



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ODONTOLOGIA  
ÁREA DE DENTÍSTICA



MARIA CECÍLIA CALDAS GIORGI

AVALIAÇÃO DO GRAU DE CONVERSÃO E  
MICRODUREZA KNOOP DE COMPÓSITOS  
ODONTOLÓGICOS FOTOATIVADOS POR  
FONTES DE LUZ EMITIDA POR DIODOS

Tese apresentada à Faculdade de  
Odontologia de Piracicaba, da  
Universidade Estadual de Campinas,  
para obtenção do título de **Doutor** em  
Clínica Odontológica. Área de  
Dentística.

Orientador: Prof. Dr. Flávio H. B. Aguiar

PIRACICABA – SP

2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE PIRACICABA  
Bibliotecária: Marilene Girello – CRB-8ª. / 6159

G438a	<p>Giorgi, Maria Cecília Caldas. Avaliação do grau de conversão e microdureza Knoop de compósitos odontológicos fotoativados por fontes de luz emitida por diodos. / Maria Cecília Caldas Giorgi. -- Piracicaba, SP: [s.n.], 2010.</p> <p>Orientador: Flávio Henrique Baggio Aguiar. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Odontologia de Piracicaba.</p> <p>1. Propriedades de superfície. 2. Materiais dentários. 3. Análise espectral Raman. 4. Polímeros. I. Aguiar, Flávio Henrique Baggio. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Odontologia de Piracicaba. III. Título.</p> <p>(mg/fop)</p>
-------	---

Título em Inglês: Evaluation of the degree of conversion and Knoop hardness of composites light-cured by LED light curing units

Palavras-chave em Inglês (Keywords): 1. Surface properties. 2. Dental materials. 3. Spectrum analysis Raman. 4. Polymers

Área de Concentração: Dentística

Titulação: Doutor em Clínica Odontológica

Banca Examinadora: Flávio Henrique Baggio Aguiar, Vanessa Gallego Arias, Luis Eduardo Silva Soares, Luis Roberto Marcondes Martins, Luis Alexandre Maffei Sartini Paulillo

Data da Defesa: 05-02-2010

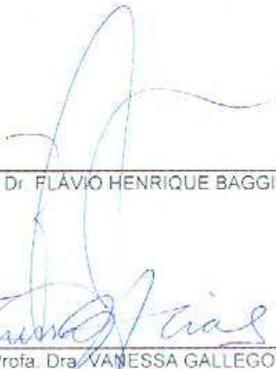
Programa de Pós-Graduação em Clínica Odontológica



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
Faculdade de Odontologia de Piracicaba



A Comissão Julgadora dos trabalhos de Defesa de Tese de Doutorado, em sessão pública realizada em 05 de Fevereiro de 2010, considerou a candidata MARIA CECÍLIA CALDAS GIORGI aprovada.



---

Prof. Dr. FLÁVIO HENRIQUE BAGGIO AGUIAR



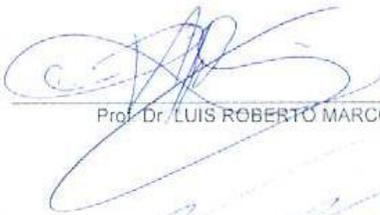
---

Profa. Dra. VANESSA GALLEGO ARIAS



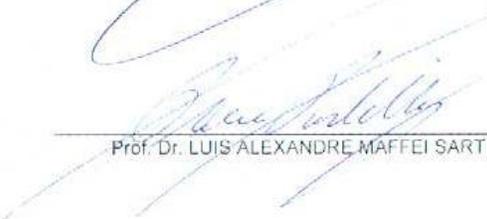
---

Prof. Dr. LUIS EDUARDO SILVA SOARES



---

Prof. Dr. LUIS ROBERTO MARCONDES MARTINS



---

Prof. Dr. LUIS ALEXANDRE MAFFEI SARTINI PAULILLO

# PRECE DE CÁRITAS

## DEUS, nosso Pai...

Que sois todo poder e bondade, dai força àquele que passa pela provação; dai luz àquele que procura a verdade, pondo no coração do homem a compaixão e a caridade.

Deus, dai ao viajor a estrela guia; ao aflito a consolação; ao doente o repouso. Pai, dai ao culpado o arrependimento, ao espírito a verdade, a criança o guia, ao órfão o pai.

Senhor, que a vossa bondade se estenda sobre tudo que Criastes. Piedade Senhor, para aqueles que não vos conhecem, esperança para aqueles que sofrem. Que a Vossa bondade permita aos espíritos consoladores derramarem por toda parte a paz, a esperança e a fé.

Deus, um raio, uma faísca do Vosso amor pode abrasar a terra. Deixa-nos beber nas fontes dessa bondade fecunda e infinita e todas as lágrimas secarão, todas as dores acalmar-se-ão. Um só coração, um só pensamento subirá até Vós como um grito de reconhecimento e amor.

Como Moisés sobre a montanha, nos Vós esperamos com os braços abertos, oh! Poder... oh! Bondade... oh! Beleza... oh! Perfeição, e queremos de alguma sorte alcançar a Vossa misericórdia.

**DEUS, DAI-NOS A FORÇA DE AJUDAR O PROGRESSO A FIM DE SUBIRMOS ATÉ VÓS.** Dai-nos a caridade pura; dai-nos a fé e a razão; dai-nos a simplicidade que fará de nossas almas, o espelho onde deve refletir a Vossa Santa e Misericordiosa imagem.

## DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho a todos os anjos presentes em  
minha vida, quer sejam deste mundo ou não...*

*Aos meus pais, Elza e Renato a quem TUDO devo e sem  
os quais NADA seria... Amo muito vocês...  
“Se a palavra convence, o exemplo arrasta!”*

*As minhas irmãs Márcia e Fernanda, meus amores  
incondicionais...*

*E minha sobrinha Ana Carolina... para quem  
“I’ll always have gum!!!”*

# AGRADECIMENTOS

A Universidade Estadual de Campinas, nas pessoas do Magnífico Reitor Prof. Dr. Fernando Ferreira Costa e vice-reitor Prof. Dr. Edgar Salvadori de Decca;

A Faculdade de Odontologia de Piracicaba, da Universidade Estadual de Campinas, nas pessoas do diretor Prof. Dr. Francisco Haiter Neto e do diretor associado Prof. Dr. Marcelo de Castro Meneghim;

Ao Prof. Dr. Jacks Jorge Jr, coordenador dos cursos de Pós-graduação, e à Profa. Dra. Renata Cunha Matheus Rodrigues Garcia, vice-coordenadora dos cursos de Pós-graduação e coordenadora do curso de Pós-graduação em Clínica Odontológica da FOP-UNICAMP;

Aos professores Drs. José Roberto Lovadino, Luiz Roberto M. Martins, Marcelo Giannini, Gisele Marchi Barion, por todos os ensinamentos ministrados.

Ao Prof. Dr. Luís Alexandre Maffei Sartini Paulillo, por toda dedicação em fazer de mim Mestre e Doutora.

Ao Prof. Dr. Flávio Henrique Baggio Aguiar, que além de me orientar, apoiar e incentivar dentro da Universidade, apóia, ampara e acima de tudo torce incondicionalmente por mim em todos os demais aspectos da minha vida.

Aos membros da Banca de Qualificação Profa. Dra. Regina Maria Puppim Rontani, Prof Dr Mário Alexandre Coelho Signhorette e Profa Dra Débora Alves N. L. Lima, pela contribuição no aprimoramento deste trabalho.

À Profa. Dra. Priscila Liporoni, do Departamento de Odontologia Restauradora da UNIVAP-SJC, pelo contato estabelecido com o Prof. Dr. Luís Eduardo Soares.

Ao Prof. Dr. Luís Eduardo Soares do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento (IPD) da Universidade do Vale do Paraíba, por toda dedicação e apoio durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento – IPD, da Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, pela disponibilidade das instalações durante a fase experimental desta pesquisa.

A todos os funcionários da Dentística e todos os colegas de pós-graduação pelo companheirismo e amizade... Em especial a minha querida amiga e companheira de muitas empreitadas passadas, presente e futuras, Maria Malerba Columbi Humel, que não poupou esforços em me apoiar e amparar nos momentos em que não conseguia seguir sozinha... Agradeço todos os momentos ao seu lado, SEMPRE muito especiais!

Ao amigo Willian Brandt, por toda sua gentileza, atenção e contribuição científica neste trabalho.

A minha amiga Fátima Fortuna Marrach Archangelo, a quem muito devo e em quem me inspiro, e Jairo Archangelo, pela amizade e acolhida em todos os momentos e em especial nos últimos três anos. O coração de vocês não tem tamanho, o amor e amizade não tem limites...

Ao Luiz Francisco Tolosa, que durante vinte anos de minha vida caminhou ao meu lado, acompanhou meus passos e ajudou a construir o momento que hoje desfruto.

Ao Prof. Dr. Raul Sartini Filho, por todos os ensinamentos a mim transmitidos e que mudaram a minha maneira de enxergar e principalmente viver a Odontologia.

*"Sedare dolorem opus divinum est!"*

"Aliviar a dor é obra divina!"

*Eurípides*

Este trabalho teve como objetivo avaliar e correlacionar o grau de conversão (GC) através da Espectroscopia FT-Raman (FT-R) e microdureza Knoop (KHN) de compósitos fotoativados por fontes LED de segunda e terceira geração, Rádi Cal (SDI) e Ultralume 5 (Ultradent), respectivamente. Utilizou-se os compósitos Filtek Z350 e Filtek Supreme XT (3M ESPE) e Esthet-X (Dentsply). Para KHN (n=10) as amostras foram confeccionadas em matriz metálica (5mm X 2mm) onde o compósito foi inserido em incremento único e fotoativado de acordo com os grupos experimentais. Realizou-se 10 indentações por superfície de topo (T) e fundo (F), com carga de 10g durante 10 s. Para FT-R (n=10), as amostras foram preparadas em matriz metálica (7mm X 2mm), do mesmo modo que KHN e as superfícies T e F foram analisadas. Os dados obtidos foram submetidos à ANOVA e comparados pelo teste de Tukey (5%). Para KHN, os compósitos apresentaram diferença estatística significativa entre si. Houve interação entre os fatores “fontes” e “superfície”, onde o aparelho Rádi Cal apresentou maior média de dureza no F, com diferença estatística significativa para as demais condições. Para FT-R, houve interação entre “fonte, resina e superfície”. Para o fator “compósito”, não houve diferença estatística significativa, exceto para Filtek Supreme XT (T e F) fotoativada pelo Rádi Cal, que apresentou os menores valores. Para o fator “fonte”, houve diferença significativa para Filtek Supreme XT superfície T, onde Ultralume 5 obteve o maior GC; e para Filtek Z350 superfície T, onde Rádi Cal obteve os melhores resultados. Para o fator “superfície”, as superfícies T apresentaram GC igual ao F, exceto Esthet X fotoativada pelo Rádi Cal e Filtek Z350 fotoativado pelo Ultralume 5, onde T foi superior. Pode-se concluir que o conhecimento das características do compósito e da fonte fotoativadora é importante para obter adequada polimerização. A correlação entre FT-R e KHN não foi observada na maioria das condições experimentais.

Palavras-chave: Aparelho Fotoativador, Dureza Knoop, Resina Composta, LED, Espectroscopia FT-Raman, Grau de Conversão

The purpose of this study was to evaluate and correlate the degree of conversion (DC) using Fourier-Transform Raman Spectroscopy (FT-R) and the Knoop Hardness (KHN) of composites cured by second and third generation light emitting diodes (LEDs) light curing units (LCU), Radium Cal (SDI Limited) and Ultralume 5 (Ultradent), respectively. Three composites - Filtek Supreme XT and Filtek Z350 (3M ESPE), and Esthet X (Dentsply) - were selected for this study. For KHN (n=10), the specimens were prepared in metallic mold (5mm X 2mm), in one increment, and lightcured according to the experimental groups. KHN was performed with 10g load for 10 seconds, with 10 indentations for top (T) and bottom (B) surfaces. For FT-R (n=10), the samples were prepared in metallic mold (7mm X 2mm) in the same manner for KHN and both T and B surfaces were analyzed. The data were submitted to ANOVA and Tukey test (5%). For KHN, the three composites differ in hardness and there was a double interaction “LCU *versus* surface” which Radium Cal showed the higher hardness in B surface, with statistical significant difference to the others. For FT-R, there was a “composite *versus* surface *versus* LCU” triple interaction. For “composite” factor, there was no significant difference between the groups, except for Filtek Supreme lightcured by Radium Cal either on T and B surfaces. For “LCU” factor there was a significant difference for Supreme XT T surface, where Ultralume 5 obtained higher DC. For Z350 T surface, significant difference in DC was also noticed where Radium Cal obtained better results. For “surface” factor, all groups presented T surface with higher DC than B surface, except Esthet X lightcured by Radium Cal and Filtek Z350 lightcured by Ultralume 5. The the knowledge of composites composition and the characteristics of LCUs are important to perform an effective polymerization. There was no correlation between direct and indirect methods in most of studied conditions.

**Key words:** Light curing units, Knoop hardness, Composite, LED, FT-Raman Spectroscopy, Degree of conversion

# SUMÁRIO

Introdução	1
Capítulo único	5
Conclusão	29
Referências	30
Apêndice 1 – materiais e métodos detalhado e ilustrado	31
Apêndice 2 – representação espectral das fontes de luz	45
Anexo 1 – relatórios estatísticos	46

# INTRODUÇÃO

Desde o desenvolvimento dos compósitos fotoativados na década de 70, os aparelhos fotoativadores tornaram-se um equipamento essencial na prática diária da Odontologia (JIMÉNEZ-PLANAS *et al* 2008; CEBALLOS *et al* 2009). Os mais utilizados empregam lâmpada halógena para emissão de luz visível, sendo esta lâmpada constituída por filamento de tungstênio envolto em gás halógeno contidos dentro de um bulbo de quartzo (BURGESS *et al* 2002). Através da incandescência do filamento de tungstênio ocorre a geração de calor e emissão de luz visível branca com larga faixa de comprimentos de onda (ALTHOFF & HARTUNG 2000).

A durabilidade da lâmpada halógena é relativamente longa quando esta é utilizada em modo contínuo, porém, o uso intermitente requerido para a fotoativação de resinas compostas acarreta na redução de sua vida útil, de modo que a duração média da lâmpada halógena situa-se entre 30-50 horas (RUEGGEBERG 1999). Em virtude dos repetidos ciclos de fotoativação, o bulbo, o refletor e o filtro degradam-se ao longo do tempo (RUEGGEBERG 1999; HAMMESFAHR, O'CONNOR & WANG 2002; BURGESS *et al.* 2002) e o aparelho passa a emitir luz com menor irradiância. A conseqüência clínica deste fato pode ser observada na diminuição das propriedades mecânicas dos compósitos (FERRACANE 1985; YEARN 1985; MILLS, JANDT & ASHWORTH 1999), no aumento da sorpção de água e solubilidade, e nas falhas prematuras das restaurações (BARGHI, BERRY & HATTON 1994), podendo causar reações adversas ao tecido pulpar (SPAGNUOLO, ANNUNZIATA & RENGO 2004; YAP *et al.* 2004).

Deste modo, tendo em vista as limitações dos aparelhos fotoativadores halógenos, diferentes tecnologias têm sido sugeridas para ativar compósitos

odontológicos, tais como laser argônio e plasma de arco de xenônio (HAMMESFAHR, O'CONNOR & WANG 2002). Outra proposta de fonte geradora de luz se tornou possível em 1995 quando LEDs (Light Emitting Diode) azuis de alta luminescência foram desenvolvidos (NAKAMURA *et al.* 1995). Os LEDs azuis utilizados em fotoativação consistem em materiais semicondutores a base de nitreto de gálio, apresentando em seu substrato uma região rica em elétrons e outra rica em lacunas receptoras de elétrons. Quando essas áreas são submetidas à corrente elétrica, ocorre movimentação dos elétrons da camada rica em elétrons para a camada rica em lacunas receptoras de elétrons e vice-versa. A colisão entre a lacuna e o elétron resulta na emissão de um fóton em espectro de luz estreito, com aproximadamente 470 nm (NAKAMURA *et al.* 1995, WHITTERS 1999). Estes aparelhos fotoativadores apresentam vantagens em relação aos halógenos, pois sofrem pouca ou nenhuma degradação e apresentam espectro de emissão na faixa de 450 a 490 nm e que é coincidente com o pico de absorção da canforoquinona (CQ), fotoiniciador comumente utilizado nos compósitos fotoativados. Além disso, o consumo de energia é pequeno possibilitando que estes aparelhos sejam fabricados sem fio, operando com bateria (MILLS, JANDT & ASHWORTH 1999).

A primeira geração de fotoativadores LED continha múltiplos LEDs e possuem baixa irradiância, não apresentando desempenho equivalente às fontes halógenas (PRICE, FELIX & ANDREOU 2006; RUEGGBERG, BLALOCK & CALLAN 2005). A segunda geração foi desenvolvida de modo a apresentar maior irradiância, porém mantendo o caráter estreito do espectro da luz emitida da primeira geração (PRICE, FELIX & ANDREOU 2005; RUEGGBERG, BLALOCK & CALLAN 2005), o que se tornou um fator limitante para a adequada polimerização de compósitos de coloração mais clara e que apresentam em sua composição outros fotoiniciadores além da canforoquinona, tais como 1-phenyl-1,2-propanodione (PPD) cujo pico de absorção é estreito e centrado em 400nm (HAMMESFAHR, O'CONNOR & WANG 2002), bisacylphosphine oxide (BAPO) com pico de absorção em 320nm, triacylphosphine oxides (TAPO) com pico de

absorção em 390nm (BURGESS *et al.* 2002), entre outros. Estes fotoiniciadores estão cada vez mais presentes nos compósitos em função da popularização do clareamento dental e da conseqüente necessidade de resinas compostas mais claras. Além disso, sabe-se que a canforoquinona apresenta caráter autolimitante, ou seja, maiores quantidades da mesma não refletem em melhora no grau de conversão obtido (BURGUESS *et al.* 1999). Porém, esta melhora muitas vezes é viável com a adição dos outros tipos de fotoiniciadores (BRANDT 2007). A terceira geração de fontes LED utiliza dois tipos distintos de diodos com a finalidade de obter um espectro mais amplo da luz emitida, contornando a questão da compatibilidade entre o espectro de luz emitida pela fonte de luz e o espectro de absorção dos fotoiniciadores presentes nos compósitos odontológicos.

Assim, este trabalho teve como objetivo avaliar de modo direto (Espectroscopia FT-Raman) e indireto (Microdureza Knoop) o grau de conversão de compósitos odontológicos microhíbrido e nanoparticulados, fotoativados por fontes de luz LED de segunda e terceira geração. Analisou-se, também, a correlação entre grau de conversão e microdureza Knoop.

Este trabalho é apresentado no formato alternativo de tese com as normas estabelecidas pela deliberação 002/06 da Comissão Central de Pós-Graduação da Universidade Estadual de Campinas. O artigo referente ao Capítulo Único será submetido ao periódico *Operative Dentistry*.

DOES AN ADDITIONAL UV LED (3<sup>RD</sup>-GENERATION LED LCU) IMPROVE THE DEGREE OF CONVERSION AND KNOOP HARDNESS OF LIGHT-SHADE COMPOSITE RESINS?

**Short title:** Hardness and degree of conversion of composite resin using 3<sup>rd</sup>-generation LED LCU.

**Clinical Relevance:** The use of light curing unit with additional UV LED (3<sup>rd</sup>-generation LED) may not reach the bottom of 2mm thick increment.

## ABSTRACT

The purpose of this study was to evaluate and correlate the degree of conversion (DC) using FT-Raman spectroscopy and the Knoop hardness (KHN) of composites cured by second and third-generation LED light curing-units (LCU), Radium Cal and Ultralume 5. Three composites (Filtek Supreme XT, Filtek Z350, and Esthet X) were selected for this study. KHN testing (n=10) was performed with 10 indentations for the top (T) and bottom (B) surfaces. For DC (n=10), both the T and B surfaces were analyzed. Data were submitted to ANOVA and Tukey test (5%). For KHN, the three composites differed in hardness. There was a “LCU *versus* surface” interaction, in which Radium Cal showed significantly greater hardness in the B surface. For DC, there was a “composite *versus* surface *versus* LCU” interaction. For the “composite”, there was no significant difference between the groups, except for Supreme - Radium Cal (T or B surfaces). For the “LCU” there was a significant difference for Supreme XT T surface, Ultralume 5 obtained a higher DC. For the Z350 T surface, a significant difference in the DC in which Radium Cal

obtained better results was also noticed. For the “surface”, all groups presented T surfaces with a higher DC than the B surfaces, the sole exceptions involved Esthet X-Radii Cal and Z350-Ultralume 5. Knowledge regarding composite composition and the characteristics of LCUs are important for effective polymerization. There was no correlation between the direct and indirect methods in most of the studied conditions.

**Key words:** Light-curing units, Knoop hardness, Composite, LED, F T-Raman Spectroscopy, Degree of conversion

### **Introduction:**

Since light-cured composite resins have become an integral part of modern dentistry, polymerization lamps have become a key instrument in dental practice<sup>1</sup>. Both the light source and the resin composite play an important role in ensuring adequate polymerization. If a light-activated composite does not receive sufficient total energy at the correct wavelength from the light-curing unit (LCU), several clinical consequences will be observed, these include a decrease in mechanical properties<sup>2,3,4</sup>; increase in water sorption and solubility<sup>5</sup>; reduced hardness; and potential pulpal damage<sup>6,7</sup>.

Until the development of light-emitting diode (LED) curing units, the commonly used LCUs for almost 40 years were the quartz-tungsten-halogen (QTH) LCUs<sup>8,9</sup>. The advantages of LED LCUs include the narrow spectral emission of gallium nitrite blue LEDs. This emission spectrum is centered at 470 nm and covers the absorption of camphorquinone (CQ), the most common photoinitiator used in dental composites. Thus, no filters are required in LED LCUs. Further, LED LCUs are less energy-consuming than QTH LCUs and have a lifetime of several thousands of hours without a significant intensity loss<sup>10</sup>.

The introduction of LEDs LCUs occurred in 2000 and these have been subjected to three main changes in technology over the years<sup>11</sup>. The first generation of LED LCUs usually contained multiple low power LEDs, however

these lights presented low irradiance and were unable to cure resin composites as well as QTH LCUs<sup>12,13</sup>. Second-generation LED LCUs used one high power LED to provide greater light output, but the spectral bandwidth remained narrower than that of QTH LCUs<sup>13</sup>. This narrow spectrum is a problem for lighter composites that uses photoinitiators other than CQ, (e.g, 1-phenyl-1,2-propanodione (PPD), bisacylphosphine oxide (BAPO), triacylphosphine oxides (TAPO)). For these composites, the absorption profile is shifted to the shorter wavelengths with maximum absorption centered at roughly 400nm<sup>14</sup>, 320nm, and 390nm<sup>15</sup> respectively. Third-generation LED LCUs use a combination of blue and ultraviolet LEDs to produce a broader spectral output, and these lights may polymerize a broader range of resins than the second-generation curing lights<sup>13</sup>.

The aim of this study was to directly and indirectly evaluate and correlate the degree of conversion by means of FT-Raman Spectroscopy and Knoop Hardness testing of composites light-cured with 2<sup>nd</sup> and 3<sup>rd</sup> generation LED LCUs. The null hypotheses were: (1) use of 2<sup>nd</sup> and 3<sup>rd</sup>-generation LED LCU does not affect the microhardness of composites; (2) use of 2<sup>nd</sup> and 3<sup>rd</sup>-generation LED LCUs does not affect the degree of conversion of composites; (3) the degree of conversion and microhardness are not correlated.

## **Materials and Methods**

Three commercial composites and two LED LCUs were selected for this study. Tables 1 and 2 provide the technical profile of these materials. At the beginning of the study, the spectral emission received by the composites was measured with a laboratory-grade USB 2000 spectroradiometer (Ocean Optics, Dunedin, FL, 34698, EUA) with a cosine corrector connected to a computer. The power density of each LCU was measured by an Ophir 10 A-V2-SH (Ophir Optronics, Har – Hotzvim, P.O.B. 45021, Jerusalem 91450, Israel) attached to a NOVA microprocessor (Ophir Optronics, Har – Hotzvim, P.O.B. 45021, Jerusalem 91450, Israel). All results are presented in Table 2.

### **Knoop Hardness Test:**

Sixty cylindrical specimens were prepared in stainless steel molds (5mm in internal diameter and 2 mm thick). A Mylar strip was positioned on the bottom of the mold. The cavity was randomly filled in one increment and covered with another Mylar strip in order to provide a flat surface. The strip was covered with a glass plate against the mold to extrude excess material. The sample was polymerized according to the six experimental groups (n=10). Polymerization was performed with the light tip positioned 3mm above the top surface of the sample in order to allow the light to reach the surface. For Radii Cal, a 25 seconds exposure time was used since it was not possible to exclude the 5 initial seconds in the exponential mode. Ultralume 5 required 20 seconds in the continuous mode. Subsequently, the hardness on the bottom and top of the specimen was tested using a Knoop hardness test (FM - Future Tech Corp., Japan) under a 10g load for 10s. Ten measurements were taken for each surface, at the approximate center of the specimen<sup>16</sup>. The values obtained in micrometers were converted to Knoop Hardness Numbers (KHNs). The hardness ratio was calculated according to the formula:

$$\text{Hardness Ratio} = \text{Hardness of bottom surface} / \text{hardness of top surface}$$

The data obtained from microhardness testing were submitted to an ANOVA with three factors (composite, LCU and surface - as repeated measures), and a Tukey test at the  $\alpha=0.05$  significance level.

### **FT-Raman Spectroscopy:**

Each specimen (n=10) was prepared with 160mg of uncured composite placed in a circular cavity (7mm in diameter X 2mm thick) centered in a stainless steel mold in the same manner as for Knoop hardness testing and the top and bottom surfaces were analyzed by FT-Raman spectroscopy. The spectra of uncured and cured resins were obtained by a FT-Raman spectrometer (RFS 100/S, Bruker Inc, Karlsruhe, Germany) using 100 scans. The spectrum resolution was set to  $4\text{cm}^{-1}$ . The samples were excited by the defocused line of an Nd:YAG laser

source at  $\lambda=1064\text{nm}$  with a maximum laser power of approximately 100 mW at the sample.

The uncured composite ( $n=3$ ) was positioned on an aluminum rod in a sample holder mounted on an optical rail for spectrum collection. Three spectra were collected.

The average FT-Raman spectra were analyzed by selecting a range between 1590 and 1660  $\text{cm}^{-1}$ . The Raman peaks corresponding to the vibrational stretching modes at 1610 and 1640  $\text{cm}^{-1}$  were fitted in Gaussian shapes to obtain the height of the peaks by Microcal Origin software (Microcal Software Inc, Northampton, MA, USA).

A comparison of the height ratio of the aliphatic carbon-carbon double bond (C=C) at 1640  $\text{cm}^{-1}$  with that of the aromatic component at 1610  $\text{cm}^{-1}$  for the cured and uncured conditions was performed in order to estimate the DC using equation (1). The aromatic C=C peak at 1610  $\text{cm}^{-1}$  originated from the aromatic bonds of the benzene rings in the monomer molecules, and its intensity remained unchanged during the polymerization reaction. The percentage of DC was then calculated by:

$$DC (\%) = 100*[1 - R_{\text{polymerized}}/R_{\text{unpolymerized}}](1)$$

where  $R$  = band height of C=C at 1640 $\text{cm}^{-1}$ /band height of aromatic group at 1610 $\text{cm}^{-1}$

The DC ratio was calculated using the formula:

DC Ratio= DC of bottom surface/DC of top surface

The data obtained in FT-Raman test were submitted to an ANOVA (factors: composite, LCU and surface), and Tukey test at  $\alpha=0.05$  significance level.

A linear regression analysis test was carried out to correlate the KHN and DC values.

## **Results:**

### **Knoop Hardness test**

The ANOVA showed a significant difference for each factor, as well as an interaction among the “LCU” and “surface” factors. Table 3 shows the KHN values of composites resins, all of which are significantly different from each other. For the LCU *versus* surface (Table 4) interaction, the highest hardness was obtained in the bottom for light curing with Rarii Cal. This condition was significantly different from the others and no other differences were noted. The hardness ratio was  $> 0.9$  in all groups (Table 5).

### **FT-Raman test**

There were significant differences between the factors “composite” and “surface” as well as a “composite *versus* surface *versus* LCU” interaction (Tables 6-8). For the “composite” factor, (Table 6) there was no significant difference between the groups, with the exception of Filtek Supreme lightcured by Rarii Cal on either the top or bottom surfaces. For the “LCU” factor (Table 6), there was a significant difference for the Supreme XT top surface, for which the 3<sup>rd</sup>-generation LED LCU obtained a higher DC. For the Z350 top surface, a significant difference in the DC was also noticed; Rarii Cal obtained better results than Ultralume 5. For the “surface” factor (Table 6), most groups presented top surfaces with higher degrees of conversion than the bottom surfaces; the only exceptions to this rule were for Esthet X light-cured by Rarii Cal and Filtek Z350 light-cured by Ultralume 5. The degree of conversion ratio was  $> 0.9$  for all experimental conditions (Table 7).

### **Correlation Analysis**

After analyzing the microhardness and degree of conversion separately, the level of correlation between these two variables was studied using the linear regression analysis. The results of the test showed a significant effect only for the top surface of Filtek Supreme light-cured by Rarii Cal. The other groups showed no significant correlation (Table 8).

**Discussion:**

The results of the present study require rejection of the first and second hypothesis, since 2<sup>nd</sup> and 3<sup>rd</sup>-generation LED LCUs provide different levels of microhardness and degrees of conversion. The third hypothesis was partially accepted, since a significant correlation between the DC and KHN was observed in only one experimental condition. The additional UV LED does not improve the DC or KHN at bottom surface of the studied composites.

The degree of conversion is related to the performance of resin-based dental materials. When higher degrees of conversion are obtained, improved mechanical properties are also achieved<sup>17</sup>. Hardness is a parameter that has relevance for the behavior of composite resin restorations in the oral environment<sup>18</sup>. In this study, curing effectiveness was measured using direct and indirect methods by means of FT-Raman Spectroscopy and Knoop Hardness respectively.

The hardness of composite resin is influenced by the composition of the resin matrix, filler type and filler load<sup>10</sup>. According to material's profile, Filtek Supreme and Filtek Z350 have the same composition (although the percentage of monomeric components was not mentioned). For this study, these composites were selected in different shades since Z350 is not available in the WE shade. Different shades probably produce differences in translucency, opacity, and the type and content of pigment. These can control the transmittance spectrum of each shade of each material<sup>19</sup> and may explain the higher KHNs obtained by the Filtek Supreme samples.

The microhybrid composite Esthet X had the lowest hardness value. This finding can be explained by composite composition, especially by the filler load and content. Esthet X presented an irregular filler made of barium fluoro alumino boro silicate glass with a mean particle size below 1 $\mu$ m and nanofiller silica size of 0.04  $\mu$ m. Filtek Supreme and Filtek Z350 presented 0.02 $\mu$ m nanosilica filler and loosely bound agglomerated zirconia/silica filler particles with a size of 5-20nm. The cluster particle size ranged from 0.6 to 1.4  $\mu$ m (Table 1). These are classified as nanocomposites; due the reduced dimensions of the particles and the presence of

a wide size distribution, these composites showed increased filler load, reduced polymerization shrinkage and improved mechanical properties (e.g., increased microhardness<sup>20</sup>).

The ANOVA showed an interaction between the LCU and surface factors. Higher KHNs were obtained using Radii Cal on the bottom surface, this difference was significant compared to the others conditions, and no further differences were noted (Table 4). Two possibilities may explain these results. First, the samples were prepared in one increment and were compressed so as to extrude excess material and obtain a flat surface. This could allow the resin matrix to accumulate at the top and condensate the filler at the bottom, thereby decreasing the hardness value of the top surface. Second, due the difference in irradiance, light may have reached the bottom surface differently<sup>13,21</sup>. Radii Cal delivered radiant exposure above 25 J/cm<sup>2</sup> whereas Ultralume 5 delivered 15.6 J/cm<sup>2</sup>. For the Ultralume 5, no difference was observed. We thus conclude that the lowest radiant exposure received by the composite was not sufficient to cause this behavior. According to the scientific literature, a bottom-to-top surface hardness ratio  $\geq 0.8$  is defined as sufficiently cured<sup>3,18,22</sup>. For this study, all experimental groups were within this parameter. Hardness ratios for composites light-cured by Ultralume5 were 1.04 for Esthet X, 0.97 for Filtek Supreme and 0.99 for Filtek Z350. The ratios for composites light-cured by Radii Cal were 1.1 for Esthet X, 1.08 for Filtek Supreme and 1.12 for Z350 (Table 5).

The interaction among the factors “LCU”, “composite” and “surface” was noted in the FT-Raman test (Table 6). For the “composite”, there were no statistically significant differences between the groups for either the top or bottom surfaces, the exception to this trend involved Filtek Supreme light-cured by 2<sup>nd</sup>-generation LED LCU (Table 6). This result may be because this particular composite and shade may contain photoinitiators in addition to CQ. It may thus not have been completely excited by the narrow emission spectrum of Radii Cal. CQ is yellow<sup>13</sup>, which makes it difficult to produce translucent or light shades and co-initiators are used to avoid this concern. Further, associations between CQ and

PPD have been shown to improve the DC<sup>1</sup>; this results in lower quantities of CQ being used in some composites formulations<sup>8</sup>. The 3<sup>rd</sup>-generation LED LCU presented a broader emission spectrum, and these additional lower wavelengths had an effect on the polymerization of the Filtek Supreme XT composite<sup>13</sup>. Thus, in agreement with several studies, we found that the effectiveness of curing associated with LED LCUs was material-dependent<sup>8,13,25</sup>.

For the “LCU”, two experimental conditions showed significant differences in the DC (Table 6). The first experimental condition was the top surface of Filtek Supreme XT, which showed a lower DC when light-cured by 2<sup>nd</sup>-generation LED LCUs than when light-cured by 3<sup>rd</sup>-generation LED LCUs. This difference can also be explained by the overlap of the emission spectrum of LCU and emission absorption of the composite resin, as mentioned before. For the bottom surface of Supreme XT, this effect was not observed because resin composites filter shorter light wavelengths more than longer ones. Therefore, the shorter wavelengths delivered by 3<sup>rd</sup>-generation LED LCUs may not reach the bottom of 2mm thick specimens<sup>13,19</sup>. The second experimental condition in which a difference was noted was top surface of Z350 lightcured by Ultralume 5, which showed a significant lower DC than when this surface was light-cured by Radii Cal. This composite, selected in the A1 shade, probably has a higher content of CQ and thus favors excitement by wavelengths above 440nm (these wavelengths are more prevalent in 2<sup>nd</sup>-generation LED LCUs) (Table 2).

For the “surface”, the top surface of all samples presented an equal or higher DC than the bottom surface (Table 6). However, top surface is not an adequate clinical indicator of an adequately polymerized composite restoration, since even a poor light source may produce a well-cured surface that conceals inadequate or unpolymerized resin in deeper parts of the cavity<sup>26</sup>. The conversion ratio (DC of bottom surface/DC of top surface) should be greater than 0.8 and thus the polymerization gradient should thus not exceed 0.1 to 0.2<sup>27</sup>. The conversion ratio obtained in this study was found to be greater than 0.9 for all experimental conditions (Table 7).

Although previous studies<sup>28-31</sup> have demonstrated a good correlation between the degree of conversion and hardness, the correlation was not found in all groups in this study (Table 8). A possible explanation for the results found in the present study has been suggested by another study<sup>32</sup> that evaluated the diametrical tensile strength, compressive strength, hardness, flexural modulus and strength, and dynamic mechanical properties of composites. In that study, the results were correlated to the degree of conversion as assessed by infrared analysis. They found positive correlation between improved properties (except for diametrical tensile strength) and increased conversion was noted. Polymers differing in linearity and therefore having different crosslink densities may have similar conversion values<sup>33</sup>. Another possible explanation centers on the filler size of the composites since. To the best of our knowledge, those studies that show a correlation between the DC and KHN used composites with a higher average filler size. This is in agreement with a study<sup>29</sup>, stating that direct extrapolation of relationships to other systems may be invalid due to the effects of filler composition and variation in chemistry.

### **Conclusion:**

Based on our results, we conclude that knowledge regarding composite composition and LCU characteristics is important for an effective polymerization. Regardless of the LCU, Filtek Supreme XT showed the greatest hardness and Esthet X the least hardness. The 2<sup>nd</sup>-generation LED LCU produced higher hardness values for bottom surface. Filtek Supreme XT light-cured by 2<sup>nd</sup>-LED LCU showed the lowest DC for both top and bottom surfaces. All groups presented a top surface with DC equal or greater than that of the bottom surface. The lower wavelengths of 3<sup>rd</sup>-LED LCU were not effective at the bottom surface. A correlation between the direct and indirect methods used to evaluate the degree of conversion (i.e. FT-R and KHN) was not present in almost all conditions.

Table 1: Technical profile of composites resins evaluated in this study:

<b>Composite (manufacturer)</b>	<b>Color Lot</b>	<b>Organic Matrix*</b>	<b>Filler*</b>	<b>Photoinitiator*</b>
Filtek Supreme XT  (3M ESPE Dental Products, St Paul, MN, USA)	WE Lot 8BY	Bis-GMA Bis-EMA6 UDMA TEGDMA	non-agglomerated/non-aggregated, 20 nm silica nanofiller and 0.6–1.4 nm agglomerated silica nanocluster. 78.5 wt.% 58-60% by volume	Unknown
Filtek Z350  (3M ESPE Dental Products, St Paul, MN, USA)	A1 Lot 7CA	Bis-GMA Bis-EMA6 UDMA TEGDMA	non-agglomerated/non-aggregated, 20 nm silica nanofiller and 0.6–1.4 nm agglomerated silica nanocluster. 78.5 wt.% 58-60% by volume	Unknown
Esthet X  (Dentsply/Caulk, Milford, DE)	WE Lot 0707000200	Bis-GMA Bis-EMA TEGDMA	barium fluoro alumino boro silicate glass, with mean particle size below 1µm and nanofiller silica particle size 0.04 µm 60% by volume	Camphorquinone

\* Manufacturer information – available in 3M ESPE Technical Specifications

Table 2: Technical details of Light Curing Units used in this study

LCU (manufacturer)	Description	Irradiance (mW/cm <sup>2</sup> )			Exposure duration	Energy Density (J/cm <sup>2</sup> )
		Total	<440nm	450-490nm		
Radii Cal (SDI Limited)	Second generation LED curing using 1 high power LED, cordless, lithium battery operated	1250	40	964	25s	≈25
UltraLume 5 (ULtrudent)	Third generation LED curing using a combination of 5 LEDs, handheld wand, not battery operated	780	89	520	20s	15,6

Table 3: Means and standard deviation (SD) of Knoop Hardness Test on composites compared by Tukey test

<b>Composite</b>	<b>Means(SD)</b>	<b>Tukey test</b>
Supreme	41.40(5.4)	A
Z350	36.20(4.7)	B
Esthet x	23.33(3.6)	C

Means followed by different letters are significantly different.

Table 4: Means and standard deviation (SD) of Knoop Hardness test of composites and surface compared by Tukey test

LCU	Top surface	Bottom Surface
Radii Cal	33.36(8.7)Ba	36.82(9.1)Aa
Ultralume 5	32.29(9.2)Aa	32.10(8.2)Ab

Means followed by different letters (upper case letters: row; lower case letters: column) are significantly different.

Table 5: Mean Knoop Hardness and Hardness Ratio of the experimental groups

<b>Groups</b>	<b>Top surface</b>	<b>Bottom surface</b>	<b>Hardness ratio</b>
Supreme/Radii Cal	41.41	44.98	1.08
Supreme/Ultralume5	40.2	39.01	0.97
Esthet X/Radii Cal	23.78	26.22	1.1
Esthet X/Ultralume5	21.18	22.16	1.04
Z350/Radii Cal	34.9	39.29	1.12
Z350/Ultralume5	35.49	35.15	0.99

Table 6: Means and standard deviation (SD) of DC (%) in different levels of composite and inside levels of LCU and surface.

<b>LCU</b>	<b>Surface</b>	<b>Composite</b>	<b>Means (SD)</b>	<b>Tukey</b>
Radii Cal	Bottom	Esthet X	63.97 (1.57)	A
Radii Cal	Bottom	Supreme XT	56.52 (2.77)	B
Radii Cal	Bottom	Z350	62.02 (3.65)	A
Ultralume 5	Bottom	Esthet X	61.83 (3.20)	A
Ultralume 5	Bottom	Supreme XT	59.29 (4.45)	A
Ultralume 5	Bottom	Z350	62.02 (2.33)	A
Radii Cal	Top	Esthet X	63.87 (2.08)	A
Radii Cal	Top	Supreme XT	58.98 (3.76)	B
Radii Cal	Top	Z350	65.93 (4.29)	A
Ultralume 5	Top	Esthet X	64.12(3.36)	A
Ultralume 5	Top	Supreme XT	63.49 (4.94)	A
Ultralume 5	Top	Z350	62.59 (2.78)	A

Means followed by different letters are significantly different.

Table 7: Means and standard deviation (SD) of DC (%) in different levels of LCU and inside levels of composite and surface.

<b>Composite</b>	<b>Surface</b>	<b>LCU</b>	<b>Means (SD)</b>	<b>Tukey</b>
Esthet X	Bottom	Radii Cal	63.97 (1.57)	a
Esthet X	Bottom	Ultralume 5	61.83 (3.20)	a
Esthet X	Top	Radii Cal	63.87 (2.08)	a
Esthet X	Top	Ultralume 5	64.12 (3.36)	a
Supreme XT	Bottom	Radii Cal	56.52 (2.77)	a
Supreme XT	Bottom	Ultralume 5	59.29 (4.45)	a
Supreme XT	Top	Radii Cal	58.98 (3.76)	b
Supreme XT	Top	Ultralume 5	63.49 (4.94)	a
Z350	Bottom	Radii Cal	62.02 (3.65)	a
Z350	Bottom	Ultralume 5	62.02 (2.33)	a
Z350	Top	Radii Cal	65.93 (4.29)	a
Z350	Top	Ultralume 5	62.59 (2.78)	b

Means followed by different letters are significantly different.

Table 8: Means and standard deviation (SD) of DC (%) compared by Tukey-Kramer ( $\alpha=0.05$ ) of FT- Raman in different levels of surface and inside levels of LCU and composite.

<b>LCU</b>	<b>Composite</b>	<b>Surface</b>	<b>Means (SD)</b>	<b>Tukey</b>
Radii Cal	Esthet X	Bottom	63.971 (1.57)	A
Radii Cal	Esthet X	Top	63.869 (2.08)	A
Radii Cal	Supreme XT	Bottom	56.518 (2.77)	B
Radii Cal	Supreme XT	Top	58.979 (3.76)	A
Radii Cal	Z350	Bottom	62.025 (3.65)	B
Radii Cal	Z350	Top	65.927 (4.29)	A
Ultralume 5	Esthet X	Bottom	61.831 (3.2)	B
Ultralume 5	Esthet X	Top	64.121 (3.36)	A
Ultralume 5	Supreme XT	Bottom	59.291 (4.45)	B
Ultralume 5	Supreme XT	Top	63.490 (4.94)	A
Ultralume 5	Z350	Bottom	62.021 (2.33)	A
Ultralume 5	Z350	Top	62.594 (2.78)	A

Means followed by different letters are significantly different.

Table 9: Mean Degree of Conversion and Degree of conversion Ratio of the experimental groups.

<b>Groups</b>	<b>Bottom surface</b>	<b>Top surface</b>	<b>DC ratio</b>
Supreme/Radii Cal	56.518	58.979	0.95
Supreme/Ultralume5	59.291	63.490	0.93
Esthet X/Radii Cal	63.971	63.869	1.00
Esthet X/Ultralume5	61.831	64.121	0.96
Z350/Radii Cal	62.025	65.927	0.94
Z350/Ultralume5	62.021	62.594	0.99

Table 10: Correlation between Knoop Hardness and FT-Raman Spectroscopy

<b>LCU</b>	<b>Composite</b>	<b>Surface</b>	<b>F value</b>	<b>p value</b>	<b>R- square</b>	<b>Intercept</b>	<b>Angular coefficient</b>
Radii Cal	Esthet X	Bottom	0,38	0.56	0.04	-3.56	0.46
		Top	1,95	0.20	0.20	66.42	-0.67
	Supreme	Bottom	0,33	0.58	0.04	19.21	0.47
		Top	7,09	0.029	0.47	-19.21	1.03
	Z350	Bottom	0,14	0.72	0.02	49.25	-0.16
		Top	1,72	0.23	0.18	3.02	0.48
Ultralume5	Esthet X	Bottom	0,82	0.38	0.09	40.17	-0.29
		Top	1,05	0.33	0.12	41.53	-0.32
	Supreme	Bottom	0,24	0.64	0.03	27.35	0.20
		Top	0,95	0.36	0.11	57.56	-0.27
	Z350	Bottom	0,18	0.68	0.02	47.53	-0.21
		Top	1,09	0.33	0.12	-4.36	0.64

## References:

1. Jiménez-Planas A, Martín J, Ábalos C, Llamas R. Developments in polymerization lamps. *Quintessence Int* 2008;39;180e74-84.
2. Ferracane JL. Correlation between hardness and degree of conversion during the setting reaction of unfilled dental restorative resin. *Dent Mater* 1985; 1(1):11-14.
3. Yearn JA. Factors affecting cure of visible light activated composites. *Int Dent J* 1985; 35(3):218-25.
4. Mills RW, Jandt KD, Asworth SH. Dental composite depth of cure with halogen and blue light emitting diode technology. *Br Dent J* 1999; 186(8):388-391.
5. Barghi N, Berry T, Hatton C. Evaluating intensity output of curing lights in private dental offices. *J Am Dent Assoc* 1994; 125 (7): 992-6.
6. Spagnuolo G; Annunziata M & Rengo S. Cytotoxicity and oxidative stress caused by dental adhesive systems cured with halogen and LED lights. *Clin Oral Invest* 2004; 8(2):81-85.
7. Yap AUJ, Saw TY, Cao T, NG MML. Composite cure and pulp-cell cytotoxicity associated with LED curing lights. *Oper Dent* 2004; 29(1): 92-94.
8. Polydorou O, Manolakis A, Hellwig E, Hahn P. Evaluation of the curing depth of two translucent composite materials using a halogen and two LED curing units. *Clin Oral Invest* (2008) 12:45-51
9. Cavalcante LM, Valentino TA, Carlini Jr B, Silikas N, Pimenta LAF. Influence of different exposure times to stabilize hardness values of composite resin restoration. *J Contemp Dent Pract* volume 10, number 2, March 1, 2009.
10. Ceballos L, Fuentes MV, Tafalla H, Martínez A, Flores J, Rodríguez J. Curing effectiveness of resin composites at different exposure times using LED and halogen units. *Med Oral Patol Oral Cir Bucal* 2009 Jan

1;14(1):E51-6

11. Kramer N, Lohbauer U, Garcia-Godoy F, Frankenberger R. Light curing of resin-based composites in LED era. *Am J Dent* 2008;21:135-42
12. Antonson SA, Antonson DE, Hardigan PC. Should my new curing light be an LED? *Oper Dent* 2008, 33-4, 400-7
13. Price RBT, Felix CA & Andreou P. Third generation vs a second-generation LED curing light: Effect on Knoop Microhardness. *Compendium* 2006; 27(9):490-497.
14. Hammesfahr PD; O'connor MT & Wang X. Light-curing technology: past, present, and future. *Compend Contin Edu* 2002 Suppl 1, 23(9): 18-24.
15. Burgess JO, DeGoes M, Walker R, et al. An evaluation of four light-curing units comparing soft and hard curing. *Pract Periodontics Aesthet Dent* 1999; 11:125-132.
16. Price RB, Torederand, Loney RW, Andreou P. Effect of light source and specimen thickness on the surface hardness of resin composite. *Am J Dent* 2002; 15:47-53.
17. Cassoni A, Ferla JO, Shidi JA, Kawano Y. Knoop hardness and FT-Raman spectroscopy evaluation of a resin-based dental material light-cured by an argon ion laser and halogen lamp: Na in vitro study. *Photomedicine and Laser Surgery* vol 26, number 6, 2008
18. Yazici AR, Kugel G, Gül G. The knoop hardness of a composite resin polymerized with different curing lights and different modes. *J Contemp Dent Pract* 2007 February; (8)2:052-059.
19. Arikawa H, FUJII K, Kanie T, Inoue K. Light transmittance characteristics of light-cured composite resins. *Dent Mater* 1998; 14(6):405-411.
20. Buen S, Gloriex T, Devax J, Vreven J, Leloup G. Characterization of nanofilled compared to universal and microfilled composites. *Dent Mater* 23 (2007) 51-59.

21. Fan PL, Standford CM, Standford WB, Leung R, Standford JW. Effects of backing reflectance and mould size on polymerization of photo-activated composite resin. *J Dent Res* 63(10):1245-1247, October, 1984.
22. Schattenberg A, Lichtenberg D, Stender E, Willershausen. Minimal exposure time of different LED-curing devices. *Dent Mater* 24 (2008) 1043-1049.
23. Pianelli C; Devaux J; Bebelman S & Leloup G. The micro-raman spectroscopy, a useful tool to determinate the degree of conversion of light-activated composite resin. *J Biomed Mater Res* 48:675-681, 1999.
24. Khalil SKH, Allam MA, Tawfik WA. Use of FT\_Raman spectroscopy to determine the degree of conversion of dental composite resin cured with a new light source. *Eur J Dent* 2007;2:72-79.
25. El-Mowafy O, El-Badrawy W, Wasef M, Omar H, Kemanshahi. Efficacy of new LED light-curing units in hardening of class II composite restorations. [www.cda-adc.ca/jcda/vol73/issue3/253.html](http://www.cda-adc.ca/jcda/vol73/issue3/253.html)
26. Soh MS; Yap AUJ; Yu T & Shen ZX. Analysis of the degree of conversion of LED and halogen lights using micro-raman spectroscopy. *Oper Dent*, 2004, 29-5, 571-577.
27. Pilo R & Cash HS. Post-irradiation polymerization of different anterior and posterior visible light-activated resin composites. *Dent Mater* 1992 8(5) 299-304
28. Dewald JP & Ferracane JL. Comparison of four modes of evaluation depth of cure of light-activated composites. *J Dent Res* 1987; 66(3):727-730.
29. Rueggeberg FA & Craig RG. Correlation of parameters used to estimate monomer conversion in light-cured composites. *J Dent Res* 67(6):932-937, June, 1988.
30. Soares LES, Martin AA, Pinheiro ALB, Pacheco MTT. Vicker's hardness and Raman Spectroscopy evaluation of dental composite

cured by an argon laser and a halogen lamp. *Journal of Biomedical Optics* 9(3), 601-608 (May/June 2004)

31. Rode KM, Kawano Y, Turbino ML. Evaluation of curing light distance on resin composite microhardness and polymerization. *Oper Dent*, 2007, 32-6, 571-578.
32. Ferracane JL, Greener EH. The effect of resin formulation on the degree of conversion and mechanical properties of dental restorative resins. *J Biom Mat Res*, 20, 212-131 (1986)
33. Asmussen E & Peutzfeldt A. Influence of selected components on crosslink density in polymer structures. *Eu J Oral Sci* 2001; 109:282-285.

Com base nos dados obtidos neste estudo, pôde-se concluir que:

- Independente da fonte de luz utilizada, o compósito Filtek Supreme XT apresentou a maior dureza, sendo diferente dos demais. O compósito Esthet X apresentou a menor dureza, também diferente dos demais.
- O aparelho Ultralume 5 não levou a diferença na dureza das superfícies de topo e fundo das resinas compostas utilizadas. O aparelho Radium Cal apresentou melhores resultados na superfície de fundo.
- Para todas as condições experimentais avaliadas, a superfície de topo apresentou grau de conversão igual ou maior que o da superfície de fundo.
- As superfícies de fundo apresentaram grau de conversão semelhantes independente da combinação compósito X fonte fotoativadora. Para a superfície de topo, o grau de conversão foi dependente da combinação compósito X fonte fotoativafora.
- A correlação entre Microdureza Knoop e Grau de Conversão observada foi significativa exclusivamente na superfície de topo da resina composta Filtek Supreme quando fotoativada pela fonte Radium Cal.

## REFERÊNCIAS

1. Althoff O & Hartung M. Advances in light curing. Am J Dent 2000; 13(Spec n):77D-81D.
2. Brandt WC. Determinação do espectro de diferentes fontes de luz e fotoiniciadores e seu efeito no grau de conversão de compósitos experimentais contendo diferentes fotoiniciadores. [Dissertação]. Piracicaba, UNICAMP /FOP; 2007.
3. Elias CN; Lopes HP. Materiais Dentários – Ensaio Mecânicos. Livraria Santos Editora Ltda (2007)
4. Nakamura S; Senoh M, Iwasa N, Nagahama S. High-power InGaN single-quantum-well-structure blue and violet light-emitting diodes. Appl. Phys. Lett. 1995; 67(13): 1868-1870.
5. Rueggeberg F, Blalock JS & Callan DMD. LED curing lights – what's new? Compendium 2005; 26(8):586-591.
6. Rueggeberg F. Contemporary issues in photocuring. Compend Contin Edu Suppl 1 1999; (25): S4-15; quiz S73.
7. Whitters, CJ. Curing of dental composites by use of InGaN light-emitting diodes. Optics Letter 1999; (24)1:67-68.
8. Soares LES, Liporoni PCS, Martin AA. The effect of soft-start polymerization by second generation LEDs on the degree of conversion of resin composite. Oper Dent, 2007, 32-2, 155-160.

# APÊNDICE 1

materiais e métodos detalhado e ilustrado

## MATERIAIS E MÉTODOS:

### MATERIAIS:

Para a realização deste estudo, foram selecionadas três resinas compostas (Figura 1 e Quadro 1) e dois aparelhos fotoativadores (Figura 2 e Quadro 2).



Figura 1: A- Resina Composta Microhíbrida Esthet X cor WE; B- Resina Composta de Nanopartículas Filtek Supreme XT cor WE; C- Resina Composta de Nanopartículas Filtek Z350 cor A1.

Quadro 1: Relação de Resinas Compostas utilizadas nos ensaios de microdureza Knoop e Espectroscopia FT-Raman.

<b>Resina (fabricante)</b>	<b>Cor Lote</b>	<b>Matriz Orgânica*</b>	<b>Carga*</b>	<b>Fotoiniciador*</b>
Filtek Supreme XT  (3M ESPE Dental Products, St Paul, MN, USA	WE Lote 8BY	Bis-GMA Bis-EMA6 UDMA TEGDMA	Nanopartículas de sílica não- aglomerada / não agregada, nanoaglomerados de zircônia/sílica, aglomerados ligados livremente 78,5% em peso 58-60% em volume	Não declarado
Filtek Z350  (3M ESPE Dental Products, St Paul, MN, USA)	A1 Lote 7CA	Bis-GMA Bis-EMA6 UDMA TEGDMA	Nanopartículas de sílica não- aglomerada / não agregada, nanoaglomerados de zircônia/sílica, aglomerados ligados livremente 78,5% em peso 58-60% em volume	Não declarado
Esthet X	WE Lote 0707000200	Bis-GMA Bis-EMA TEGDMA	Vidro de Borosilicato de Flúor Alumínio e Bário Silanizados com tamanho médio abaixo de 1µm e Sílica Coloidal de 0,4 µm e sílica nanométrica. 60% em volume	Canforoquinona

\*Informações do fabricante

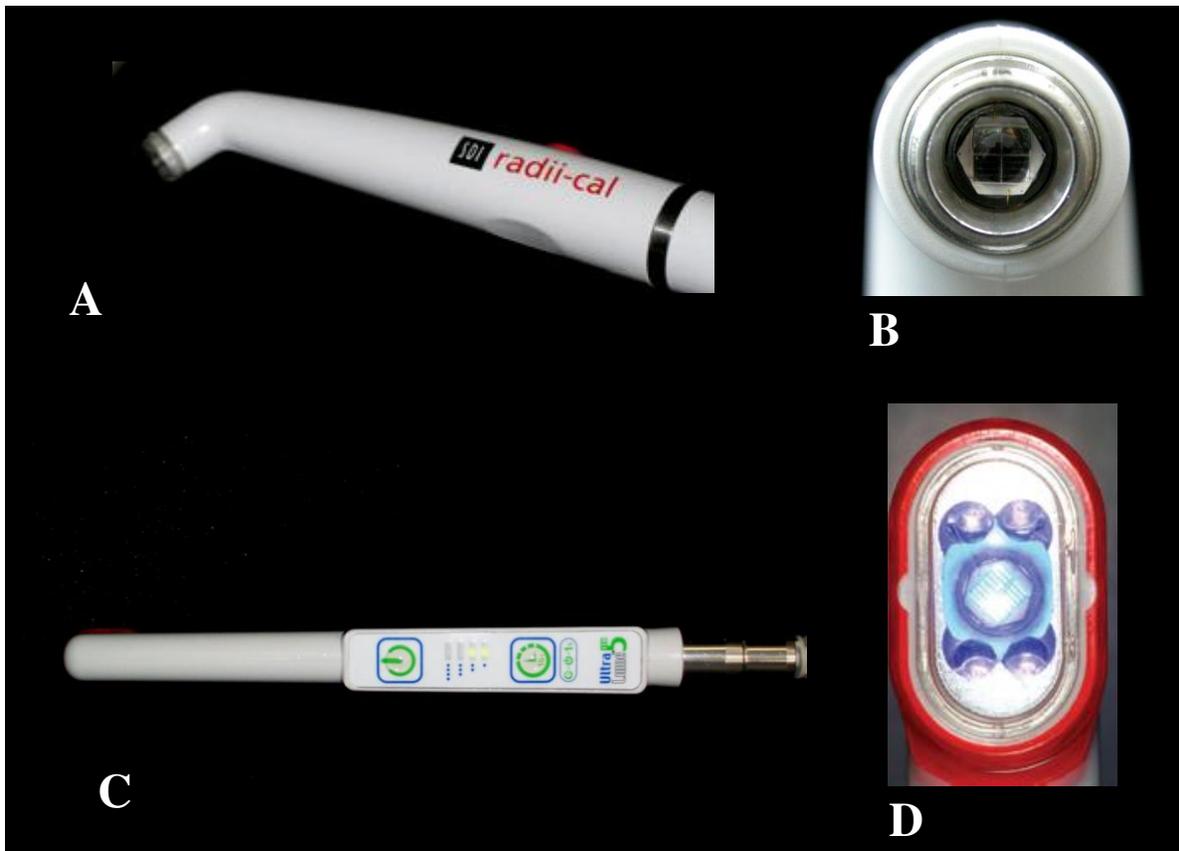


Figura 2: A- Aparelho Fotoativador Radii Cal; B-Interior da extremidade do Radii Cal; C- Aparelho Fotoativador Ultralume 5; D- Extremidade do Ultralume 5 apresentando LED central com emissão de luz azul e quatro LEDs periféricos com emissão de luz no comprimento ultra-violeta.

Quadro 2: Relação de Aparelhos Fotoativadores utilizadas neste estudo.

Marca Comercial	Descrição	Densidade de Potência	Fabricante
Radii Cal	Aparelho fotoativador LED, sem fio, opera com bateria de lítio. Não utiliza ponteira condutora. Apresenta protetor descartável para a lente. Espectro de emissão entre 440 e 490nm.	1200 mW/cm <sup>2</sup> (informação do fabricante)	SDI Limited
UltraLume 5	Aparelho fotoativador LED, com fio. Não utiliza ponteira condutora. Apresenta protetor para lente. Espectro de emissão entre 375 e 500nm.	800 mW/cm <sup>2</sup> (informação do fabricante)	Ultradent

Todos os aparelhos fotoativadores foram ligados a uma corrente contínua estabilizada de 110 v.

A caracterização das fontes de luz utilizadas no estudo foi realizada através da avaliação da irradiância (mW/cm<sup>2</sup>) e determinação dos espectros emitidos pelas fontes de luz. Os diâmetros das pontas de saída da luz foram aferidos com um paquímetro digital (Mitutoyo, Japão), para a determinação da área de cada ponta dos aparelhos.

A potência (mW) de todas as fontes de luz foi mensurada por um medidor de potência Ophir 10A-V2-SH (Ophir Optronics, Har – Hotzvim, P.O.B. 45021, Jerusalém 91450, Israel) acoplado a um microprocessador NOVA (Ophir Optronics, Har – Hotzvim, P.O.B. 45021, Jerusalém 91450, Israel) (Figura 3A ).

As distribuições dos espectros emitidos pelas fontes de luz foram obtidas com auxílio de um espectrômetro USB 2000 (Ocean Optics, Dunedin, FL, 34698, EUA), com um corretor cossenoidal, conectado a um computador (Figura 3B). Os valores de irradiância ( $\text{mW}/\text{cm}^2$ ) e dos espectros emitidos foram transferidos para o “software” Origin 6.0 (OriginLab Corp. Northampton, MA 01060, EUA) para a obtenção, através de cálculos integrais de área, dos valores de irradiância de cada fonte de luz, nas seguintes regiões do espectro (Figura 3A.)

1. Região do espectro abaixo de 440 nm; (Início da região de absorção de luz pelo fotoiniciadores alternativos).
2. Região do espectro entre 450-490 nm. (Região de absorção de luz pelo fotoiniciador CQ).

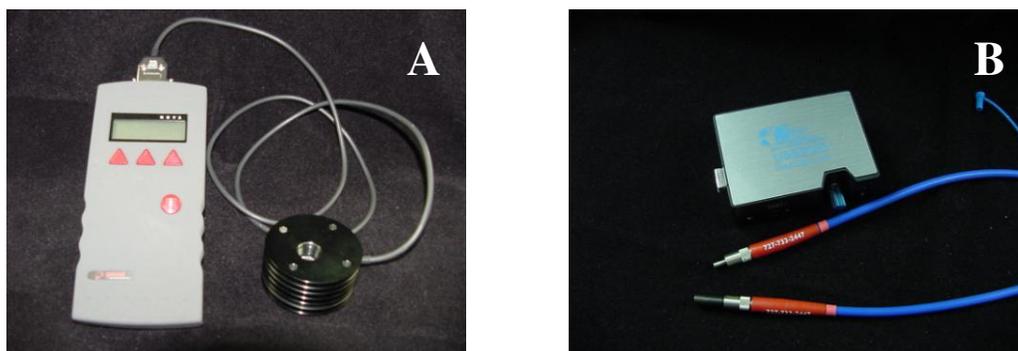


FIGURA 3: A- Medidor de potência Ophir 10A-V2-SH acoplado a um microprocessador NOVA. B- Espectrômetro USB 2000 com um corretor cossenoidal. Fotos gentilmente cedidas pelo Prof. Willian Brandt.

## MÉTODOS:

### Ensaio de Microdureza Knoop:

**Grupos Experimentais:** Foram confeccionadas 10 amostras por grupo experimental para o ensaio de microdureza Knoop (Quadro 3).

Quadro 3: Grupos experimentais para o ensaio de Microdureza Knoop.

GRUPOS EXPERIMENTAIS	RESINA COMPOSTA/ FONTE DE LUZ	N
G1	SUPREME XT/RADII	10
G2	Z350/RADII	10
G3	ESTHET X/RADII	10
G4	SUPREME XT/ULTRALUME5	10
G5	Z350/ULTRALUME5	10
G6	ESTHET X/ULTRALUME5	10

### Matriz:

Para a confecção das amostras foi utilizada uma matriz metálica bipartida possuindo em sua porção central duas cavidades cilíndricas, com 5 e 7mm de diâmetro interno e 2 mm de altura e uma base metálica lisa (Fig. 4).

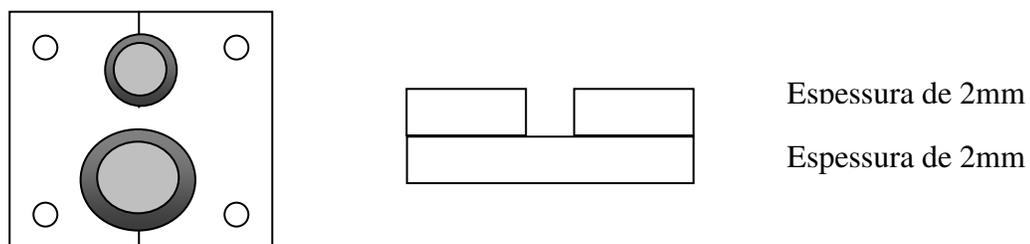


Figura 4: Representação gráfica da matriz utilizada na confecção dos corpos de prova.

### Corpos de Prova:

Para confecção dos corpos de prova, uma tira de poliéster foi posicionada sobre a base metálica lisa (Figura 5A) e acima desta, foi posicionada a porção bipartida justaposta e as partes foram fixadas através de parafusos (Figura 5B). Cada resina composta foi inserida em incremento único (Figura 5C) com volume suficiente para permitir um ligeiro excesso de material (Figura 5D) e sobre este excesso foi colocada outra tira de poliéster e uma lamínula de vidro (Figura 6A).

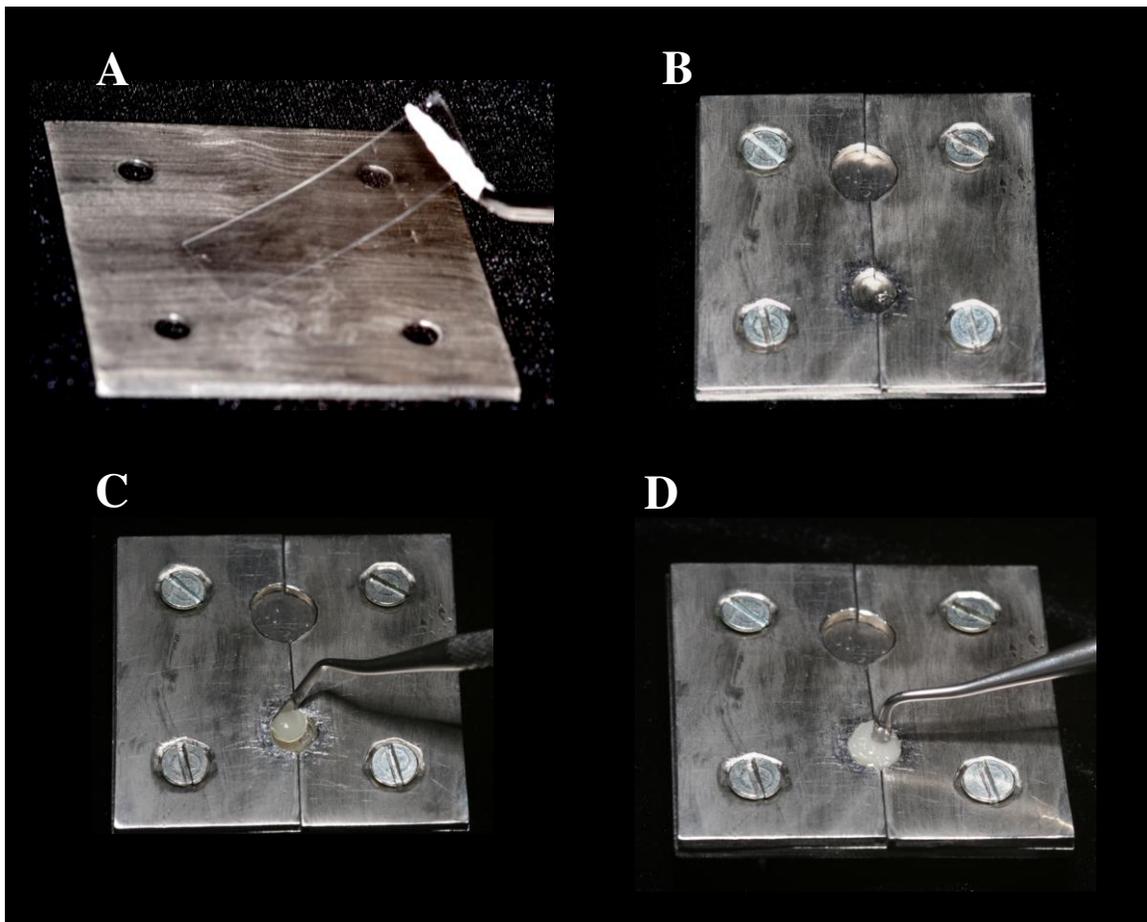


Figura 5: A- Posicionamento da tira de poliéster; B- Matriz pronta para o início da confecção da amostra; C- Inserção do compósito em incremento único; D- Compactação do material na cavidade cilíndrica.

Após o posicionamento da lâmina de vidro foi exercida pressão digital por 10 segundos (Figura 6A) com a finalidade de remover o excesso de material e deixar a superfície do compósito nivelada. Foi posicionado sobre a matriz, um espaçador metálico com 3mm de espessura (Figura 6B). A fotoativação da resina composta foi realizada após a remoção da lamínula de vidro, aplicando-se a ponta ativa do aparelho com distância de 3mm da tira de poliéster e fotoativando pelo tempo recomendado pelo fabricante da resina composta (Figura 6C).

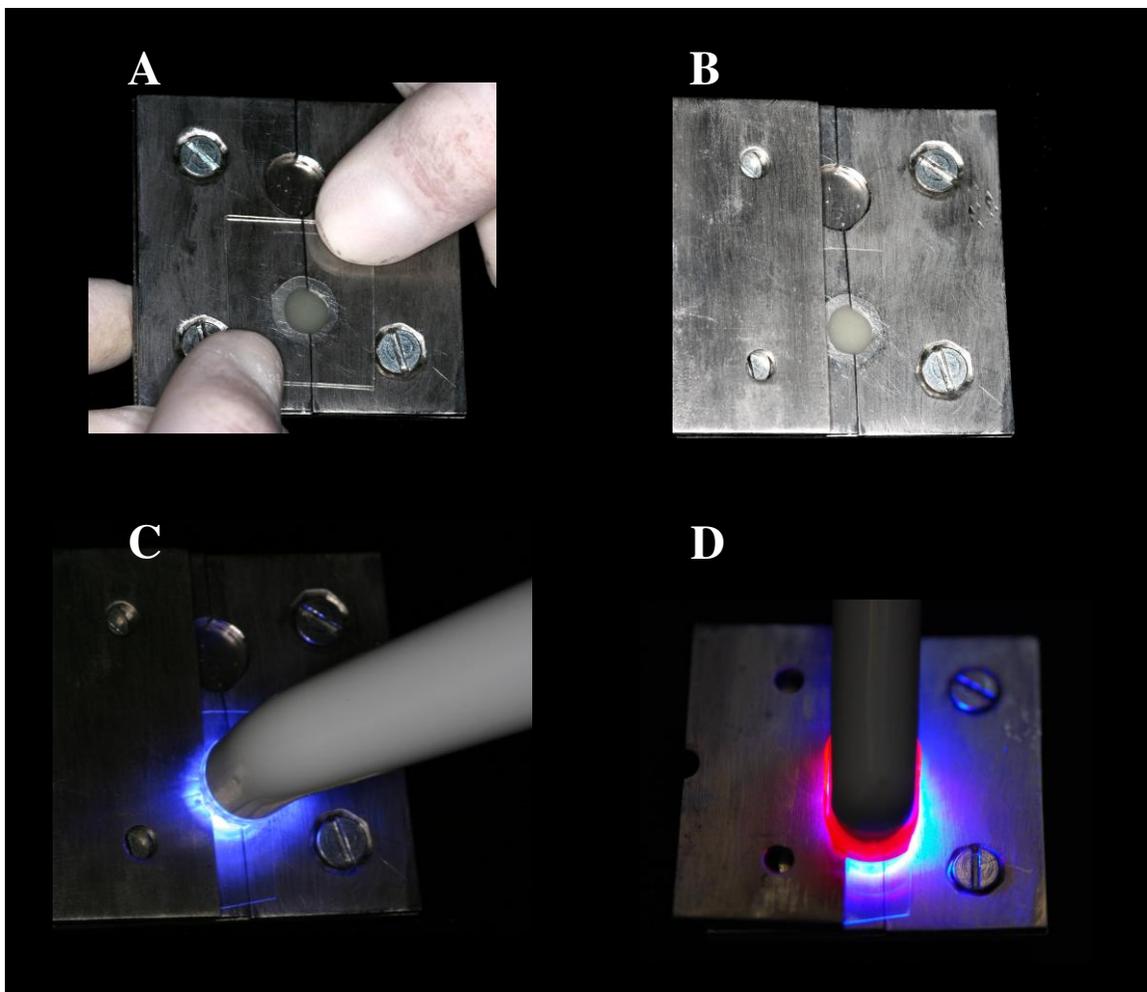


Figura 6: A- Posicionamento da lamina de vidro sobre a tira de poliéster sobreposta ao compósito; B- Espaçador de 3mm em posição; C- Fotoativação do material com Radium Cal; D- Fotoativação do material com Ultralume 5.

Finalizada a polimerização da resina composta, o corpo de prova, ainda posicionado na matriz, foi levado ao microdurômetro Future Tech – FM – 1E (Figura 7).

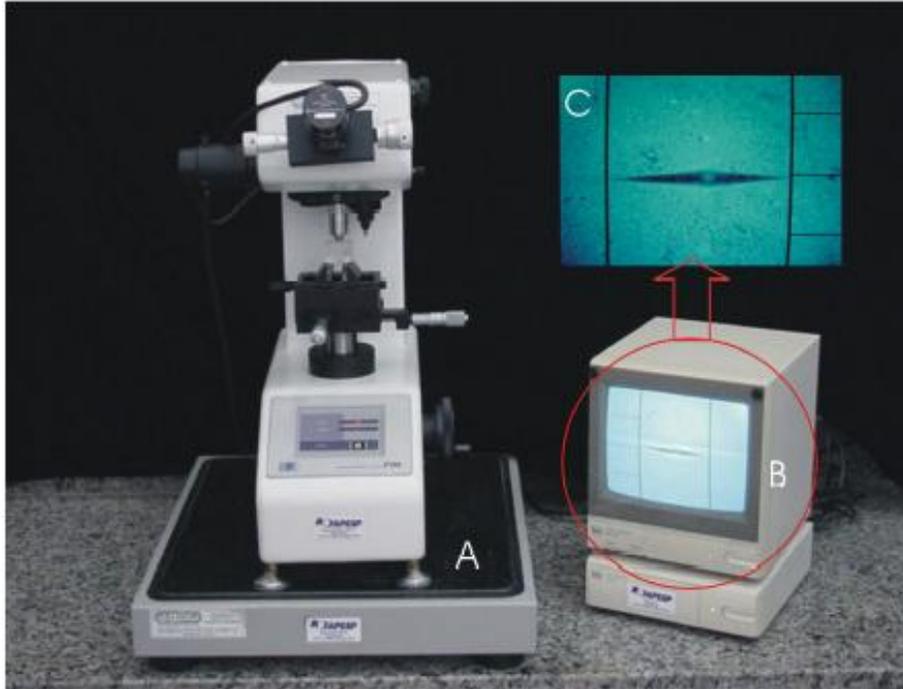


Figura 7: A: Microdurômetro Future Tech – FM – 1E; B: Monitor que permite a visualização da penetração; C: Mensuração da maior diagonal de penetração com auxílio de barras verticais.

A medida de dureza Knoop foi realizada nas superfícies de topo e fundo, em 10 pontos (Figura 8) e para tal aplicou-se carga de 10g durante 10 segundos. Após cada indentação, foi realizada a mensuração da maior diagonal referente ao losango, com auxílio das barras verticais presentes no visor do microdurômetro.

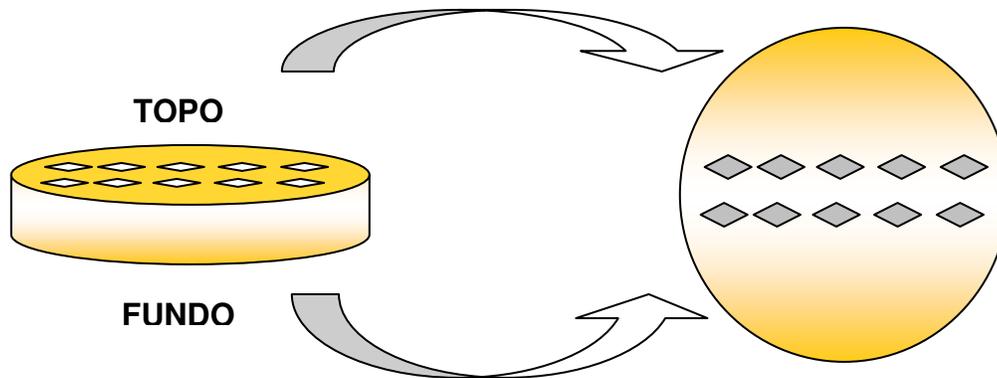


Figura 8: Representação esquemática das indentações para ensaio KHN.

Para cada superfície, foi calculada a média das 10 indentações, que foram transformadas em número de dureza Knoop (KHN – Knoop Hardness Number), utilizando a seguinte fórmula:

$$\text{KHN} = \frac{L}{I^2 \cdot CP}$$

Em que L corresponde à carga aplicada, I a maior diagonal de penetração e CP a constante da área projetada 14229 (ELIAS & LOPES 2007).

#### **Grau de Conversão – Espectroscopia FT-Raman:**

**Grupos Experimentais:** Foram confeccionadas 10 amostras por grupo experimental para o ensaio de Espectroscopia FT-Raman. Para cada resina testada também foi constituído um grupo de resina não polimerizada (Quadro 4).

Quadro 4: Grupos experimentais para a Espectroscopia FT-Raman

<b>GRUPOS EXPERIMENTAIS</b>	<b>RESINA COMPOSTA/ FONTE DE LUZ</b>	<b>N</b>
FT1	SUPREME XT/RADII	10
FT2	Z350/RADII	10
FT3	ESTHET X/RADII	10
FT4	SUPREME XT /ULTALUME5	10
FT5	Z350/ULTALUME5	10
FT6	ESTHET X/ULTALUME5	10
C1***	SUPREME XT não polimerizado	3
C2***	Z350 não polimerizado	3
C3***	ESTHET X não polimerizado	3

\*\*\* C1, C2 e C3 – Grupos Controle.

Cada amostra foi preparada com 160mg de compósito não polimerizado, inserido em matriz circular metálica (7mm de diâmetro interno e 2mm de espessura), em incremento único. Do mesmo modo que o preparo das amostras para o ensaio de microdureza Knoop, o compósito foi inserido com volume suficiente para permitir um ligeiro excesso de material e sobre este excesso foi colocada uma tira de poliéster e uma lâmina de vidro. Após, foi exercida uma pressão digital por 10 segundos com a finalidade de remover o excesso de material. As amostras foram polimerizadas de acordo com os grupos experimentais, aplicando-se a ponta ativa do aparelho com distância de 3mm da tira de poliéster e fotoativado pelo tempo recomendado pelo fabricante da resina composta. A superfície não irradiada foi identificada em sua lateral.

Após 7 dias de armazenamento, a superfície irradiada e não irradiada foram analisada através de Espectroscopia FT-Raman para avaliação do grau de conversão. O espectro dos compósitos polimerizados e não polimerizados foram obtidos através do Espectrômetro FT-Raman (RFS 100/S, Bruker Inc, Karlsruhe, Alemanha) utilizando 100 scans (Figura 9). A resolução do espectro foi de  $4\text{cm}^{-1}$ .

As amostras foram excitadas através de fonte laser Nd:YAG a  $\lambda=1064,1\text{nm}$ , com potência máxima de saída do equipamento de aproximadamente 100mW.

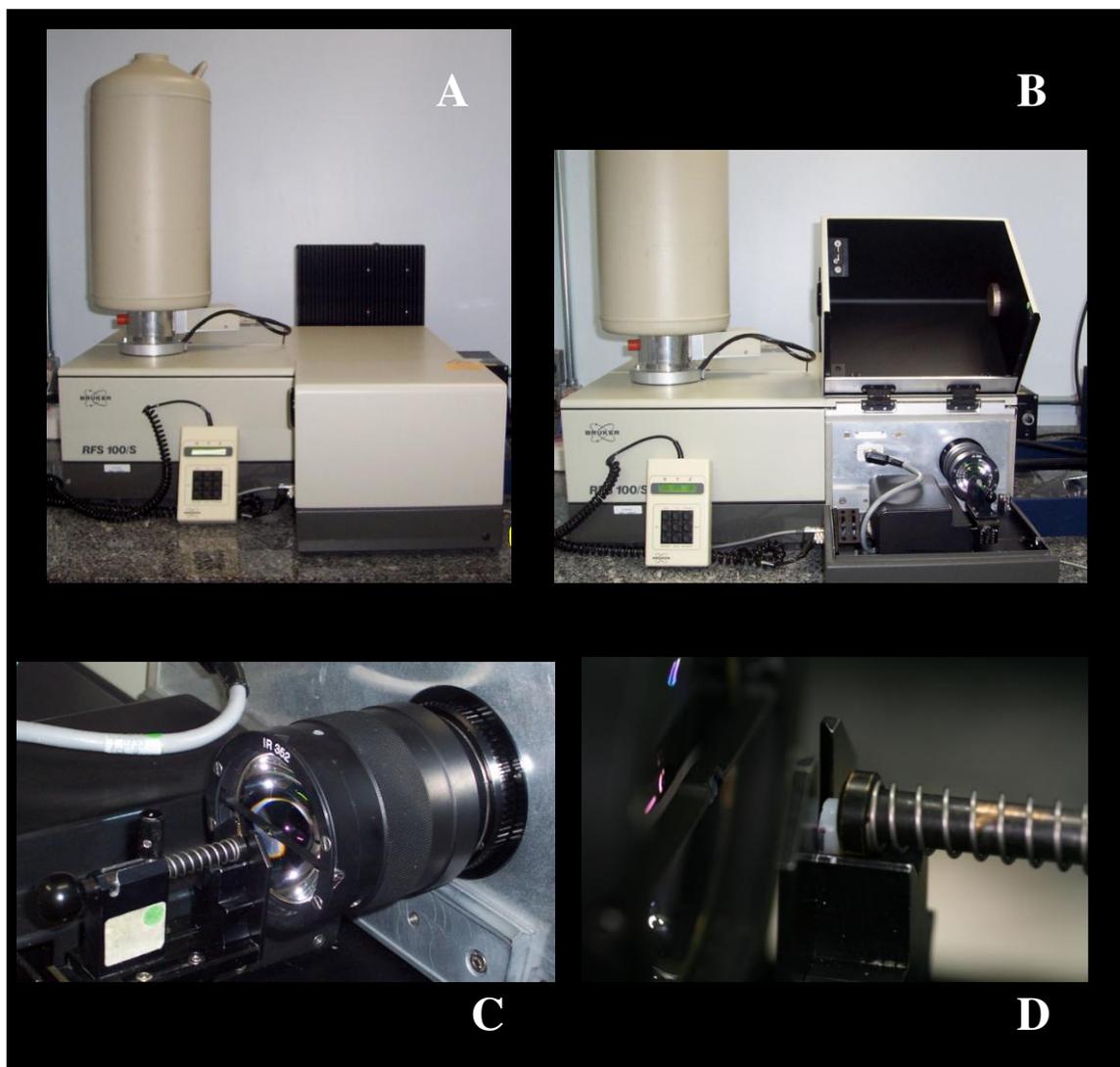


Fig 9 A-Espectrômetro RFS 100/S, Bruker; B-Compartimento onde se localiza o porta-amostras ; C- Dispositivo horizontal porta-amostras; D- Amostra em posição.

O compósito não polimerizado foi inserido em um porta amostra circular de alumínio (Figura 10) com cavidade central de aproximadamente 2mm de diâmetro. Foram coletados três espectros para cada amostra e, baseado nas medições foi

obtida a média dos três espectros da superfície por amostra (SOARES, LIPORONE & MARTIN 2007).



Figura 10: Matriz de Alumínio utilizada para medição da resina não polimerizada.

Na região de interesse dos espectros, foram selecionados dois modos vibracionais Raman. O ajuste da curva destes dois picos foi realizado utilizando-se a forma gaussiana do programa Microcal Origin (microcal Software Inc, Northampton, MA, USA), que forneceu automaticamente a altura, largura, área e frequência de cada pico. A altura do pico foi o parâmetro selecionado para o cálculo do grau de conversão das resinas compostas (SOARES, LIPORONE & MARTIN 2007).

A comparação entre a altura do pico das ligações alifáticas duplas carbono-carbono (C=C) em  $1640\text{ cm}^{-1}$  e do componente aromático em  $1610\text{ cm}^{-1}$ , para compósitos polimerizados e não polimerizados, foram realizadas para estimar o grau de conversão através da fórmula:  $DC (\%) = 100 * [1 - R_{\text{polimerizada}} / R_{\text{não polimerizada}}]$ , onde R é a razão entre a altura do pico da dupla ligação alifática C=C

a  $1640\text{ cm}^{-1}$  e altura do pico da dupla ligação (C=C) do grupo benzeno aromático a  $1610\text{ cm}^{-1}$ , cuja intensidade não se modifica durante a polimerização.

Os dados obtidos foram submetidos à análise estatística.

## APÊNDICE 2

representação espectral das fontes

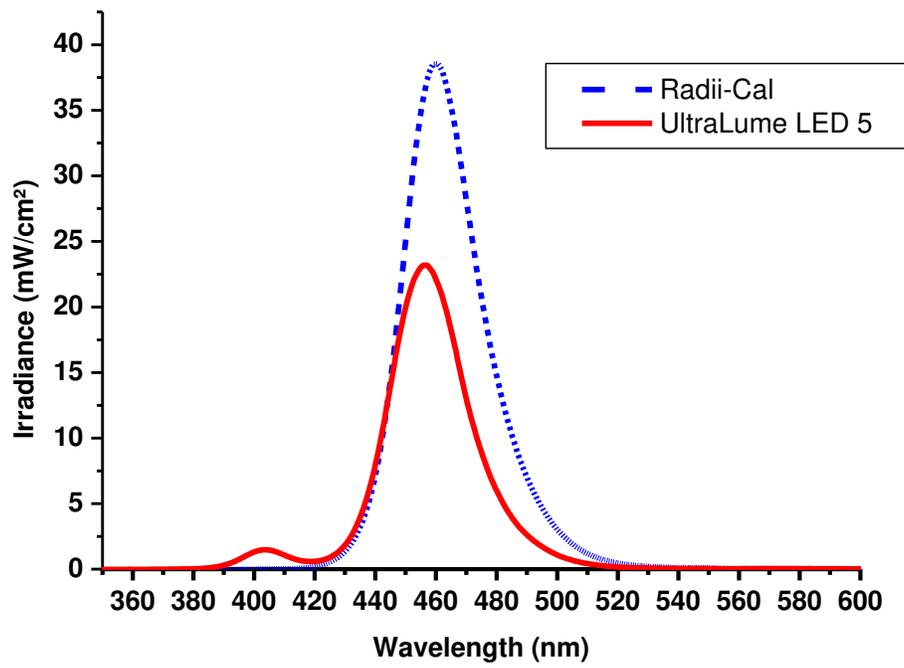


Figura 11: Irradiância das fontes de luz Ralii Cal e UltraLume 5.

## Introdução

O presente relatório se refere ao serviço de processamento de dados oriundos de pesquisa científica planejada e conduzida pela pesquisadora solicitante.

Não se objetiva o desenvolvimento de um texto que deva compor o texto final a ser publicado, mas sim, fornecer subsídios à sua redação.

As técnicas de análise aplicadas, testes estatísticos, bem como os parâmetros técnicos que nortearam esta redação foram definidos em conjunto com a pesquisadora solicitante e foram levados em conta a natureza dos dados e o delineamento experimental, definido exclusivamente pela pesquisadora.

### Técnicas de análise adotadas

A análise de variância foi aplicada em vista de sua adequação em relação aos propósitos da pesquisa, a qual buscou avaliar os efeitos dos fatores: fotopolimerizador, resina e superfície do corpo de prova, nas propriedades físico-químicas quantificadas através de duas variáveis de resposta: microdureza e grau de conversão através da espectroscopia FT-Raman.

O fator fotopolimerizador foi testado com dois níveis distintos: Ralii Cal e Ultralume 5, o fator resina foi testado em 3 níveis: Esthet X, Filtek Supreme XT e Filtek Z350 ao passo que a superfície do corpo de prova foi avaliada em dois níveis: topo e base.

Como topo e base compunham posições de um mesmo corpo de prova e considerando como não sendo razoável a presunção de independência entre estes valores, adotou-se a técnica de análise de medidas repetidas, mais apropriada para esta situação. Também se adotou a técnica de modelos mistos que permite considerar os efeitos dos fatores como sendo fixos ao passo que o efeito dos corpos de prova são considerados aleatórios, ou seja, compõem efeitos de uma amostra aleatoriamente tomada na população.

Foi adotada a estrutura de covariância “Compound Symmetry” e estimação pelo método de Máxima Verossimilhança.

Nas situações que se mostraram necessárias, foi conduzido, adicionalmente, o teste de Tukey-Kramer para comparações múltiplas de médias dos efeitos principais ou das interações. Foi adotado, para redação deste relatório, o nível de significância de 5%.

Todos os cálculos foram efetuados através do sistema SAS<sup>1</sup>.

## Resultados

Os resultados são apresentados em seguida, em dois subitens: uma primeira parte referente aos dados de microdureza e uma segunda parte referente aos dados da espectroscopia FT-Raman.

### **Dureza**

A análise dos dados de Dureza iniciam pela apresentação da Tabela 1.

Tabela 1. Quadro de análise de variância dos dados de dureza de acordo com modelo apropriado para experimentos com 3 fatores e interações, sendo consideradas medidas repetidas do fator superfície.

Efeito	Graus de liberdade		Valor F	Valor-p
	Numerador	Denominador		
Fotopolimerizador	1	54	10,43	0,0021
Resina	2	54	130,88	<0,0001
Superfície	1	54	11,05	0,0016
Fotop. * Resina	2	54	0,52	0,5996
Fotop. * Superfície	1	54	13,39	0,0006
Resina*superfície	2	54	0,04	0,9620
Fotop. * Resina * Superfície	2	54	1,41	0,2519

O quadro de análise de variância nos dá fortes indícios ( $p < 0,01$ ) da existência de efeitos significativos dos fatores sobre a dureza. Os três fatores principais (Fotopolimerizador, Resina Composta e Superfície) se mostraram significativos, assim como a interação entre Fotopolimerizador e Superfície.

<sup>1</sup> SAS Institute Inc. The SAS System, release 9.1.3. SP-2. SAS Institute Inc, Cary:NC, 2002.

Neste caso, deve-se proceder o teste para comparações múltiplas de médias para a interação significativa e, isoladamente para o fator resina, cujo efeito é independente dos demais fatores do estudo.

Tabela 2. Número de observações (n), médias, desvios padrão, limites dos intervalos de confiança e grupos formados pelo teste de Tukey-Kramer com nível de significância de 5%. Médias com letras iguais não diferem significativamente entre si.

Resina composta	n	Média	Desvio padrão	Limites do intervalo de confiança (95%)		Grupo de Tukey
				superior	inferior	
Supreme	40	41,399	5,456	43,144	39,654	A
Z350	40	36,208	4,671	37,701	34,714	B
Esthet X	40	23,333	3,624	24,491	22,174	C

A Tabela 2 nos dá indícios de que há diferença na dureza de todos os materiais quando comparados 2 a 2. A maior média de dureza é do material Supreme, seguido pela média do Z350. A menor média de dureza foi observada no material Esthet X, conforme ilustra a Figura 1.

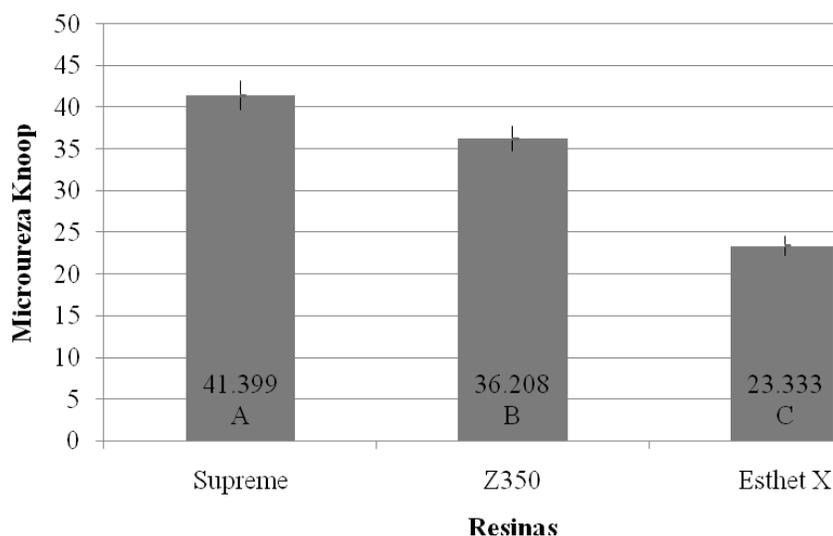


Figura 1. Médias, intervalos de confiança (95%) dos dados de Dureza Knoop das resinas compostas estudadas. Barras com letras iguais não diferem entre si pelo teste de Tukey-Kramer com nível de significância de 5%.

Além da comparação das médias das resinas, faz-se necessária a comparação das médias da interação dos fatores fotopolimerizador e superfície, conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3. Médias (desvios padrão) e teste de Tukey-Kramer com nível de significância de 5% para comparação das médias da interação entre os níveis dos fatores fotopolimerizadores e superfície.

Fotopoli- merizador	Superfície	Média	Desvio padrão	Limites do intervalo de confiança (95%)		Grupos de Tukey ( $\alpha=0.05$ )
				superior	inferior	
Radii Cal	Fundo	36,829	9,138	40,241	33,417	A
Radii Cal	Topo	33,363	8,677	36,603	30,123	B
Ultralume 5	Topo	32,288	9,175	35,714	28,862	B
Ultralume 5	Fundo	32,106	8,235	36,181	29,031	B

Somente são observados indícios de diferenças entre as médias verdadeiras da combinação de fotopolimerizador Radii Cal que é significativamente maior que as médias das demais combinações de fotopolimerizador e superfície.

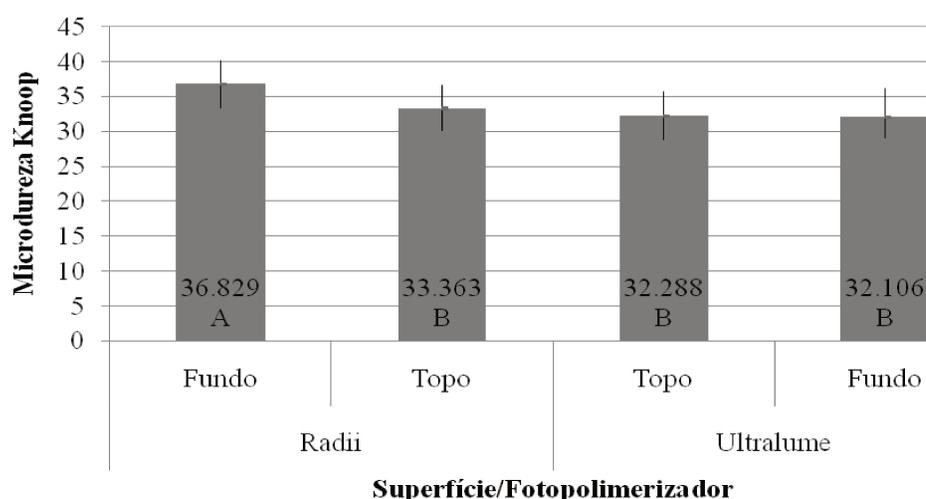


Figura 2. Médias, intervalos de confiança (95%) dos dados de Dureza Knoop das combinações de superfície e fotopolimerizadores estudados. Barras com letras iguais não diferem entre si pelo teste de Tukey-Kramer com nível de significância de 5%.

## Espectroscopia Raman

A análise dos dados obtidos a partir da espectroscopia Raman se inicia pela apresentação da Tabela 4.

Tabela 4. Quadro de análise de variância dos dados da espectroscopia Raman de acordo com modelo apropriado para experimentos com 3 fatores e interações, sendo consideradas medidas repetidas do fator superfície.

Efeito	Graus de liberdade		Valor F	Valor-p
	Numerador	Denominador		
Fotopolimerizador	1	54	0,22	0,6378
Resina	2	54	11,31	0,0001
Superfície	1	54	32,41	0,0001
Fotop. * Resina	2	54	4,99	0,0102
Fotop. * Superfície	1	54	0,10	0,7485
Resina*superfície	2	54	2,80	0,0699
Fotop. * Resina * Superfície	2	54	5,43	0,0071

O resultado mais importante é o da existência de fortes indícios ( $p < 0,01$ ) da existência de efeito significativo da interação tripla ( $p < 0,01$ ) o que conduz à conclusão de que se deve proceder ao desmembramento dos fatores para a comparação das médias.

Tabela 5. Média, desvio-padrão, limites do intervalo de confiança (95%) e grupos de acordo com o teste de Tukey-Kramer ( $\alpha=0,05$ ) para comparação das médias dos valores observados na espectroscopia Raman nos diferentes níveis do fator fotopolimerizador dentro dos níveis de resina composta e superfície.

Resina composta	Superfície	Fotopolimerizador	Média	Desvio padrão	Limites do intervalo de confiança (95%)		Grupos de Tukey
					superior	inferior	
Esthet X	Fundo	Radii Cal	63.971	1.575	65.098	62.844	a
Esthet X	Fundo	Ultralume5	61.831	3.205	64.124	59.538	a
Esthet X	Topo	Radii Cal	63.869	2.076	65.354	62.384	a
Esthet X	Topo	Ultralume5	64.121	3.361	66.525	61.717	a
Supreme	Fundo	Radii Cal	56.518	2.773	58.502	54.534	a
Supreme	Fundo	Ultralume5	59.291	4.454	62.477	56.105	a
Supreme	Topo	Radii Cal	58.979	3.758	61.667	56.291	b
Supreme	Topo	Ultralume5	63.490	4.938	67.023	59.957	a
Z350	Fundo	Radii Cal	62.025	3.655	64.640	59.410	a
Z350	Fundo	Ultralume5	62.021	2.331	63.813	60.229	a
Z350	Topo	Radii Cal	65.927	4.291	68.996	62.858	a
Z350	Topo	Ultralume5	62.594	2.783	64.585	60.603	b

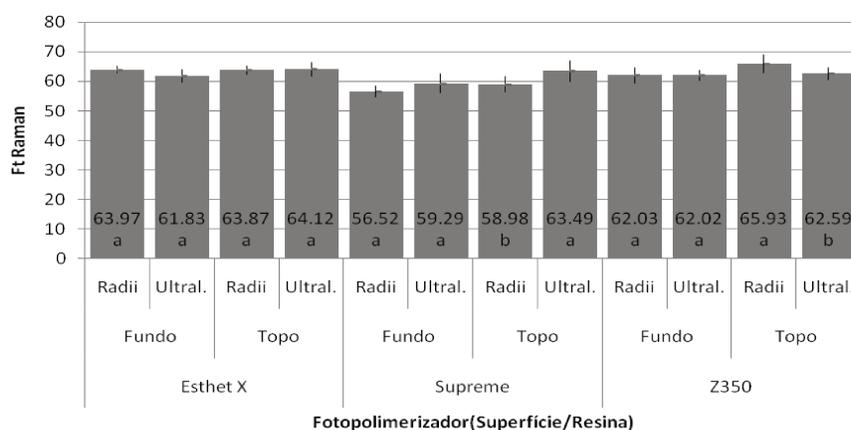


Figura 3. Comparação das médias de Raman nos diferentes níveis do fator fotopolimerizador, dentro dos níveis dos fatores resina e superfície e fotopolimerizador. Barras com letras iguais não diferem entre si pelo teste de Tukey com nível de significância de 5%.

Tabela 6. Média, desvio-padrão, limites do intervalo de confiança (95%) e grupos de acordo com o teste de Tukey-Kramer ( $\alpha=0,05$ ) para comparação das médias dos valores observados na espectroscopia Raman nos diferentes níveis do fator superfície dentro dos níveis de resina composta e fotopolimerizador.

Fotopolimerizador.	Resina		Média	Desvio padrão	Limites do intervalo de confiança (95%)		Grupos de Tukey
	Composta	Superfície			superior	inferior	
Radii Cal	Esthet X	Fundo	63.971	1.575	65.098	62.844	A
Radii Cal	Esthet X	Topo	63.869	2.076	65.354	62.384	A
Radii Cal	Supreme	Fundo	56.518	2.773	58.502	54.534	B
Radii Cal	Supreme	Topo	58.979	3.758	61.667	56.291	A
Radii Cal	Z350	Fundo	62.025	3.655	64.640	59.410	B
Radii Cal	Z350	Topo	65.927	4.291	68.996	62.858	A
Ultralume5	Esthet X	Fundo	61.831	3.205	64.124	59.538	B
Ultralume5	Esthet X	Topo	64.121	3.361	66.525	61.717	A
Ultralume5	Supreme	Fundo	59.291	4.454	62.477	56.105	B
Ultralume5	Supreme	Topo	63.490	4.938	67.023	59.957	A
Ultralume5	Z350	Fundo	62.021	2.331	63.813	60.229	A
Ultralume5	Z350	Topo	62.594	2.783	64.585	60.603	A

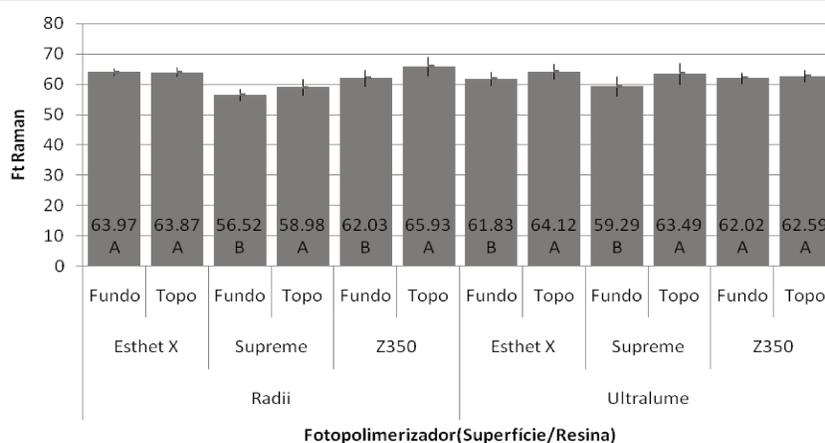


Figura 4. Comparação das médias de Raman nos diferentes níveis do fator superfície, dentro dos níveis dos fatores resina e fotopolimerizador. Barras com letras iguais não diferem entre si pelo teste de Tukey com nível de significância de 5%.

Tabela 7. Média, desvio-padrão, limites do intervalo de confiança (95%) e grupos de acordo com o teste de Tukey-Kramer ( $\alpha=0,05$ ) para comparação das médias dos valores observados na espectroscopia Raman nos diferentes níveis do fator resina composta dentro dos níveis de fotopolimerizador e superfície.

Fotopolimerizador.	Superfície	Resina composta	Média	Desvio padrão	Limites do intervalo de confiança (95%)		Grupos de Tukey
					superior	inferior	
Radii Cal	Fundo	Esthet X	63.971	1.575	65.098	62.844	A
Radii Cal	Fundo	Supreme	56.518	2.773	58.502	54.534	B
Radii Cal	Fundo	Z350	62.025	3.655	64.640	59.410	A
Ultralume5	Fundo	Esthet X	61.831	3.205	64.124	59.538	A
Ultralume5	Fundo	Supreme	59.291	4.454	62.477	56.105	A
Ultralume5	Fundo	Z350	62.021	2.331	63.813	60.229	A
Radii Cal	Topo	Esthet X	63.869	2.076	65.354	62.384	A
Radii Cal	Topo	Supreme	58.979	3.758	61.667	56.291	B
Radii Cal	Topo	Z350	65.927	4.291	68.996	62.858	A
Ultralume5	Topo	Esthet X	64.121	3.361	66.525	61.717	A
Ultralume5	Topo	Supreme	63.490	4.938	67.023	59.957	A
Ultralume5	Topo	Z350	62.594	2.783	64.585	60.603	A

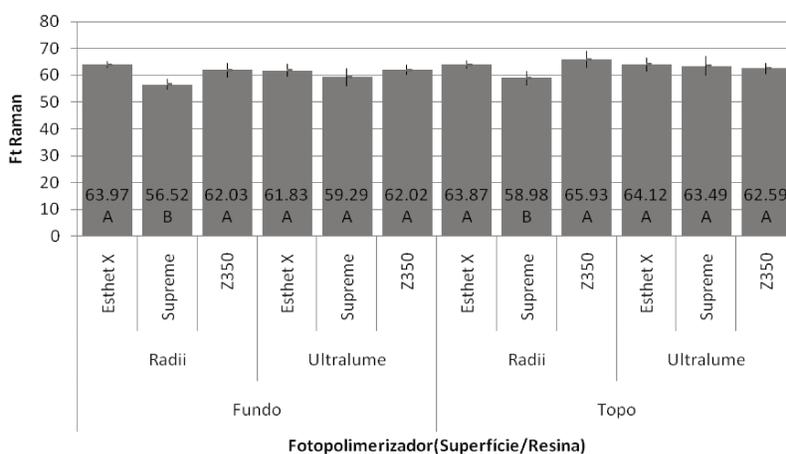


Figura 5. Comparação das médias de Raman nos diferentes níveis do fator resina composta, dentro dos níveis dos fatores fotopolimerizador e superfície. Barras com letras iguais não diferem entre si pelo teste de Tukey com nível de significância de 5%.

## Análise de Regressão

A análise de regressão aplicada objetivou o desenvolvimento de um modelo matemático que represente o relacionamento entre as variáveis *Dureza* e *FT Raman*, observadas no experimento científico conduzido pela pesquisadora.

A análise foi calculada através do procedimento REG do sistema SAS<sup>2</sup> através do modelo de Regressão Linear Simples que estabelece a relação entre duas variáveis através de dois parâmetros: o coeficiente linear, ou intercepto, que estima o valor da variável de resposta (*Dureza*) quando o valor da variável preditora (*FT Raman*) é zero e o coeficiente angular que representa a inclinação (slope) da reta indicando, desta forma, a variação observada na medida de resposta em decorrência de variações na variável preditora. O gráfico apresentado foi construído através do software Excel<sup>3</sup>.

Tendo em vista o teste de diferentes fotopolimerizadores (*Radii Cal* e *Ultralume 5*), de diferentes resinas compostas (*Esthet X*, *Supreme* e *Z350*) e da avaliação das variáveis em estudo nas duas superfícies dos corpos de prova (*Topo* e *Fundo*), foram desenvolvidos modelos para cada uma das situações, conforme apresentado na Tabela 1.

---

<sup>2</sup> SAS institute Inc. The SAS System, release 9.1.3 – SP4. SAS Institute Inc., Cary, NC. 2002.

<sup>3</sup> Microsoft Corporation. Microsoft Excel 2007, versão 2007. Microsoft Corporation., Richmond,CA. 2007.

Tabela 1. Parâmetros estimados, testes e coeficientes para avaliação do ajuste dos modelos de análise de regressão linear simples da variável de resposta *dureza* em função da medida obtida através do *FT Raman*. Análises conduzidas nos dados obtidos com os diferentes polimerizadores, resinas compostas e superfícies do corpo de prova.

Fotopolimerizador	Resina composta	Superfície	Valor		R-quadrado	Intercepto	Coeficiente angular	
			F	Valor-p				
Radii Cal	Esthet X	Fundo	0,38	0,5566	0,0449	-3,56404	0,46557	
		Topo	1,95	0,2005	0,1956	66,42084	-0,66769	
	Supreme	Fundo	0,33	0,5795	0,0400	19,21387	0,47371	
		Topo	7,09	0,0287	0,4700	19,20879	1,02784	
Z350	Fundo	Fundo	0,14	0,7190	0,0171	49,24639	-0,16052	
		Topo	1,72	0,2260	0,1770	3,01707	0,48362	
Ultralume 5	Esthet X	Fundo	0,82	0,3854	0,0953	40,17055	-0,29134	
		Topo	1,05	0,3351	0,1162	41,52978	-0,31740	
	Supreme	Fundo	0,24	0,6388	0,0289	27,35233	0,19663	
		Topo	0,95	0,3582	0,1062	57,55622	-0,27342	
	Z350	Fundo	Fundo	0,18	0,6830	0,0252	47,52751	-0,20575
			Topo	1,09	0,3274	0,1197	-4,36354	0,63670

Sugere-se iniciar a interpretação dos resultados através dos valores-p o que permite identificar que a maioria dos modelos não foram significativos uma vez que apresentam valores-p muito superiores a 5%. Nesses casos, conclui-se apenas que o modelo matemático de regressão linear simples é incapaz de representar uma relação significativa entre a *dureza* e o valor de conversão observado através do *FT Raman*.

Destaca-se ainda que na posição do fundo do corpo de prova a relação é ainda menos significativa que no topo já que o fundo sempre apresentou níveis de significância superiores a 50% de valor-p. Corroborando essa idéia, os valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) são menores que 10% na superfície “*Fundo*” de todos os fotopolimerizadores e resinas compostas.

Embora a não rejeição da hipótese de nulidade não seja suficiente para se concluir que não existe associação entre as medidas, de uma maneira comparativa, parece muito menos provável que essa associação ocorra no fundo que no topo dos corpos de prova já que para ser significativo os valores-p devem ser inferiores a um limite máximo previamente estabelecido, neste estudo, em 5%.

Já no *Topo* dos corpos de prova, os testes não revelam indícios da existência de significância dos modelos testados, entretanto, os valores-p são inferiores aos observados no *Fundo* e os valores do coeficiente de determinação são relativamente maiores. Desta forma, apesar de não significativos dentro do limite de significância estabelecido em 5%, de uma forma comparativa, há como se

afirmar ser mais plausível que estudos venham a detectar associação entre as medidas no topo, quando esta conclusão para o fundo ainda seja incerta.

O único caso no qual foi detectado um efeito significativo é o do fotopolimerizador Radian com a Resina Composta Supreme, aonde foram encontrados indícios ( $p < 0,05$ ) da existência de associação linear entre os valores de dureza e FT-Raman e o modelo construído pela análise de regressão é da seguinte forma representado:

$$Dureza = -19,20879 + 1,02784 \times FT \text{ Raman} (*R^2 47,00\%)$$

A interpretação do resultado evidencia que o aumento dos valores de FT Raman estão associados com o aumento da Dureza uma vez que o coeficiente angular da reta (1,02784) é positivo. A relação pode ser representada através do gráfico apresentado na Figura 1.