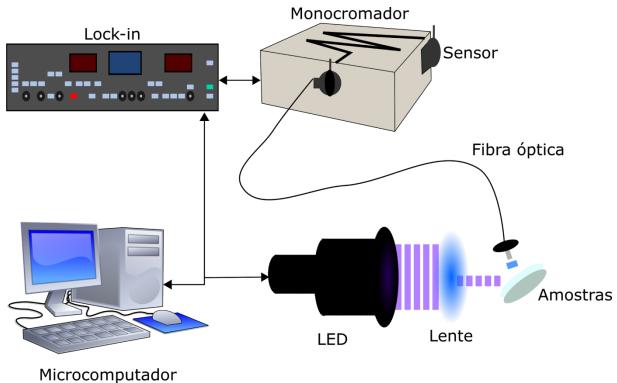


Figura 8: Arranjo experimental utilizado para obter os espectros de fluorescência.

As amostras foram marcadas para que as medidas fossem feitas sempre na face irradiada pelo fotoativador e na mesma posição, além de manter a montagem experimental com o mesmo alinhamento durante os meses de execução do

experimento. Todos os espectros foram normalizados no pico do segundo harmônico do feixe de excitação em 730 nm. A primeira leitura das amostras de resina composta de esmalte (G2 e G3) foram feitas com as amostras possuindo 2,0 mm de espessura, em seguida a amostra de resina composta de dentina (G1) foi posicionada na superfície oposta a face irradiada pelo fotoativador e realizada a leitura novamente. A seguir as amostras de resina composta de esmalte (G2 e G3) foram sendo desgastadas manualmente, na superfície oposta a face irradiada pelo fotoativador, com lixas de granulação 400 (401Q, 3M) e as leituras realizadas a cada 0,2 mm, até que a amostra atingisse a espessura de 0,2 mm.

# 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As propriedades ópticas e mecânicas das resinas compostas são influenciadas pelos aparelhos fotoativadores utilizados no processo de fotoativação [18, 24]. O espectro de emissão do aparelho fotoativador deve correlacionar-se com o espectro de absorção do fotoiniciador presente no material [32]. Sendo assim, o espectro de emissão do fotoativador (Fig. 9) foi obtido por meio de um espectrômetro (Linear Array Spectrometer VS 140, Horiba Jobin Yvon), coincidindo com a absorção do fotoiniciador canforoquinona em 470 nm [32]. Para obter uma fotoativação adequada também é necessária uma densidade de potência mínima para iniciar o processo de fotoativação, sendo indicado pelo fabricante 550 mW/cm². O fotoativador utilizado apresentou uma densidade de potência de 1247 mW/cm², obtida por meio de um medidor de potência (407A, Spectra Physics). Estes resultados indicam que o aparelho apresenta características favoráveis para o processo de fotoativação das resinas compostas utilizadas neste trabalho.

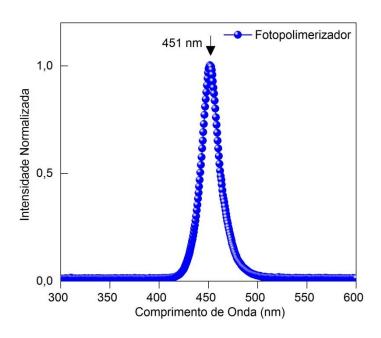


Figura 9: Espectro de emissão de luz do aparelho fotoativador.

Além da utilização de aparelhos adequados no processo de fotoativação, o tempo adequado também precisa ser respeitado e varia de acordo com cada fabricante. Cumprir o tempo determinado pelo fabricante é importante para que a

resina composta tenha uma polimerização eficiente, e assim, desempenhe suas propriedades ópticas e mecânicas [57]. Os monômeros não reagidos podem tornar a matriz polimérica susceptível a reações de degradação, resultando em uma baixa durabilidade [58]. Além disso, uma polimerização incompleta pode ocasionar a liberação de monômeros não reagidos e outros componentes na cavidade oral, resultando em irritação das mucosas e hipersensibilidade pós-operatória [59].

As amostras de resinas compostas foram fotoativadas seguindo os tempos indicados pelo fabricante, 20 segundos para as amostras de resinas compostas de esmalte e 40 segundos para as amostras de resinas compostas de dentina. Cada material necessita de um determinado tempo para que haja a conversão dos monômeros em cadeia polimérica; este tempo varia de acordo com a composição do produto e está relacionado à capacidade de absorção de luz do fotoiniciador presente no material, o que pode influenciar no coeficiente de absorção óptica (β) ao longo da espessura da resina, uma vez que esta é composta por diferentes materiais que atuam de forma diferente na reação de polimerização. Sendo assim, foram obtidos os espectros de absorção dos três grupos experimentais para os diferentes períodos e meios de armazenamento. A Fig. 10 mostra os espectros do coeficiente de absorção óptica (β) das resinas compostas de dentina (G1), esmalte (G2) e a associação de resina composta de esmalte e dentina (G2 + G1) após um dia de fotoativação em diferentes espessuras. Os coeficientes de absorção óptica (β) foram obtidos a partir dos espectros de transmitância das amostras. Utilizando-se um suporte de amostra centrada para esfera integradora, o sensor detecta a radiação refletida, transmitida e espalhada pela amostra, conforme descrito no capítulo 3, seção 2, de materiais e métodos, sendo  $\beta = \frac{-\log(\frac{T(\%)}{100})}{L}$ , no qual L é a espessura da amostra e T(%) é o sinal da transmitância. O coeficiente de espalhamento (S) em dentes humanos é uma ordem de grandeza maior que o coeficiente de absorção óptica (β) na região do UV-NIR, porém estudos anteriores mostraram que o coeficiente de espalhamento (S) para as resinas compostas é da mesma ordem de grandeza que o seu coeficiente de absorção óptica (β), embora os valores variam de um material para o outro. O coeficiente de absorção óptica (β) diminui gradualmente, enquanto o coeficiente espalhamento (S) acentuadamente com o aumento do comprimento de onda [17, 60-61].

A associação de resina composta de esmalte e dentina foi feita para simular a técnica incremental de camadas. Clinicamente, as restaurações tentam imitar o tecido dentário natural sendo utilizadas técnicas de restaurações em camadas com diferentes materiais. Alguns fabricantes produzem materiais específicos para dentina e esmalte em diferentes composições para serem utilizados em casos que ocorrem perda simultânea desses componentes do tecido dental.

Os espectros dos coeficientes de absorção óptica (β) das resinas compostas apresentam bandas relacionadas a presença de monômeros, pigmentos e do fotoiniciador presentes em sua composição. O BisGMA e o TEGDMA são os principais monômeros constituintes da resina composta e apresentam absorção na região de 200 a 400 nm. Os pigmentos contêm cromóforos que absorvem na região de 300 a 400 nm. O fotoiniciador canforoquinona é amplamente utilizado na composição desses materiais com absorção na região de 400 a 500 nm, com pico máximo centrado em aproximadamente 470 nm [31-32, 62-63].

Analisando a região entre 200 a 400 nm, referentes aos monômeros, nota-se a presença de uma banda centrada em torno de 360 nm (Fig. 10(B)) para a resina composta de esmalte com 0,2 mm de espessura. Outro detalhe importante para esta amostra é ausência da banda em 335 nm, porém presente nas demais que não contém a camada de resina composta de esmalte com 0,2 mm. Este fato pode estar associado à conversão dos monômeros em polímeros, para menores espessuras de resina composta de esmalte há maior conversão devido à atuação do fotoiniciador transferir energia para os monômeros e então constituir as cadeias poliméricas caracterizadas pela banda em torno de 360 nm. Já os monômeros ainda não convertidos seriam mais presentes na banda em 335 nm. A disponibilidade de monômeros ainda não convertidos estaria mais presente em amostras com maior espessura, uma vez que o fotoiniciador não transferiu energia para os mesmos, o que mostra os dados com espessura de resina composta de esmalte com 0,2 mm.

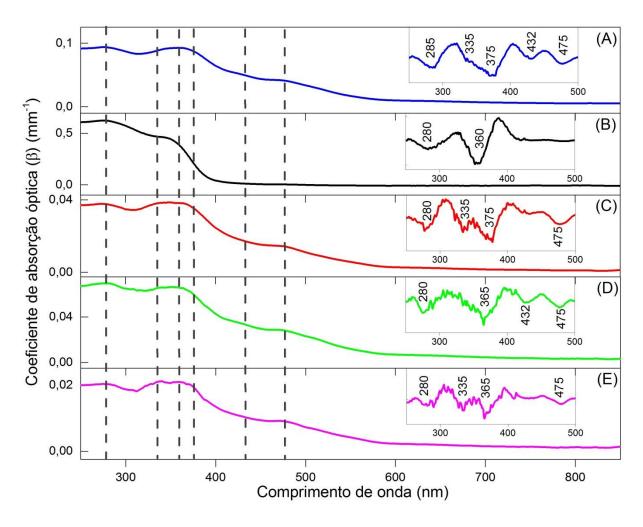


Figura 10: Coeficiente de absorção óptica (β) das resinas compostas em diferentes espessuras após um dia de imersão em água: (A) Resina composta de dentina com 1,5 mm de espessura; (B) Resina composta de esmalte com 0,2 mm de espessura; (C) Resina composta de esmalte com 2,0 mm de espessura; (D) Resina composta de esmalte com 0,2 mm de espessura associada à resina composta de dentina com 1,5 mm de espessura e (E) Resina composta de esmalte com 2,0 mm de espessura associada à resina composta de dentina com 1,5 mm de espessura. Os insets mostram a segunda derivada dos espectros na região de interesse. As linhas pontilhadas destacam os centros das bandas obtidos pela segunda derivada.

Nota-se que todos os espectros apresentam uma banda em torno de 475 nm, exceto para a resina composta de esmalte com espessura de 0,2 mm (Fig. 10(B)), esta banda representa a canforoquinona presente tanto nas resinas compostas de esmalte quanto de dentina e nas associações. No processo de fotoativação a absorção de luz pela canforoquinona promove a formação de radicais livres e a conversão das pequenas moléculas dos monômeros em longas cadeias poliméricas. Com este resultado podemos inferir que para a menor espessura de resina composta de esmalte a canforoquinona ativa, ou seja, que absorve o comprimento de onda do fotoativador, já absorveu a radiação incidente e iniciou o

processo de polimerização dos monômeros, tornando-se uma canforoquinona não ativa. Para as espessuras maiores há mais canforoquinona ativa, e assim há a presença da banda em 475 nm. Além disso, podemos observar que os maiores valores do coeficiente de absorção óptica (β) são para as amostras que contém a resina composta de esmalte com 0,2 mm de espessura, indicando que a conversão dos monômeros em polímeros é mais eficiente.

É possível notar, para a associação de resina composta de esmalte e dentina, a contribuição de ambos os materiais para as espessuras de 0,2 e 2,0 mm de esmalte, ou seja, a luz incidente permeia pela camada de resina composta de esmalte atingindo a resina composta de dentina, sendo o valor do coeficiente de absorção óptica (β) maior para o esmalte com 0,2 mm de espessura. Vale lembrar que foram feitas medidas em amostras variando a espessura da resina composta de esmalte de 0,2 a 2,0 mm com incremento de 0,2 mm. Para um material homogêneo o comportamento esperado do coeficiente de absorção óptica (β) seria de ser constante com o aumento da espessura, entretanto isso não foi observado em nossos experimentos, tal como mostra a Fig. 11 para o coeficiente de absorção óptica (β), no comprimento de onda de 475 nm, referente a canforoquinona, após um dia de fotoativação, em função da espessura para os dois meios de armazenamento estudados. Os resultados mostraram uma dependência do coeficiente de absorção óptica (β) em função da espessura, o qual é resultante da reação de polimerização ao longo das amostras de resinas compostas.

Para a amostra de resina composta de dentina (G1) foram realizadas medidas somente com a espessura de 1,5 mm, pois nas análises das resinas compostas de esmalte e dentina associadas foi variada somente a espessura do esmalte. Podemos observar que a resina composta de dentina mostra maior valor para o coeficiente de absorção óptica (β) no comprimento de onda de absorção da quando comparada à canforoquinona, resina composta de esmalte. 0 comportamento do coeficiente de absorção óptica (β) para a resina composta de esmalte (G2 ou G3) tem uma maior variação até a espessura de aproximadamente 0,8 mm, enquanto que a associação de resina composta de esmalte e dentina (G1+G2 ou G1+G3) tende a diminuir os valores do coeficiente de absorção óptica (β) com o aumento da espessura da camada de esmalte. Este comportamento deve-se a influência da resina composta de dentina que apresenta maior valor para o coeficiente de absorção óptica (β), mesmo sem os demais dados em função da

espessura para este material, acredita-se que o decréscimo dos valores do coeficiente de absorção óptica ( $\beta$ ) é devido ao aumento da camada de resina composta de esmalte menos absorvedora, conforme mostra o dado da resina composta de esmalte. A inversão que ocorre em aproximadamente 0,8 mm é devido à normalização pela espessura total da amostra realizado para o cálculo do coeficiente de absorção óptica ( $\beta$ ), as amostras da associação de resina composta de esmalte e dentina possuem espessuras maiores, pois a camada de resina composta de dentina foi fixada em 1,5 mm.

A partir destes resultados podemos indicar que em aproximadamente 0,8 mm de camada de resina composta de esmalte sobre resina de dentina, a absorção do fotoativador canforoquinona torna-se invariante com o aumento da espessura da camada esmalte até 2,0mm.

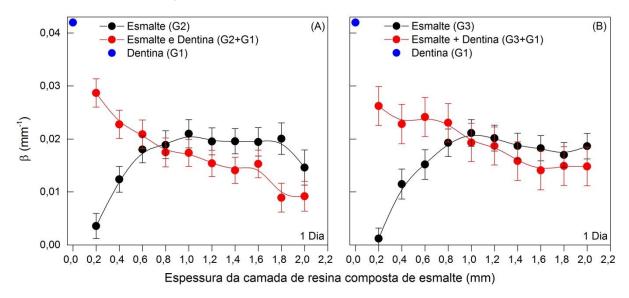
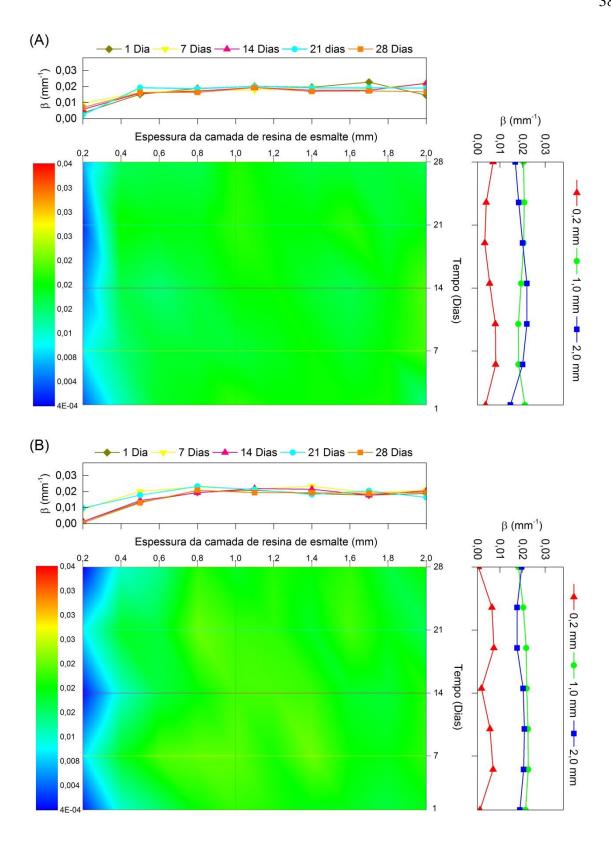


Figura 11: Coeficiente de absorção óptica (β), no comprimento de onda de 475 nm, das amostras de resinas compostas após um dia de fotoativação em função da espessura da camada de resina composta de esmalte. (A) Resinas compostas de esmalte imersas em água e (B) Resinas compostas de esmalte imersas em ácido cítrico a 1%.

Na avaliação do envelhecimento, a Fig. 12 mostra o comportamento do coeficiente de absorção óptica (β), no comprimento de onda de 475 nm, para as amostras em função da espessura, do tempo e meio de armazenamento.



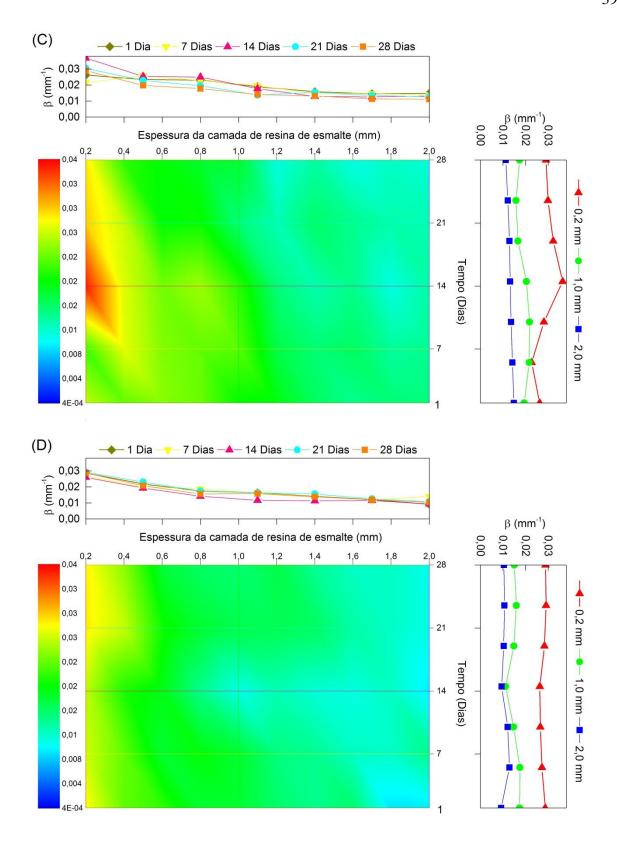


Figura 12: Mapas de contorno do coeficiente de absorção óptica (β), no comprimento de onda de 475 nm (canforoquinona), em função da espessura da camada de resina composta de esmalte e do tempo de armazenamento para os grupos experimentais: (A) Resina composta de esmalte imersa em água (G2); (B) Resina composta de esmalte imersa em ácido cítrico a 1% (G3); (C) Associação de resina composta de esmalte imersa em água e dentina (G2+G1) e (D) Associação de resina composta de esmalte imersa em ácido cítrico a 1% e dentina (G3+G1).

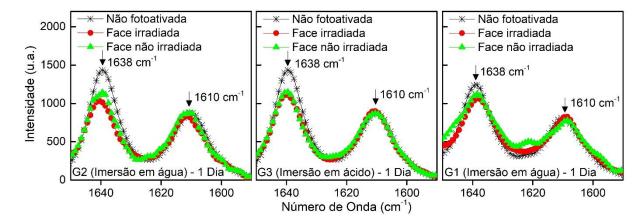
A Fig. 12 ((A) e (B)) mostra que para espessuras de 0,2 mm de resina de composta de esmalte, o coeficiente de absorção óptica (β), no comprimento de onda de 475 nm, referente a canforoquinona ativa, apresenta os menores valores em todos os períodos de avaliação, tanto para imersão em água quanto em ácido, indicando que a quantidade de canforoquinona ativa não se altera em função do tempo, uma vez que ela necessita de uma fonte de excitação para ser ativada e iniciar a produção de radicais livres, que quebram as duplas ligações de carbono do monômero dando início a formação da cadeia polimérica. Já para os coeficientes de absorção óptica (β) na associação de resina composta de esmalte e dentina (Fig. 12(C) e (D)) há uma tendência de decréscimo com a espessura, como descrito anteriormente, e analisando no período de armazenamento também não há alterações significativas, mostrando que uma vez que as resinas foram fotoativadas o processo de polimerização não se alterou no período de 28 dias, tanto para as amostras imersas em água ou em ácido.

Com estes resultados verificamos a dependência do coeficiente de absorção óptica (β) das amostras de resinas compostas em função da espessura da camada de resina composta de esmalte com a reação de fotoativação, principalmente com a atuação do fotoiniciador, a canforoquinona, responsável pelo início do processo de polimerização. Quanto maior o valor do coeficiente de absorção óptica (β), maior a quantidade de fotoiniciadores ativos, ou seja, menor será a eficiência na formação de cadeias poliméricas.

Desta forma faz-se necessário avaliar o comportamento do grau de conversão dos monômeros em cadeias poliméricas nas resinas compostas também em função da espessura.

O grau de conversão das amostras foi avaliado em função da espessura e para os mesmos períodos de tempo de pós fotoativação descritos anteriormente por meio da espectroscopia Raman, conforme descrito em materiais e métodos, capítulo 3, seção 3. A Fig. 13 mostra os espectros Raman obtidos após um dia de fotoativação das resinas compostas de esmalte (G2 e G3) e dentina (G1), antes e após a fotoativação, por 20 e 40 segundos, respectivamente, para o primeiro ponto (Face irradiada) e último ponto (Face não irradiada). Nota-se o efeito de polimerização pela redução de intensidade da banda em 1638 cm<sup>-1</sup> com relação a banda em 1610 cm<sup>-1</sup>, esta mudança é associada à formação da estrutura polimérica.

A banda em 1610 cm<sup>-1</sup> é utilizada como referência, pois de acordo com sua atribuição química não se altera com o processo de polimerização.

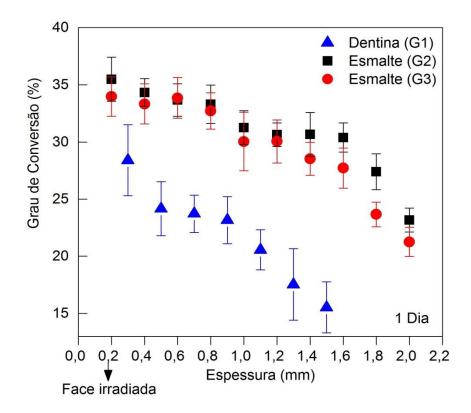


**Figura 13:** Espectros Raman evidenciando os picos de 1638 cm<sup>-1</sup> (C=C alifático) e 1610 cm<sup>-1</sup> (C=C aromático), antes (não fotoativada) e após a fotoativação (face irradiada e não irradiada) em dois pontos das amostra. (A) Resinas compostas de esmalte imersas em água (G2); (B) Resinas compostas de esmalte imersas em ácido cítrico a 1% (G3) e (C) Resinas compostas de dentina imersas em água (G1).

O maior percentual de conversão dos monômeros em polímeros ocorre durante os primeiros minutos após a irradiação. No entanto, aumentos significativos na conversão e, em particular, a evolução das propriedades do polímero são observadas após esses minutos iniciais do processo de polimerização [41]. Para determinar o grau de conversão foi avaliada a variação na razão das intensidades das bandas, em 1638 e 1610 cm<sup>-1</sup>, após a fotoativação, em relação ao material não fotoativado por meio da equação 3, seção 1. O comportamento do grau de conversão das resinas composta de esmalte e dentina em função da espessura, após um dia de fotoativação, são mostrados na Fig. 14. Os resultados mostram uma tendência decrescente nos valores do grau de conversão em função da espessura, sendo os maiores valores encontrados nos pontos mais próximos da superfície irradiada, ou seja, quanto mais próximo da superfície irradiada pelo fotoativador mais reação do fotoiniciador ocorreu e, consequentemente, melhor foi o valor do grau de conversão. Quanto mais próximo da face não irradiada menor o grau de conversão e maior a quantidade de fotoiniciador não reagido.

Nota-se dois regimes para o grau de conversão no qual há uma menor variação entre 0,2 e 0,8 mm de espessura para as resinas compostas de esmalte, e uma maior variação para espessuras maiores que 1,0 mm. Sendo assim, incrementos maiores a 0,8 mm de resina composta de esmalte tendem a ter menos

conversão dos monômeros em cadeias poliméricas, o qual corrobora com os resultados para o coeficiente de absorção óptica (β), no comprimento de onda de 475 nm, relacionado com a canforoquinona, que mostrava um aumento mais acentuado dos valores até aproximadamente 0,8 mm e depois uma menor variação, mostrando que a conversão monomérica é mais eficiente até 0,8 mm.



**Figura 14:** Média dos valores do grau de conversão para as resinas compostas de dentina (G1, n=2) e esmalte (G2 e G3, n=4), após um dia de fotoativação ao longo da extensão da amostra.

A resina composta de dentina (G1) apresentou valores inferiores para o grau de conversão quando comparada à resina composta de esmalte (G2 e G3). A polimerização é altamente dependente da quantidade de fotoiniciador presente no material. A concentração do fotoiniciador canforoquinona presente nesses materiais pode ter uma variação de concentração entre 0,17 e 1,03%; quanto maior a concentração melhor o grau de conversão dos monômeros [64-65]. Desta forma, acredita-se que a resina composta de dentina possua em sua composição uma quantidade menor de canforoquinona o que resultou em valores menores de grau de conversão em função da espessura e do tempo, corroborando com os resultados do coeficiente de absorção óptica (β), em 475 nm, que sugerem uma maior quantidade de fotoiniciador canforoquinona não reagido nas amostras do grupo G1. O baixo

valor encontrado para o grau de conversão indica que ocorreram menos interações de ligações durante o processo de polimerização, o que pode ser o resultado de uma infiltração de água, ou seja, os polímeros da matriz orgânica por estarem em meio aquoso podem ter sido submetidos à degradação. A extensão e a taxa de absorção de água dependem da densidade da rede polimérica e do potencial de ligações de hidrogênio e interações polares, que variam de um material para o outro [27].

A Fig. 15 mostra o comportamento do grau de conversão em função da espessura para os diferentes períodos e meios de armazenamento. As resinas compostas de dentina (G1) e esmalte (G2 e G3), independente do meio de imersão, apresentam variação do grau de conversão em função da espessura, sendo maiores os valores para os pontos próximos a face irradiada pelo fotoativador e menores para pontos mais distantes a esta face. Fato este que reforça os resultados para o coeficiente de absorção óptica (β), em 475 nm, que sugerem uma menor quantidade de canforoquinona ativa nas espessuras menores.

Em relação ao meio de armazenamento, o grupo experimental que ficou imerso em água apresenta melhores valores de grau de conversão quando comparado ao grupo imerso em ácido, regiões avermelhadas nas Fig. 15(A) e (B), sugerindo que o meio ácido causa rompimento das cadeias poliméricas das resinas. Os resultados também mostram que as resinas de esmalte, independente do armazenamento, apresentaram melhores valores iniciais de grau de conversão quando comparadas às resinas compostas de dentina, indicando que o melhor grau de conversão resulta em uma menor infiltração do solvente utilizado para armazenamento reduzindo os efeitos de degradação das amostras.

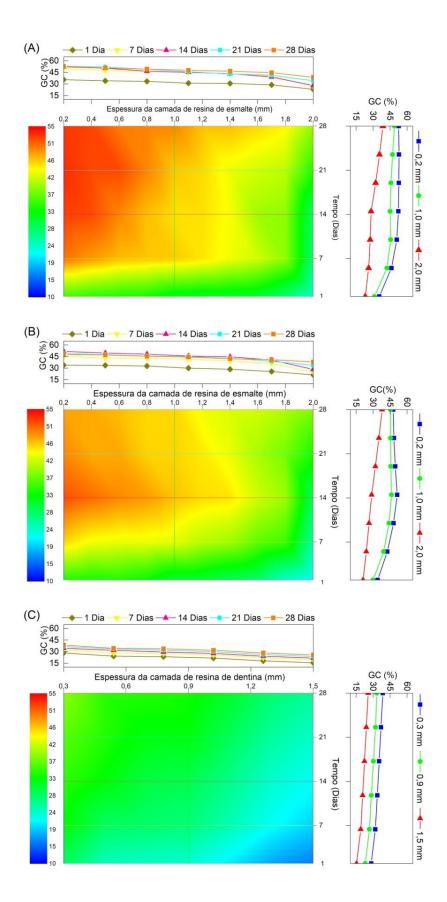


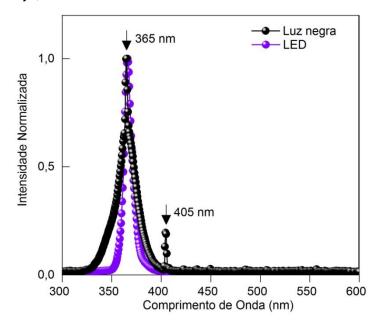
Figura 15: Mapas de contorno do grau de conversão das amostras em função da espessura e do tempo. (A) Resinas compostas de esmalte imersas em água (G2); (B) Resinas compostas de esmalte imersas em ácido cítrico a 1% (G3) e (C) Resinas compostas de dentina imersas em água (G1).

Tendo conhecimento do comportamento do grau de conversão e da absorção óptica das resinas compostas, podemos avaliar a fluorescência destes materiais em função da espessura, tanto para as resinas compostas isoladas quanto para a associação de esmalte e dentina, a fim de verificar se há um limite de espessura de resina composta de esmalte que garante efeitos de fluorescência. A fluorescência é uma propriedade física indispensável nas restaurações estéticas. As resinas compostas utilizadas nessas restaurações possuem em suas cadeias moleculares grupos funcionais que absorvem radiação ultravioleta. Estes grupos apresentam ligações químicas podendo ser anéis aromáticos, grupo carbonila C=O ou ligações C=C. Quando as moléculas da resina absorvem a radiação ultravioleta através destes grupos funcionais, essa energia leva a estrutura a um estado excitado com maior energia. Quando retornam ao seu estado inicial a energia excedente pode ser emitida na forma de fótons. Este processo é conhecido como luminescência. A luminescência estimulada pela absorção de radiação é denominada fotoluminescência, a qual se divide em fluorescência e em fosforescência. Na fluorescência, a emissão espontânea da radiação ocorre alguns poucos segundos após a radiação excitadora desaparecer. Na fosforescência, a emissão espontânea persiste durante intervalos de tempo longos depois da excitação [10, 66].

A fluorescência das restaurações com resina composta é minimamente perceptível sob condições normais de visualização, ou seja, a olho nu sob a radiação solar ou lâmpadas do dia a dia. As restaurações estéticas devem corresponder à cor e fluorescência dos dentes naturais não só sob a radiação solar, mas também sob diferentes fontes de radiação. Os dentes naturais emitem fluorescência quando expostos à radiação ultravioleta. As lâmpadas de luz negra, utilizadas para iluminação decorativa, apresentam emissão na região do ultravioleta e evidencia restaurações que não foram adequadamente executadas, com uso excessivo ou insuficiente de resinas composta. Por este motivo utilizamos uma fonte luminosa que emite comprimento de onda semelhante ao espectro de emissão da lâmpada de luz negra.

A Fig. 16 mostra o espectro da lâmpada de luz negra (Luz negra 28W, SCT) em comparação com o LED utilizado como fonte de excitação. A luz negra apresenta uma banda larga de emissão na região de 325 a 410 nm, com picos centrados em 365 e 405 nm. O comprimento de onda do LED utilizado nas medidas

de fluorescência foi escolhido baseado no comprimento de onda de maior emissão da luz negra, ou seja, em 365 nm.

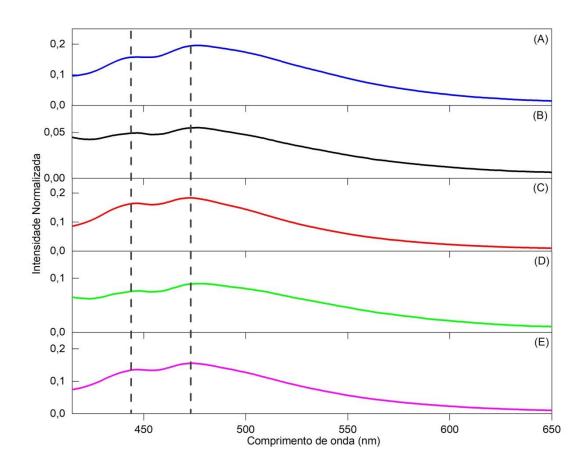


**Figura 16:** Espectro de emissão do LED utilizado como fonte de excitação em comparação com a lâmpada de luz negra.

A Fig. 17 mostra os espectros de emissão das resinas composta de dentina (G1), esmalte (G2) e de associações de esmalte e dentina (G2+G1) após um dia de fotoativação em diferentes espessuras, excitadas utilizando o LED de 365 nm conforme descrito no capítulo 3, seção 4, de materiais e métodos. Embora tenha sido tomado cuidado no posicionamento das amostras, pequenas variações de posição podem resultar na variação de intensidade, por este motivo as análises foram realizadas com 4 amostras em dias diferentes e a tendência de comportamento se manteve para todas elas. Pela repetibilidade, pode ser considerado que existe diferença de intensidade de emissão em função da espessura.

O espectro de emissão da resina composta é determinado pelos fluoróforos presentes em seus materiais constituintes. As resinas compostas são uma mistura de diferentes componentes: monômeros, matriz inorgânica, fotoiniciador e pigmentos. Quando excitados no UV, em 405 nm, o BisGMA e o TEGDMA são os principais monômeros constituintes da resina composta, os quais apresentam picos de emissão em 560 nm. Já o fotoiniciador canforoquinona apresenta pico de emissão em 517 nm. Os pigmentos contêm fluoróforos responsáveis por emitir

fluorescência como o dente, que apresentam picos de emissão centrados em torno de 441 e 469 nm [62]. Sendo assim, os picos de emissão presentes na Fig. 17, centrados em 445 e 472 nm, foram atribuídos à presença dos pigmentos nas resinas compostas avaliadas. Os resultados mostram que ambas as bandas apresentaram o mesmo comportamento decrescente de intensidade em função da espessura. Vale ressaltar que as amostras de resina composta de esmalte foram confeccionadas com 2,0 mm de espessura e lixadas para a obtenção de espessuras menores, de 0,2 em 0,2 mm, até atingir a espessura mínima de 0,2 mm. A face lixada foi a oposta a face irradiada pelo fotoativador.



**Figura 17:** Espectros de emissão das resinas compostas em diferentes espessuras após um dia de imersão em água: (A) Resina composta de dentina com 1,5 mm de espessura; (B) Resina composta de esmalte com 0,2 mm de espessura; (C) Resina composta de esmalte com 2,0 mm de espessura; (D) Resina composta de esmalte com 0,2 mm de espessura associada a resina composta de dentina com 1,5 mm de espessura associada a resina composta de dentina com 1,5 mm de espessura.

Para avaliar a tendência do comportamento da fluorescência foi analisada a intensidade do pico centrado no comprimento de onda de 472 nm em função da espessura, como mostrado na Fig. 18, pois está banda está associada a absorção do fotoiniciador canforoquinona.

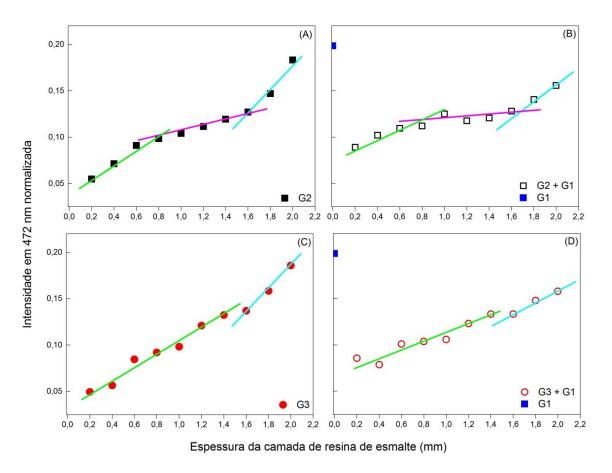


Figura 18: Comportamento da intensidade de fluorescência, no comprimento de onda de 472 nm, em função da espessura da camada de resina composta de esmalte após um dia da fotoativação. (A) Resina composta de esmalte armazenada em água (G2); (B) Associação de resina composta de esmalte + dentina armazenados em água (G2 + G1); (C) Resina composta de esmalte armazenado em ácido cítrico a 1% (G3) e (D) Associação de resina composta de esmalte + dentina armazenados em ácido cítrico a 1% (G3 + G1). G1 é a resina composta de dentina armazenada em água com espessura fixa de 1,5 mm.

A Fig. 18 mostra o comportamento da banda de emissão em 472 nm após um dia de fotoativação. Pode-se notar nas Fig. 18 (A) e (B), as quais descrevem o comportamento das amostras armazenadas em água, três regiões distintas destacadas pelas guias visuais de 0,2 a 0,8 mm, de 0,8 a 1,6 mm e de 1,8 a 2,0 mm. Para materiais homogêneos, a intensidade de fluorescência deveria aumentar linearmente com a espessura, quanto mais material absorvedor maior a emissão destes. Deste modo, podemos inferir que os grupos G2 e G2 + G1 da Fig. 18 não

são homogêneos ao longo da sua espessura, o que já era esperado mediante a análise dos resultados obtidos na absorção óptica.

Para os grupos G3 e G3+G1 (Fig. 18(C) e (D)) que estão armazenados em ácido observa-se que na região entre 0,8 e 1,6 mm, na qual houve uma menor variação da fluorescência para os grupos armazenados em água, há ausência deste comportamento, corroborando com resultados anteriores nos quais há degradação das cadeias poliméricas devido à presença de solvente com baixo pH.

Para melhor entender este comportamento é oportuno retomar uma breve análise com relação ao coeficiente de absorção óptica (β) em 365 nm (excitação para a fluorescência) e 472 nm (emissão dos pigmentos), conforme mostra a Fig. 19. Nota-se que o comportamento dos coeficientes é aproximadamente o inverso um do outro. Em 365 nm podemos associar a absorção da cadeia polimérica formada devido à conversão monomérica e em 472 nm a absorção da canforoquinona ativa. Quanto maior a quantidade de canforoquinona ativa, menor a quantidade de cadeias poliméricas, o que é observado para menores espessuras, mais próximas à face irradiada pelo fotoativador. Conforme as camadas de resina de esmalte tornam-se mais espessas a absorção das cadeias poliméricas diminui, já que a quantidade de canforoquinona ativas aumenta. Sendo assim, as cadeias poliméricas formadas também estão absorvendo o comprimento de onda em 365 nm; se fosse somente contribuição dos pigmentos haveria um aumento da absorção, já que quanto mais resina maior a quantidade de pigmentos.

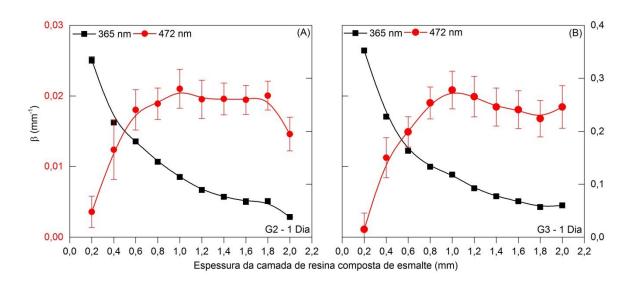


Figura 19: Coeficiente de absorção óptica (β) em 365 e 475 nm das amostras de resina composta de esmalte, após um dia de fotoativação, em função da espessura da camada de esmalte.

Correlacionando com o resultado obtido para a fluorescência (Fig. 18 (A) e (B)) na região entre 0,2 e 0,8 mm, temos uma maior variação da sua intensidade, sendo resultado da absorção do comprimento de onda em 365 nm pelos pigmentos e a emissão de fluorescência em 472 nm. Após 0,8 mm há uma atenuação na variação da intensidade, uma vez que há menor grau de conversão monomérica e consequentemente, mais canforoquinona ativa a qual absorve a emissão dos pigmentos em 472 nm, diminuindo a intensidade da fluorescência detectada pelo sensor, além da absorção de 365 nm pelas cadeias poliméricas formadas, diminuindo ainda a absorção desta energia pelos pigmentos. Já para espessuras acima de 1,6 mm há um novo aumento da fluorescência, o que pode ser resultado de interações químicas entre a face não irradiada pelo fotoativador com os meios ou devido ao tempo de armazenagem uma vez que nem todos os componentes ou reações entre eles são de nosso conhecimento.

Quando analisada a associação de resina composta de esmalte e dentina (Fig. 18(C) e (D)) nota-se uma inversão das intensidades ao longo da espessura ao comparar com as resinas compostas de esmalte isoladas. Este comportamento pode ser atribuído a maior camada de resina composta de esmalte, menos fluorescente. Para menores camadas de resina composta de esmalte, a resina composta de dentina contribui mais para a associação, aumentando a intensidade de fluorescência.

Como já mencionado anteriormente, ao incidir uma fonte de luz sobre um material, parte da intensidade pode ser refletida, espalhada, absorvida e transmitida. A absorção de luz por um material homogêneo de espessura finita pode ser descrita pela lei de Beer-Lambert. Assim, considerando um fluxo de fótons de intensidade Io incidindo perpendicularmente sobre a superfície frontal de uma amostra de espessura L e escolhendo uma camada infinitesimal de espessura dx, a intensidade de luz transmitida pela amostra será dada por:

$$I(x) = I_0 e^{-\beta x} \tag{1}$$

sendo  $\beta$  o coeficiente de absorção do material no comprimento de onda de excitação e  $I_0$  a intensidade do feixe de excitação.

A intensidade de luz absorvida no elemento dx é dada por:  $dI_{abs} = \left[\frac{-dl(x)}{dx}\right] dx, \ o \ que \ resulta \ em:$ 

$$I(x) = I_0 e^{-\beta x} \beta dx \tag{2}$$

Logo, pode se obter a emissão de um elemento infinitesimal ( $\delta I_{em}$ ) do material há uma distância  $x_1$  da origem (face irradiada pelo fotopolimerizador):

$$\delta I_{em}(x_1) = dI_{abs}(x_1)\Phi = I_0 \Phi e^{-\beta x} \beta dx_1$$
(3)

sendo Φ a eficiência de emissão do material.

Para obter a intensidade de luz emitida na mesma face da incidência de excitação ( $I_s$ ), podemos considerar que a luz emitida pelo elemento infinitesimal em  $x_1$  será atenuada ao longo da amostra, então haverá um coeficiente de absorção óptica para o comprimento de onda de emissão que chamaremos de  $\beta$ ', e uma intensidade de luz emitida por um elemento infinitesimal  $\delta I_s$ . Desta forma, a intensidade emitida pelo material  $I_s$  é dada por:

$$I_{s} = \frac{I_{0}\Phi\beta}{(\beta+\beta')} (1 - e^{-(\beta+\beta')L})$$
(4)

Podemos verificar se a intensidade  $I_s$  proposta neste trabalho reproduz os dados experimentais obtidos para as resinas compostas de esmalte dos grupos experimentais G2 e G3 em função da espessura. Entretanto, os coeficientes  $\beta$  e  $\beta$ ' na Eq. 4 serão adotados para cada espessura a partir dos dados experimentais obtidos por meio da absorção óptica. Esta dependência foi associada a reação de polimerização, principalmente na atuação da canforoquinona como fotoiniciadora. Sendo assim, consideramos os valores de  $\beta$  e  $\beta$ ' como valores efetivos para cada espessura obtida, uma vez que a metodologia adotada neste trabalho foi o desgaste das amostras e não uma leitura ponto a ponto, tal como realizada para obtenção do grau de conversão por espectroscopia Raman. Estes valores efetivos atuaram na Eq. 4 como valores médios em cada espessura medida na absorção das resinas. Cabe ressaltar que a equação proposta para simular o comportamento da intensidade de fluorescência das resinas compostas incluí aproximações com relação às propriedades ópticas, tais como a reflexão e espalhamento no interior na

amostra e no acoplamento entre as resinas associadas, sendo, portanto, um modelo aproximado para avaliar qual parâmetro óptico é dominante sobre o comportamento da fluorescência em função da espessura.

Substituindo os valores de  $\beta$  e  $\beta'$ , nos comprimentos de onda de 365 e 472 nm, respectivamente, obtidos experimentalmente (Fig. 10), na Eq. (4) é possível simular o comportamento da fluorescência para as amostras de resina composta de esmalte em função da espessura, como mostrado na Fig. 20. Nota-se que a equação proposta está em bom acordo com os dados experimentais, mostrando que os coeficientes de absorção efetivos para os comprimentos de onda de excitação e emissão são dominantes sobre o comportamento da fluorescência para as resinas estudadas.

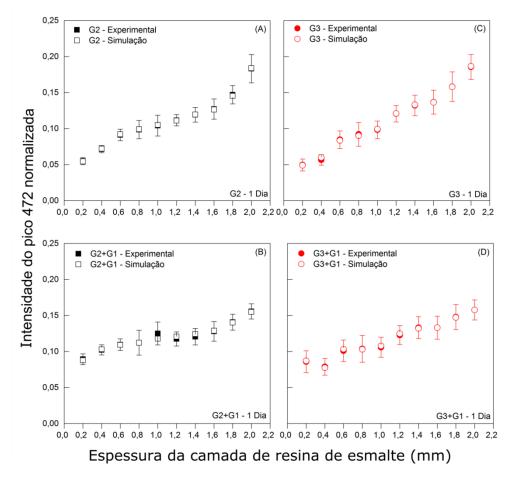


Figura 20: Comportamento da intensidade de emissão das amostras em função da espessura da camada de resina de esmalte após um dia de envelhecimento. (A) Resina composta de esmalte imersa em água (G2); (B) Associação de resina composta de esmalte imersa em água e dentina (G2+G1); (C) Resina composta de esmalte imersa em ácido cítrico a 1% (G3) e (D) Associação de resina composta de esmalte imersa em ácido cítrico a 1% e dentina (G3+G1). A Tabela 3 apresenta os parâmetros utilizados e obtidos para a simulação.

Tabela 3: Parâmetros utilizados para a simulação da emissão das resinas compostas em função da

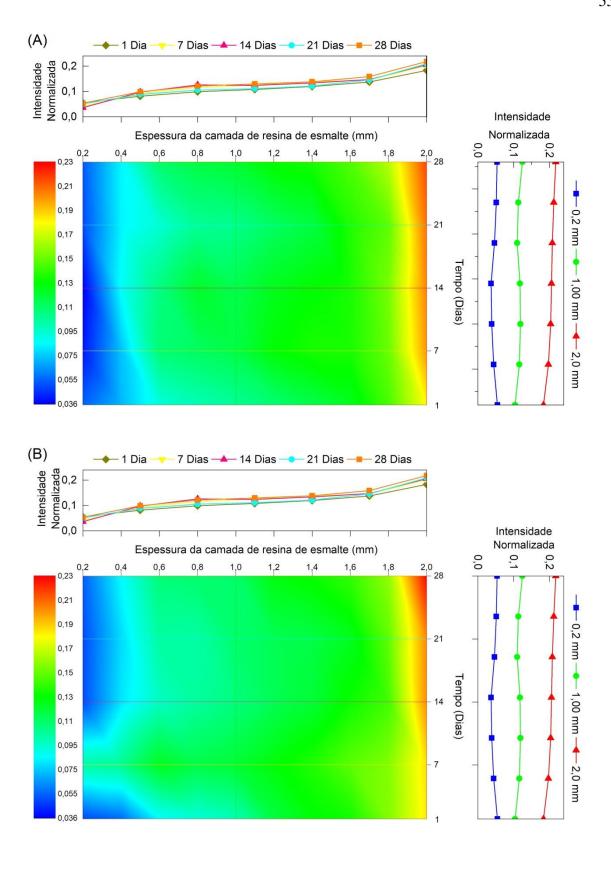
espessura.					
Grupo experimental	L (mm)	β(mm <sup>-1</sup> )	$\beta'(\text{mm}^{-1})$	Ф	$I_0$
G2	2,0	0,038	0,01451	0,85	
	1,8	0,06811	0,02586	0,43	
	1,6	0,06725	0,01927	0,42	
	1,4	0,07605	0,01938	0,4	
	1,2	0,08899	0,01931	0,37	2
	1,0	0,11344	0,02075	0,33	3
	0,8	0,14199	0,01865	0,31	
	0,6	0,18086	0,01781	0,3	
	0,4	0,21669	0,01226	0,29	
	0,2	0,3344	0,00364	0,28	
G3	2,0	0,05999	0,01845	0,56	3
	1,8	0,05676	0,01679	0,55	
	1,6	0,06771	0,01806	0,45	
	1,4	0,07696	0,01844	0,44	
	1,2	0,09219	0,0199	0,39	
	1,0	0,1181	0,02084	0,3	
	0,8	0,13294	0,01902	0,3	
	0,6	0,16275	0,01491	0,3	
	0,4	0,2275	0,01125	0,23	
	0,2	0,35219	0,00111	0,24	
G2+G1	2,0	0,02066	0,00916	0,56	6,9
	1,8	0,01963	0,0089	0,59	
	1,6	0,0319	0,01521	0,38	
	1,4	0,03166	0,01401	0,42	
	1,2	0,03417	0,01531	0,44	
	1,0	0,03819	0,01729	0,46	
	0,8	0,04166	0,0174	0,5	
	0,6	0,05081	0,02078	0,53	
	0,4	0,05419	0,02269	0,7	
	0,2	0,06473	0,02854	0,99	
G3+G1	2	0,0333	0,01472	0,36	6,9
	_ 1,8	0,03253	0,0148	0,38	
	1,6	0,03297	0,01397	0,38	
	1,4	0,03543	0,01572	0,4	
	1,2	0,04228	0,01857	0,37	
	1,0	0,04609	0,01921	0,35	
	0,8	0,05501	0,02291	0,35	
	0,6	0,05811	0,024	0,33	
	0,0	0,05818	0,024	0,44	
	0,4	0,06423	0,02606	0,49	

Outro fato importante é com relação ao parâmetro  $\Phi$ , que de acordo com a equação proposta para a intensidade emitida também depende da espessura, pois

assume valores diferentes para cada uma delas. Sendo assim, também consideramos um  $\Phi$  efetivo para o material em cada espessura medida. Os pigmentos de resinas compostas deveriam atuar somente como fluóroforos sem interagir com os demais componentes. Desta maneira, o comportamento do parâmetro  $\Phi$  em função da espessura deveria ser linear; entretanto, o modelo proposto para a intensidade de fluorescência não apresenta sensibilidade ao parâmetro  $\Phi$ , consequentemente há uma grande incerteza sobre seu valor.

A emissão das resinas compostas em função da espessura também foi analisada em função tempo e meio de armazenamento, como mostra a Fig. 21. Os resultados mostram que as resinas, independente do meio de imersão, apresentam aumento de emissão em função da espessura, sendo maiores para os pontos mais próximos a face não irradiada pelo fotoativador, e analisando em função do tempo praticamente se mantém constante, corroborando com o coeficiente de absorção ótica (β) que praticamente não mostrou alterações em função do tempo. Em relação ao meio de armazenamento, o grupo experimental que ficou imerso em água se mantém mais uniforme, quando comparado ao grupo imerso em ácido. Este fato pode estar relacionado à degradação das cadeias poliméricas observado no comportamento da Fig.18.

Tendo em vista as propriedades ópticas avaliadas: coeficiente de absorção óptica (β) e fluorescência e a análise do grau de conversão por espectroscopia Raman, todas as metodologias avaliadas mostraram que nas condições desenvolvidas neste estudo, as maiores variações para o sistema de associação de resinas compostas com variação da camada de resina de esmalte sobre uma camada fixa de resina de dentina, encontrou-se no intervalo de 0,2 a aproximadamente 0,8 mm. Exceto para fluorescência que apresentou variação considerável também para espessuras próximas a 2,0 mm. Estes resultados são de grande valia para práticas restauradoras em clínicas, pois indicam que camadas entre 0,8 a 1,6 mm não contribuem significativamente para a fluorescência sob incidência de comprimento de onda na região do ultravioleta, considerando que esta propriedade óptica é almejada para a restauração seja esteticamente satisfatória.



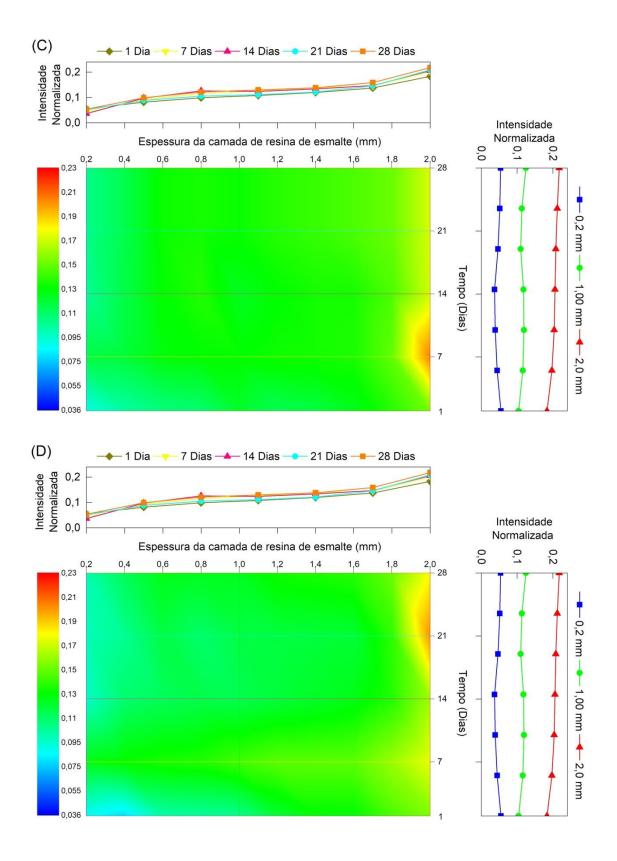


Figura 21: Mapas de contorno da intensidade de emissão em função da espessura da camada de resina composta de esmalte e do tempo de armazenamento para os grupos experimentais: (A) Resina composta de esmalte imersa em água (G2); (B) Resina composta de esmalte imersa em ácido cítrico a 1% (G3); (C) Associação de resina composta de esmalte imersa em água e dentina (G2+G1) e (D) Associação de resina composta de esmalte imersa em ácido cítrico a 1% e dentina (G3+G1).

Além disso, de modo geral, os resultados mostraram a relação que existe entre propriedades, geralmente estudadas isoladamente, como a cinética de polimerização do material em função da espessura com o grau de conversão das cadeias carbônicas, a dependência com a absorção óptica e a influência na fluorescência. Foi possível avaliar o processo de polimerização em função da espessura correlacionando a presença de monômeros não convertidos em cadeias carbônicas com o fotoiniciador ativo presente por meio de absorção óptica. Os resultados do grau de conversão apresentaram valores decrescentes com a espessura, indicando menor conversão dos monômeros, além da influência que o meio de imersão pode causar na formação das cadeias poliméricas. A fluorescência dos pigmentos das resinas compostas apresentou um decaimento com a diminuição da espessura, relacionada a diminuição da conversão polimérica em virtude da presença do fotoiniciador ativo ao longo da resina composta.

### 5. CONCLUSÃO

Com os resultados obtidos neste trabalho foi possível avaliar a influência da espessura de resinas compostas submetidas a diferentes condições de armazenamento. Os resultados mostraram a relação que existe entre a polimerização do material em função da espessura com grau de conversão das cadeias carbônicas, a dependência do coeficiente de absorção óptica (β) e a influência nas propriedades de fluorescência do material.

O coeficiente de absorção óptica (β) permitiu analisar a presença dos monômeros ainda não convertidos em cadeias poliméricas, bem como, o fotoiniciador canforoquinona ainda ativo em função da espessura. Os resultados mostraram que nas espessuras mais próximas a face irradiada pelo fotoativador, existe uma menor quantidade de canforoquinona ativa e de monômeros.

Os resultados do grau de conversão corroboram com os resultados do coeficiente de absorção óptica (β) mostrando melhor conversão de monômeros em polímeros para as espessuras mais próximas à face fotoativada, e, em relação ao meio de armazenamento, mostrou que o ácido pode causar degradação da cadeia polimérica, influenciando no processo de polimerização.

Já as análises de emissão mostraram o comportamento decrescente da emissão em função da espessura, mostrando que a polimerização influência na emissão. Já em função do tempo e meio de armazenamento com resultados corroboram com o coeficiente de absorção óptica (β), mostrando que esses fatores influenciam majoritariamente na formação da cadeia polimérica, como mostrado no grau de conversão, do que nas propriedades de absorção e emissão das amostras.

Por fim, foi possível estimar um intervalo de espessuras, entre 0,2 a aproximadamente 0,8 mm, no qual as resinas compostas de esmalte variam mais os parâmetros estudados neste trabalho, podendo ser uma informação útil para a odontologia restauradora, pois este seria o intervalo que se poderia obter maiores variações das restaurações e assim podendo atingir melhores resultados, principalmente com relação a fluorescência das resinas sob condições de iluminação de luz ultravioleta.

#### **6. PERSPECTIVAS**

A experiência adquirida durante o desenvolvimento deste trabalho perante as dificuldades encontradas nos permite avaliar a necessidade de melhores metodologias a serem adotadas. Para análises mais precisas seria necessário técnicas que permitissem medidas mais pontuais em função da espessura.

Para complementar este estudo seria importante correlacionar os resultados em função da espessura, tempo e meio de armazenamento com técnicas de análise térmica e de dureza.

Outro passo importante seria estudar a associação de resina composta de esmalte com materiais que não apresentem fluorescência, além de variar também a espessura dessas camadas.

# **APÊNDICE A**

## A.1 Trabalhos publicados durante o desenvolvimento da tese

- **1.** Ames, F. Q.; Bracht, L.; Sato, F.; **de Castro-Hoshino, L. V.**; da Rocha, B. A.; de Oliveira, A.; de Lima, E. P.; Cuman, R. K. N.; Baesso, M. L.; Bersani-Amado, C. A. Fish oil preparation inhibits leukocyte recruitment and bands that characterize inflamed tissue in a model of phenol-induced skin inflammation: percutaneous penetration of a topically applied preparation demonstrated by photoacoustic spectroscopy. Natural Product Research, v. 32, 2019.
- **2.** de Freitas, C. F.; Calori, I. R.; da Silva, A. C. P.; **de Castro, L. V.**; Sato, F.; Pellosi, D. S.; Tessaro, A. L.; Wilker, C.; Hioka, N. PEG-coated vesicles from Pluronic/lipid mixtures for the carrying of photoactive erythrosine derivatives. Colloids and Surfaces B-Biointerfaces, v. 175, 2019.
- **3.** Campanholi, K. da S. S.; Braga, G.; da Silva, J. B.; da Rocha, N. L.; de Francisco, L. M. B.; de Oliveira; E. L.; Bruschi; M. L.; **Hoshino; L. V. de Castro**; Sato, F.; Noboru, H.; Caetano, W. Biomedical platform development of chlorophyll-based extract for topic photodynamic therapy: Mechanical and spectroscopic properties. LANGMUIR, v.34, 2018.
- **4.** Vilsinski, B. H.; Witt, M. A.; Barbosa, P. M.; Montanha, M. C.; Nunes, C. S.; Bellettini, I. C.; **de Castro, L. V.**; Sato F.; Baesso, M. L.; Muniz, E. C.; Caetano, W. Formulation of chloroaluminum phthalocyanine incorporated into PS-b-PAA diblock copolymer nanomicelles. Journal of Molecular Liquids, v. 271, 2018.
- **5.** Veiga, F. F.; **de Castro-Hoshino, L. V.**; Sato F.; Bombassaro, A.; Vicente, V. A.; Mendes, V.; Baesso, M. L.; Negri, M.; Svidzinski, T. I. E. Fusarium oxysporum is an onychomycosis etiopathogenic agent. Future Microbiology, v.13, 2018.
- **6.** Veiga, F. F.; Gadelha, M. C.; da Silva, M. R. T.; Costa, M. I.; Kischkel, B.; de Castro-Hoshino, L. V.; Sato F.; Baesso, M. L.; Voidaleski, M. F.; Vasconcellos-

- Pontello, V.; Vicente, V. A.; Bruschi; M. L.; Negri, M.; Svidzinski, T. I. E. Propolis extract for onychomycosis topical treatment: From bench to clinic. Frontiers in Microbiology, v.9, 2018.
- **7.** Occhi-Alexandre, I. G. P.; Baesso, M. L.; Sato F.; **de Castro-Hoshino, L. V.**; Rosalen, P. L.; Terada, R. S. S.; Medina, A. N.; Fujimaki, M. Evaluation of photosensitizer penetration into sound and decayed dentin: A photoacoustic spectroscopy study. Photodiagnosis and Photodynamic Therapy, v.21, 2017.
- **8.** Ames, F. Q.; Sato, F.; **de Castro, L. V.**; de Arruda, L. M.; da Rocha, B. A.; Cuman, R. K. N.; Baesso, M. L.; Bersani-Amado, C. A. Evidence of anti-inflammatory effect and percutaneous penetration of a topically applied fish oil preparation: A photoacoustic spectroscopy study. Journal of Biomedical Optics, v. 22, 2017
- **9.**Borgui-Pangoni, F. B.; Junqueira, M. V.; de Souza, S. B. F.; Silva, L. L.; Rabello, B. R.; **de Castro, L. V.**; Baesso, M. L.; Diniz, A.; CAETANO, W., Bruschi; M. L. Preparation and characterization of bioadhesive system containing hypericin for local photodynamic therapy. Photodiagnosis and Photodynamic Therapy, v.19, 2017.

# **REFERÊNCIAS**

- 1. GAIÃO, U. **Efeito de diferentes meios de imersão na emissão fluorescente de resinas compostas**. Tese, Doutorado em Dentística Restauradora, Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Odontologia de Araraquara, Araraquara, 2010.
- 2. ANTONOV, M. et al. Changes of color and fluorescence of resin composites immersed in beer. **Journal of Esthetic and Restorative Dentistry**, v. 28, n. 5, p. 330-338, 2016.
- 3. SALA, O. Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho. 2. ed. São Paulo: UNESP, 2008.
- 4. PIANELLI, C. et al. The micro-Raman spectroscopy, a useful tool to determine the degree of conversion of light-activated composite resins. **Journal of Biomedical Materials Research Banner**, v. 48, n. 5, p. 675-681, 1999.
- 5. LELOUP, G. et al. Raman scattering determination of the depth of cure of light-activated composites: influence of different clinically relevant parameters. **Journal of Oral Rehabilitation**, v. 29, n. 6, p. 510-515, 2002.
- 6. SOARES, L. E. S.; MARTIN, A. A.; PINHEIRO, A. L. B. Degree of conversion of composite resin: a Raman study. **Journal of Clinical Laser Medicine & Surgery**, v. 21, n. 6, p. 357-362, 2003.
- 7. PAR, M. et al. Raman spectroscopic assessment of degree of conversion of Bulk-Fill resin composites changes at 24 hours post cure. **Operative Dentistry**, v. 40, n. 3, p. E92-E101, 2015.
- 8. BOING, T. F. et al. Avaliação do grau de conversão de uma resina composta utilizando diferentes tratamentos de superfície previamente à fotopolimerização final. **Revista Dentística on line–ano,** v. 10, n. 22, p. 9-14, 2011.
- 9. VOLPATO, C. A. M.; PEREIRA, M. R. C.; SILVA, F. S. L. Fluorescence of natural teeth and restorative materials, methods for analysis and quantification: A literature review. **Journal of Esthetic and Restorative Dentistry**, v. 30, n. 5, p. 397-407, 2018.
- 10. LEE, Y. K.; LU, H.; POWERS, J. M. Fluorescence of layered resin composites. **Journal of Esthetic and Restorative Dentistry**, v. 17, n. 2, p. 93-100, 2005.
- 11. PARK, M. Y.; LEE, Y. K.; LIM, B. S. Influence of fluorescent whitening agent on the fluorescent emission of resin composites. **Dental Materials**, v. 23, n. 6, p. 731-735, 2007.
- 12. VILLARROEL, M.; HIRATA, R.; SOUSA, A. M. Avaliação comparativa da translucidez do esmalte dentário e de resinas compostas para esmalte. **Revista de Dental Press Estética**, v. 2, n. 3, p. 22-34, 2005.

- 13. AMEER, Z. M. A.; MUALLA, S. K. *In Vitro* Evaluation of fluorescence stability of different composites and dental tissues before and after accelerated aging. **Journal of Medical and Dental Science Research**, v. 3, p. 1-6, 2015.
- 14. TAVARES, C. M. et al. Effect of thickness on fluorescence of resin composites and dental substrates. **Brazilian Dental Science**, v. 19, n. 3, p. 53-58, 2016.
- 15. SILVA, T. M. et al. Staining beverages and cigarette smoke on composite resin and human tooth fluorescence by direct spectrometry. **The Journal of Contemporary Dental Practice**, v. 18, n. 5, p. 352-357, 2017.
- 16. DANTAS, D. C. B. et al. Effects of artificial accelerated aging on the optical properties of resin composites. **Bioscience Journal**, v. 34, n. 2, 2018.
- 17. MARTÍNEZ-TORRES, P.; MANDELIS, A.; ALVARADO-GIL, J. J. Optical and thermal depth profile reconstructions of inhomogeneous photopolymerization in dental resins using photothermal waves. **Journal of Applied Physics**, v. 108, n. 5, p. 054902, 2010.
- 18. ANUSAVICE, K. J.; SHEN, C.; RAWLS, H. R. **Phillips materials dentários**. 12. ed. Brasil: Elsevier, 2013.
- 19. CHEN, M. H. Update on Dental Nanocomposites. **Journal of Dental Research**, v. 89, n. 6, p. 549-560, 2010.
- 20. BAYNE, S. C. et al. The Evolution of dental materials over the past century: silver and gold to tooth color and beyond. **Journal of Dental Research**, v. 98, n. 3, p. 257-265, 2019.
- 21. PEUTZFELDT, A. Resin composites in dentistry: the monomer systems. **European Journal of Oral Sciences**, v. 105, n. 2, p. 97-116, 1997.
- 22. FERRACANE, J. L. Resin composite State of the art. **Dental materials**, v. 27, n. 1, p. 29-38, 2011.
- 23. LUTZ, F.; PHILLIPS, R. W. A classification and evaluation of composite resin systems. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 50, n. 4, p. 480-488, 1983.
- 24. BARATIERI, L. N. et al. **Odontologia restauradora:** fundamentos e técnicas. São Paulo: Santos, v. 1, 2011.
- 25. BERNARDI, M. I. B. et al. Thermal analysis and structural investigation of different dental composite resins. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 94, n. 3, p. 791-796, 2008.
- 26. HERVÁS-GARCÍA, A. et al. Composite resins. A review of the materials and clinical indications. **Medicina Oral Patologia Oral y Cirugia Bucal**, v. 11, n. 2, p. E215-220, 2006.

- 27. FERRACANE, J. L. Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks. **Dental Materials**, v. 22, n. 3, p. 211-222, 2006.
- 28. ERDEMIR, U. et al. Surface hardness of different restorative materials after long-term immersion in sports and energy drinks. **Dental Materials Journal**, v. 31, n. 5, p. 729-736, 2012.
- 29. MELO, P. C. J. et al. Selecionando corretamente as resinas compostas. **International Journal of Dentistry**, v. 10, n. 2, p. 91-96, 2011.
- 30. COOK, W. D. Factors affecting the depth of cure of UV-polymerized composites. **Journal of Dental Research**, v. 59, n. 5, p. 800-808, 1980.
- 31. SCHNEIDER, L. F. et al. Curing efficiency of dental resin composites formulated with camphorquinone or trimethylbenzoyl-diphenyl-phosphine oxide. **Dental Materials**, v. 28, n. 4, p. 392-397, 2012.
- 32. NEUMANN, M. G. et al. Molar extinction coefficients and the photon absorption efficiency of dental photoinitiators and light curing units. **Journal of Dentistry**, v. 33, n. 6, p. 525-532, 2005.
- 33. ALARCON, R. T. et al. Synthesis, thermal studies and conversion degree of dimethacrylate polymers using new non-toxic coinitiators. **Química Nova**, v. 40, n. 4, p. 363-370, 2017.
- 34. DALTOÉ, M. D. O. et al. Analysis of the microstructure and mechanical performance of composite resins after accelerated artificial aging. **Minerva Stomatol**, v. 62, p. 63-69, 2013.
- 35. REIS, A. C. et al. Microstructure and mechanical properties of composite resins subjected to accelerated artificial aging. **Brazilian Dental Journal**, v. 24, n. 6, p. 599-604, 2013.
- 36. MACHADO, B. S.; RODRIGUES, J. A.; ARRAIS, C. A. G. A importância da polimerização de resinas compostas grau de conversão. **Revista Saúde-UNG-Ser**, v. 6, n. 1 Esp, p. 07, 2013.
- 37. KNEZIEVICÂ, A. et al. Degree of conversion and temperature rise during polymerization of composite resin samples with blue diodes. **Journal of Oral Rehabilitation**, v. 28, n. 6, p. 586-591, 2001.
- 38. LEMPEL, E. et al. Quantification of Conversion Degree and Monomer Elution from Dental Composite Using HPLC and Micro-Raman Spectroscopy. **Chromatographia**, v. 77, n. 17-18, p. 1137-1144, 2014.
- 39. CAUGHMAN, W. F. et al. Correlation of cytotoxicity, filler loading and curing time of dental composites. **Biomaterials**, v. 12, n. 8, p. 737-740, 1991.

- 40. LEE, S. Y. et al. Radiometric and spectroradiometric comparison of power outputs of five visible light-curing units. **Journal of Dentistry**, v. 21, n. 6, p. 373-377, 1993.
- 41. STANSBURY, J. W. Curing dental resins and composites by photopolymerization. **Journal of Esthetic and Restorative Dentistry**, v. 12, n. 6, p. 300-308, 2000.
- 42. FERRACANE, J. L.; GREENER, E. H. Fourier transform infrared analysis of degree of polymerization in unfilled resins-methods comparison. **Journal of Dental Research**, v. 63, n. 8, p. 1093-1095, 1984.
- 43. RUEGGEBERG, F. A.; HASHINGER, D. T.; FAIRHURST, C. W. Calibration of FTIR conversion analysis of contemporary dental resin composites. **Dental Materials**, v. 6, n. 4, p. 241-249, 1990.
- 44. RUYTER, I. E.; OYSAED, H. Conversion in different depths of ultraviolet and visible light activated composite materials. **Acta Odontologica Scandinavica**, v. 40, n. 3, p. 179-192, 1982.
- 45. LEUNG, R. L.; KAHN, R. L.; FAN, P. L. Comparison of depth of polymerization evaluation methods for photo-activated composite. **Journal of Dental Research**, v. 63, p. 292-292, 1984.
- 46. DEWALD, J. P.; FERRACANE, J. L. A comparison of four modes of evaluating depth of cure of light-activated composites. **Journal of Dental Research**, v. 66, n. 3, p. 727-730, 1987.
- 47. HOWARD, B. et al. Relationships between conversion, temperature and optical properties during composite photopolymerization. **Acta Biomaterialia**, v. 6, n. 6, p. 2053-2059, 2010.
- 48. VANINI, L. Light and color in anterior composite restorations. **Practical Periodontics and Aesthetic Dentistry: PPAD**, v. 8, n. 7, p. 673-682, 1996.
- 49. YU, B.; LEE, Y. K. Differences in color, translucency and fluorescence between flowable and universal resin composites. **Journal of Dentistry**, v. 36, n. 10, p. 840-846, 2008.
- 50. CATELAN, A. et al. Fluorescence intensity of composite layering combined with surface sealant submitted to staining solutions. **Journal of Esthetic and Restorative Dentistry**, v. 27, p. S33-S40, 2015.
- 51. RUDD, K. D. et al. Some uses of fluorescence in prosthodontics. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 18, n. 6, p. 543-549, 1967.
- 52. THOMAS, S. S. et al. Investigation of in vitro dental erosion by optical techniques. **Lasers in Medical Science**, v. 23, n. 3, p. 319-329, 2008.

- 53. MONSÉNÉGO, G.; BURDAIRON, G.; CLERJAUD, B. Fluorescence of dental porcelain. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 69, n. 1, p. 106-113, 1993.
- 54. PANZERI, H.; FERNANDES, L. T.; MINELLI, C. J. Spectral fluorescence of direct anterior restorative materials. **Australian Dental Journal**, v. 22, n. 6, p. 458-461, 1977.
- 55. PEPELASCOV, D. E. **Avaliação da opalescência, refletância, transmitância e atenuação de resinas compostas em função do tempo**. Disertação, Mestrado em Odontologia Integrada, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2014.
- 56. GARRIDO, T. M. **Avaliação in vitro da fluorescência de resinas compostas após envelhecimento natural**. Disertação, Mestrado em Odontologia Integrada, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2015.
- 57. ABED, Y. A.; SABRY, H. A.; ALROBEIGY, N. A. Degree of conversion and surface hardness of bulk-fill composite versus incremental-fill composite. **Tanta Dental Journal**, v. 12, n. 2, p. 71-80, 2015.
- 58. DURNER, J. et al. Correlation of the degree of conversion with the amount of elutable substances in nano-hybrid dental composites. **Dental Materials**, v. 28, n. 11, p. 1146-1153, 2012.
- 59. MOHARAMZADEH, K. et al. HPLC analysis of components released from dental composites with different resin compositions using different extraction media. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 18, n. 1, p. 133-137, 2007.
- 60. VO-DINH, T. Biomedical photonics handbook. 1. ed. CRC Press, 2003.
- 61. LEE, Y. K. Influence of scattering/absorption characteristics on the color of resin composites. **Dental Materials**, v. 23, n. 1, p. 124-131, 2007.
- 62. JEONG, T. S. et al. Difference assessment of composite resins and sound tooth applicable in the resin-imbedded tooth for resin repair using fluorescence, microhardness, DIAGNOdent, and X-ray image. **Clinical Oral Investigations**, v. 23, n. 1, p. 293-301, 2019.
- 63. BARSZCZEWSKA-RYBAREK, I.; CHLADEK, G. Studies on the curing efficiency and mechanical properties of Bis-GMA and TEGDMA nanocomposites sontaining silver nanoparticles. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 19, n. 12, p. 3937, 2018.
- 64. TAIRA, M. et al. Analysis of photo-initiators in visible-light-cured dental composite resins. **Journal of Dental Research**, v. 67, n. 1, p. 24-28, 1988.
- 65. ALVIM, H. H. et al. Analysis of camphorquinone in composite resins as a function of shade. **Dental Materials**, v. 23, n. 10, p. 1245-1249, 2007.
- 66. ATKINS, P. W.; DE PAULA, J. F. **Físico-química**. 8. ed: Rio de janeiro: LTC, v. 1, 2008.