

Dario Raimundo Segreto

**ESTUDO DE DIFERENTES FOTOINICIADORES EM
CIMENTOS RESINOSOS EXPERIMENTAIS
FOTOATIVADOS COM DUAS FONTES DE LUZ**

Tese apresentada à Faculdade de
Odontologia de Piracicaba, da Universidade
de Estadual de Campinas, para obtenção do
título de Doutor em Materiais Dentários.

Orientador: Prof. Dr. Mário Alexandre Coelho Sinhoreti

Piracicaba

- 2009 -

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE PIRACICABA**

Bibliotecária: Marilene Girello – CRB-8ª / 6159

Se38e	<p>Segreto, Dario Raimundo. Estudo de diferentes fotoiniciadores em cimentos resinosos experimentais fotoativados com duas fontes de luz. / Dario Raimundo Segreto. -- Piracicaba, SP: [s.n.], 2009.</p> <p>Orientador: Mário Alexandre Coelho Sinhoreti. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Odontologia de Piracicaba.</p> <p>1. Materiais dentários. I. Sinhoreti, Mário Alexandre Coelho. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Odontologia de Piracicaba. III. Título.</p> <p>(mg/fop)</p>
-------	--

Título em Inglês: Study of different photoinitiators in experimental resin cements photoactivated by two light curing units

Palavras-chave em Inglês (Keywords): 1. Dental materials

Área de Concentração: Materiais Dentários

Titulação: Doutor em Materiais Dentários

Banca Examinadora: Mário Alexandre Coelho Sinhoreti, Tarcísio José de Arruda Paes Júnior, Rafael Leonardo Xediek Consani, Lourenço Correr Sobrinho, Alysson Noriyuki Kajishima Konno

Data da Defesa: 18-02-2009

Programa de Pós-Graduação em Materiais Dentários



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 18 de Fevereiro de 2009, considerou o candidato DARIO RAIMUNDO SEGRETO aprovado.

PROF. DR. MARIO ALEXANDRE COELHO SINHORETI

PROF. DR. TARCÍSIO JOSÉ DE ARRUDA PAES JÚNIOR

PROF. DR. RAFAEL LEONARDO XEDIEK CONSANI

PROF. DR. LOURENÇO CORRER SOBRINHO

PROF. DR. ALYSSON NORIYUKI KAJISHIMA KONNO

DEDICO ESTA OBRA

À **Deus**, por permitir que eu tivesse saúde para fazer tudo o que sempre gostei, por ter me privilegiado com os familiares e os verdadeiros amigos que tenho e principalmente por ter permeado minha vida com tantas oportunidades de escolha, sempre iluminando e guiando meus passos.

Aos meus queridos pais **Neide** e **Dario Segreto** pelo amor incondicional em todos os momentos de minha vida na incansável jornada até aqui. Por terem trabalhado dobrado para que eu pudesse me comprometer de corpo e alma em busca dos meus sonhos e de um futuro digno para minha família. Pela educação e os princípios, a mim apresentados desde cedo, que sempre nortearam meu comportamento e minhas conquistas. Pelo incentivo constante e arrebatador nos momentos mais difíceis que vivenciei, mas que com os gestos de infinito amor e atitudes que transcendem até os limites da confiança; vocês me fizeram superá-los de forma brilhante. A conquista é minha, porém o sabor da vitória é exclusivamente dos Senhores... Eu os amo e os guardo dentro do meu coração. Obrigado por tudo!!!

A minha esposa **Priscila** e a minha filha **Nicole** que viveram junto comigo a constância da ausência em momentos marcantes, além de todas as mudanças e dificuldades enfrentadas para que eu pudesse caminhar com força e determinação até aqui.

AGRADECIMENTO ESPECIAL

Ao Prof. Dr. Mário Alexandre Coelho Sinhoreti, Professor Titular da Área Materiais Dentários, da Faculdade de Odontologia de Piracicaba, da Universidade Estadual de Campinas, que de maneira excepcional contribuiu para realização deste trabalho científico, norteando meus passos de maneira singular rumo aos acertos que um trabalho como este exige. Agradeço também pela amizade e confiança depositada em mim, pelo exemplo de dignidade e competência profissionais, além da orientação segura e incentivo constante dedicado a minha formação e crescimento profissional e pessoal.

“Um professor digno e competente não é aquele que avalia e dá a nota ao aluno, mas sim aquele que sabe ensinar até os menos capacitados”.

AGRADECIMENTOS

À Faculdade de Odontologia de Piracicaba, da Universidade Estadual de Campinas, nas pessoas do seu diretor Prof. Dr. Francisco Haiter Neto e do diretor associado Prof. Dr. Marcelo de Castro Meneghim, pelo acolhimento e incentivo impar à pesquisa e ao desenvolvimento tecnológico no ramo da Odontologia.

À Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão de bolsa de estudo e suporte financeiro que possibilitaram a realização deste trabalho científico. Agradeço também às contribuições dirigidas à constituição de um Curso de Pós-Graduação com excelente infra-estrutura e suporte técnico.

Ao Prof. Dr. Simonides Consani, pesquisador exemplar, que dedicou toda sua vida profissional a docência e ao desenvolvimento da Odontologia com sabedoria e seriedade distintas. Serei eternamente grato pelos ensinamentos e serenidade passados durante o decorrer do Curso de Doutorado.

Ao Prof. Dr. Mario Fernando de Goes, minha profunda admiração pela competência científica, pela filosofia de trabalho que adota como profissional de saúde, docente e pesquisador. Agradeço também os valiosos conhecimentos transmitidos durante o curso, que em muito contribuíram na confecção deste trabalho científico.

Ao Prof. Dr. Lourenço Correr Sobrinho, pela confiança em mim depositada, pela inestimável amizade e hospitalidade cultivada nestes anos de convívio e

principalmente pela colaboração incondicional em todos os momentos difíceis que vivi aqui, bem como na orientação de meus passos como pesquisador.

À Profa. Dra. Regina Maria Puppim Rontani, coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Materiais Dentários pela colaboração em minha formação científica durante o Curso de Doutorado e também pelo carinho e amizade com que se dirige aos alunos para manifestar seus conhecimentos e assim ensinar.

Ao engenheiro Marcos Blanco Cangiani, técnico especializado da Área Materiais Dentários da Faculdade de Odontologia de Piracicaba – UNICAMP, verdadeiro exemplo de trabalho e dedicação, pela colaboração na confecção das matrizes utilizadas neste trabalho e pela execução da documentação fotográfica do mesmo como material didático.

À Sra. Selma Aparecida Barbosa Segalla, secretária da Área Materiais Dentários, da Faculdade de Odontologia de Piracicaba – UNICAMP, pela disposição, simpatia e bom humor dispensados em todas as ocasiões em que se fez necessário sua ajuda.

À bibliotecária Marilene Girello, da Faculdade de Odontologia de Piracicaba – UNICAMP, pela preciosa orientação nas referências bibliográficas deste trabalho.

Aos colegas do curso de Doutorado Ana Flávia, Juliana, Cíntia, Fabíola, Safira, Tango, Américo, Muzzili, Vinicius, Luis Felipe, Ricardo, Júlio, Hugo, Ricardo Vaz, Wilson, Alberth e Rodrigo pelo convívio sempre amistoso, pelo companheirismo e principalmente pela amizade construída. Agradeço também a disposição de ajudar em momentos difíceis. Muito obrigado.

A todos aqueles que indiretamente também contribuíram de alguma maneira para concretização deste projeto.

Meus sinceros agradecimentos

RESUMO

O objetivo deste estudo foi avaliar o efeito de diferentes fotoiniciadores no grau de conversão e na resistência da união de cimentos resinosos experimentais, utilizados para fixação de uma cerâmica à estrutura dental. Sete cimentos resinosos experimentais foram manipulados de maneira que, na matriz orgânica padrão, o único componente variável fosse o fotoiniciador. Diferentes concentrações e combinações de Canforoquinona (CQ) e Fenilpropanodiona (PPD) foram adicionadas aos cimentos, conforme segue: C5=0,5% p CQ; C8=0,8% p CQ; P5=0,5% p PPD; P8=0,8% p PPD; C1P4=0,1% p CQ e 0,4% p PPD; C4P1=0,4% p CQ e 0,1% p PPD; e C4P4=0,4% p CQ e 0,4% p PPD. O primeiro estudo avaliou o grau de conversão de cimentos resinosos fotoativados através de um disco cerâmico com unidades de fotoativação a base de LED e lâmpada de quartzo-tungstênio-halogênio (QTH). Quarenta e duas amostras foram preparadas para Espectroscopia FTIR (n=3). As amostras foram confeccionadas em molde circular de teflon, sobre o qual foi posicionado um disco de cerâmica feldspática da cor A3 (IPS e.max Ceram, Ivoclar /Vivadent) e a fotoativação realizada através da cerâmica com QTH (XL2500, 3M/ESPE) e LED (Ultralume Led5, Ultradent), por 100 s. Após armazenagem por 24 h a 37°C em ambiente escuro, as amostras foram trituradas, misturadas com Brometo de Potássio (KBr) e prensadas para obtenção de pastilhas para análise por Espectroscopia FTIR. A análise estatística não mostrou diferença significativa entre as fontes de luz ($p > 0,05$), independente dos demais fatores. O cimento P8 apresentou a maior média de grau de conversão. Com QTH, P8 foi maior (60 % \pm 1,6) e apresentou diferença estatística significativa em relação à C1P4 (50,7 % \pm 1,8), C4P1 (50,4 % \pm 1,2) e C5 (47,1 % \pm 1,2). Com LED, P8 foi maior (58,8 % \pm 4,3), porém com diferença estatística significativa apenas em relação à C4P1

(50,9 % \pm 3,3) e C5 (48,4 % \pm 2,5). O segundo estudo investigou o efeito dos diferentes fotoiniciadores e das fontes de luz na resistência da união de uma cerâmica à dentina bovina. Discos cerâmicos silanizados foram unidos à dentina bovina com os cimentos experimentais, que foram fotoativados com LED (Ultralume Led 5) e QTH (XL 2500), por 100 s. Após 24 h a 37°C e 100% de umidade relativa, foram submetidos ao teste de microtração (μ TS) em máquina de ensaios universal Instron (Mod. 4411, USA). Os cimentos P5, C5 e C4P1 mostraram diferença estatística quando ativados pelas duas fontes de luz, sendo que P5 e C5 foram superiores com QTH e C4P1 com o LED. Além disso, P5 obteve a maior média de resistência (19,6 MPa \pm 3,51) com QTH, porém foi estatisticamente igual C5 (16,8 MPa \pm 1,62), C4P4 (16,2 MPa \pm 2,93) e P8 (15,4 MPa \pm 2,34). Para o LED, C4P1 obteve a maior média de resistência (20,1 MPa \pm 3,4) e foi estatisticamente superior aos demais grupos.

Portanto, QTH e LED são efetivos na fotoativação de cimentos resinosos mesmo através da cerâmica da cor A3 com 1,4 mm de espessura. O PPD mostrou ser alternativa viável como fotoiniciador em cimentos resinosos e pode ser adequadamente fotoativado com aparelhos LED.

Palavras chave: Cimentos Resinosos Fotoativados; Fotoiniciadores; Grau de Conversão; Resistência da União a Microtração.

ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate the effect of different photoinitiators on the degree of conversion and microtensile bond strength of the photoactivated resin cement used to fix a ceramic veneer on the dental structure. Seven experimental resin cements was manipulated, as the organic matrix was standardized the only variable component was the photoinitiators. Different concentrations and combinations of Canphoroquinone (CQ) and Phenylpropanodione (PPD) were added in cements as following: C5=0.5% wt CQ; C8=0.8% wt CQ; P5=0.5% wt PPD; P8=0.8% wt PPD; C1P4=0.1% wt CQ and 0.4% wt PPD; C4P1=0.4% wt CQ and 0.1% wt PPD; and, C4P4=0.4% wt CQ and 0.4% wt PPD. The first study evaluated the influence of different combinations of photoinitiators in the degree of conversion on the resin cement photoactivated by LED and quartz-tungsten-halogen (QTH) through ceramic veneer. Forty two samples was prepared to Spectroscopy FTIR (n=3). The samples was made in round teflon mold and a feldspatic ceramic disc shade A3 (IPS e.max Ceram, Ivoclar /Vivadent) was placed over the mold and the photoactivation was carried through the ceramic with QTH (XL2500, 3M/ESPE) and LED (Ultralume Led5, Ultradent) for 100s. After 24 h at 37°C of dark storage, the samples were triturate, mixed with 100 mg of KBr powder salt and pressed to obtain a pellet to analyze Spectroscopy FTIR. The statistical analyze showed no significant difference between the light curing units ($p>0,05$), independent of the other factors. The P8 cement presented the major means of the degree of conversion. With QTH, P8 was major (60 % \pm 1,6) and presented significant statistical different when was compared to C1P4 (50,7 % \pm 1,8), C4P1 (50,4 % \pm 1,2) and C5 (47,1 % \pm 1,2). With LED, P8 was major (58,8 % \pm 4,3), but with significant statistical different only the C4P1 (50,9 % \pm 3,3) and C5 (48,4 % \pm 2,5) cements

($p > 0,05$). The second work investigated the effect of different photoinitiators on the microtensile bond strength of photoactivated resin cement used to fix a ceramic to the bovine dentin. Silanized Ceramic discs were bonded to the bovine dentin with the experimental cement photoactivated by LED and QTH for 100s. After 24hs at 37°C and 100% relative wetting, the samples was submitted to the microtensile test in universal trail machine Instron (Mod. 4411, USA). The P5, C5 and C4P1 cements showed significant statistical different to the light curing units, however P5 e C5 was superiors with QTH and C4P1 was better with LED. Additionally, P5 obtain the major means of bond strength (19,6 MPa \pm 3,51) with QTH, but no statistical difference was observed with C5 (16,8 MPa \pm 1,62), C4P4 (16,2 MPa \pm 2,93) and P8 (15,4 MPa \pm 2,34). With LED, C4P1 obtain the major means of bond strength (20,1 MPa \pm 3,4) and presented significant statistical different to the other groups.

Therefore, QTH and LED are effectives in the photoactivation of the resin cements through the ceramic with 1,4 mm height. More and then, PPD is viable alternative like photoinitiator in resin cements and it can be adequately photoactivated by LED light curing units.

Key words: Photoactivated Resin Cements; Photoinitiators; Degree of Conversion; Microtensile Bond Strength.

SUMÁRIO

Introdução geral	1
Capítulos	4
Capítulo 1: Influência do uso de diferentes fontes de luz e combinações de fotoiniciadores no grau de conversão de cimentos resinosos experimentais	5
Capítulo 2: Efeito de fotoiniciadores e fontes de luz na resistência da união de cimentos resinosos experimentais à dentina	23
Considerações Gerais	50
Conclusões Gerais	53
Referências	54
Anexo	57

INTRODUÇÃO GERAL

Atualmente, com o avanço das ciências e tecnologias, a Odontologia Moderna vive a era das restaurações consideradas estéticas que podem reproduzir alguns aspectos naturais dos dentes. Sendo assim, técnicas restauradoras cada vez mais conservadoras são colocadas em prática com o objetivo de diminuir o tempo clínico, preservar o máximo das estruturas dentais e, principalmente, devolver propriedades ópticas e mecânicas a fim de restabelecer forma e função aos dentes.

As restaurações cerâmicas constituem ótima alternativa de tratamento nos casos em que o fator estético é preponderante e condicional para o sucesso clínico como, por exemplo, em dentes anteriores. As facetas cerâmicas promovem estética superior aos compósitos e podem proporcionar alta resistência e estabilidade de cor aos dentes restaurados, desde que estejam adequadamente unidas à estrutura dental remanescente [1,2]. A adesão destas restaurações ao esmalte e à dentina, freqüentemente é realizada com cimentos resinosos fotoativados uma vez que constituem peças protéticas com propriedades físicas e espessuras apropriadas para condução da luz até o agente cimentante, tornando a polimerização satisfatória e assim estabelecendo uma união de boa qualidade [3].

Os cimentos resinosos fotoativados, assim como os compósitos restauradores diretos, dependem da luz visível (azul) e de um sistema fotoiniciador eficiente para que a polimerização do material ocorra de maneira eficaz, levando-os ao enrijecimento (cura) de forma que o máximo de suas propriedades possa ser alcançado [4, 5]. Praticamente, desde a introdução das resinas odontológicas fotoativadas as fontes de luz são fabricadas para polimerização adequada dos compósitos que tem a canforoquinona (CQ) como

fotoiniciador [6]. A CQ é um componente sólido amarelo-vivo, que contém em sua estrutura molecular um grupamento cromático não descolorante, que em grandes quantidades nas formulações resinosas pode levar ao amarelamento indesejável, afetando o aspecto final do compósito polimerizado. Quando exposta à radiação luminosa compreendida entre 400 e 500nm (com pico de absorção em 480nm), a CQ aumenta sua energia cinética molecular e contribui de forma essencial para formação de radicais livres, o que desencadeia a reação de polimerização do material [4,7].

Pesquisadores incluíram diferentes fotoiniciadores na matriz orgânica dos compósitos odontológicos para agirem sozinhos ou sinergicamente com a CQ [8]. Fotoiniciadores líquidos como Fenilpropanodiona (PPD) que tem cor amarelo-claro tem substituído a CQ em formulações experimentais na tentativa melhorar a cinética de polimerização e diminuir o efeito de amarelamento observado com a CQ, principalmente em facetas cerâmicas anteriores [8,9,10,11]. Apesar de possuir pico de absorção na região ultravioleta-UV (390nm) [12,13,14,15], o PPD é considerado como um fotoiniciador que parece ser viável para formulações resinosas em Odontologia. Entretanto, pouco se sabia a respeito da sua efetividade na redução do “amarelamento” [8] e, principalmente, dos efeitos que pode provocar na estrutura do polímero em formação durante e após a polimerização e suas conseqüências nas propriedades físicas e mecânicas, bem como, no grau de conversão e resistência da união às estruturas dentais. Além disso, a geração de radicais livres com esse fotoiniciador pode não ser eficiente quando os LEDs são utilizados, uma vez que estas fontes de luz comumente não configuram alta intensidade de emissão luminosa fora da região da luz visível. No entanto, o PPD poderia ser muito eficaz quando a ampla faixa de emissão de luz das lâmpadas de quartzo-tungstenio-halogênio (QTH) fosse utilizada.

As unidades fotopolimerizadoras QTH são os aparelhos mais utilizados para ativar a polimerização dos compósitos odontológicos. Sua luz é produzida pelo fluxo de energia elétrica conduzida por um filamento de tungstênio extremamente delgado. Este filamento funciona como uma resistência que se torna altamente aquecida pela condução da corrente elétrica e passa a emitir uma radiação eletromagnética na forma de luz visível. Além disso, esses aparelhos possuem um sistema de filtro de radiação luminosa que seleciona o espectro de luz que chega a ponta do aparelho que é compreendido pela luz azul num amplo intervalo de comprimento de onda. Devido ao alto aquecimento observado durante o acionamento do aparelho essas unidades apresentam também um sistema de resfriamento interno por ventilação que minimiza danos ao aparelho e principalmente ao paciente durante a intervenção clínica [16].

As unidades LED foram introduzidas como alternativa para fotoativação dos compósitos odontológicos. No entanto, os aparelhos LED funcionam a partir de mecanismos diferentes das unidades QTH. O LED é um diodo semicondutor que quando energizado emite luz visível por isso LED (Diodo Emissor de Luz). A luz não é monocromática, mas consiste de uma banda espectral relativamente estreita e é produzida pelas interações energéticas do elétron. O processo de emissão de luz pela aplicação de uma fonte elétrica de energia é chamado eletroluminescência. Em qualquer junção P-N polarizada diretamente, dentro da estrutura, próximo à junção, ocorrem recombinações de lacunas e elétrons. Essa recombinação exige que a energia possuída por esse elétron, seja liberada, o que ocorre na forma de calor ou fótons de luz [17].

Portanto, o objetivo deste estudo foi avaliar a influência de duas fontes de luz e diferentes sistemas fotoiniciadores em cimentos resinosos experimentais no grau de conversão e na resistência da união de uma cerâmica à dentina. Esta tese foi apresentada em dois artigos que estão contemplados nos capítulos 1 e 2, cujos objetivos específicos foram:

1. Avaliar o efeito que a fotoativação com aparelhos LED ou QTH convencional, através de uma cerâmica, provocaria no grau de conversão de cimentos resinosos experimentais formulados com diferentes concentrações de CQ, PPD e a combinação de ambos.
2. Investigar a influência do LED e QTH convencional na resistência da união de uma cerâmica à dentina bovina utilizando cimentos resinosos experimentais com diferentes formulações do sistema fotoiniciador contendo CQ e/ou PPD.

CAPÍTULO 1

INFLUÊNCIA DE DIFERENTES FONTES DE LUZ, CONCENTRAÇÕES E COMBINAÇÕES DE FOTOINICIADORES NO GRAU DE CONVERSÃO DE CIMENTOS RESINOSOS EXPERIMENTAIS

RESUMO

O objetivo deste estudo foi avaliar a influência de diferentes fotoiniciadores no grau de conversão de cimentos resinosos fotoativados com LED e QTH através de uma faceta cerâmica. Sete cimentos experimentais a base de resina foram manipulados de maneira que na matriz orgânica padrão o único componente variável foi o fotoiniciador. Diferentes concentrações e combinações de canforoquinona (CQ) e Fenilpropanodiona (PPD) foram adicionadas aos cimentos conforme segue: C5=0,5% p CQ; C8=0,8% p CQ; P5=0,5% p de PPD; P8=0,8% p de PPD; C1P4=0,1% p CQ e 0,4% p PPD; C4P1=0,4% p CQ e 0,1% p PPD; e C4P4=0,4% p CQ e 0,4% p PPD. Quarenta e duas amostras divididas em 14 grupos foram preparadas para Espectroscopia FTIR (n=3). As amostras foram confeccionadas em molde circular de teflon, sobre o qual foi posicionado um disco de cerâmica da cor A3 (IPS e.max Ceram, Ivoclar /Vivadent) e a fotoativação realizada através da cerâmica com QTH (XL2500, 3M/ESPE) e LED (Ultralume Led5, Ultradent), por 100 s. Após armazenagem por 24 h a 37°C na ausência de luz, as amostras foram trituradas, misturadas com Brometo de Potássio (KBr) e prensadas para obtenção de pastilhas para análise. A estatística não mostrou diferença significativa entre as fontes de luz ($p > 0,05$). O cimento P8 apresentou a maior média de grau de conversão para QTH ($60 \% \pm 1,6$) e para o LED ($58,8 \% \pm 4,3$). Com QTH, P8 apresentou diferença estatística significativa quando comparado com C1P4 ($50,7 \% \pm 1,8$), C4P1 ($50,4 \% \pm 1,2$) e C5 ($47,1 \% \pm 1,2$). A mesma comparação feita com LED mostrou resultado semelhante, porém com diferença estatística significativa apenas aos cimentos C4P1 ($50,9 \% \pm 3,3$) e C5 ($48,4 \% \pm 2,5$). Assim, o PPD é uma alternativa viável para fabricação de cimentos fotoativados e a associação PPD/CQ pode também ser viável já que garante polimerização adequada aos cimentos resinosos.

Introdução

A polimerização dos compósitos odontológicos fotoativados geralmente é iniciada pelo complexo canforoquinona/amina, o qual produz radicais livres quando exposto à radiação luminosa compreendida num intervalo de comprimento de onda entre 400 e 500nm [1,2]. A eficiência desse sistema afeta propriedades que clinicamente são importantes para o bom desempenho do compósito tais como: grau de conversão, velocidade de polimerização e profundidade de cura [3,4].

A canforoquinona (CQ) é um componente sólido que contém em sua estrutura molecular um grupamento cromático amarelo que pode, em algumas situações, comprometer o resultado estético final de restaurações confeccionadas com materiais à base de resina [5]. Por esse motivo, tem sido sugerido o uso de novos iniciadores fotossensíveis menos amarelo para formulações resinosas na tentativa de minimizar problemas relacionados à instabilidade de cor observada com a CQ, como o “amarelamento”.

Derivados de óxidos acilfosfínicos e α -diketonas, como o Phenilpropanodiona (PPD), apesar de possuir pico máximo de absorção na região ultravioleta-UV (390nm) [6,7], constitui alternativa potencial de fotoiniciador que parece ser viável para formulações resinosas em Odontologia. O PPD poderia atuar sozinho como fotoiniciador ou em associação com a CQ, caracterizando uma ação sinérgica e simultânea para formação de radicais livres, que poderia favorecer o desempenho dos materiais à base de resina. Entretanto, pouco se sabe a respeito da efetividade do PPD na redução do “amarelamento” [8] e, principalmente, dos efeitos que pode provocar na estrutura do polímero em formação durante e após a polimerização e suas conseqüências nas propriedades mecânicas. Segundo Ogunyinka *et al.* em 2007, o PPD produziu menor velocidade de polimerização sem afetar

drasticamente o grau de conversão final do polímero quando comparado às formulações com CQ [9]. Outros autores sugeriram que a velocidade de polimerização mais baixa diminuiria o desenvolvimento da tensão de contração, favorecendo a união [10], porém ainda não há consenso entre os pesquisadores [11].

Desde a introdução dos compósitos odontológicos fotoativados, as fontes de luz são fabricadas para ativar de maneira eficiente materiais que utilizam a CQ como fotoiniciador. Desta maneira, tanto os aparelhos convencionais equipados com lâmpada de quartzo-tungstênio-halogênio (QTH), como as atuais unidades de luz emitida por diodo (LED), seriam eficazes para polimerização adequada dos compósitos com CQ. No entanto, com avanço das pesquisas e a suposta efetividade do PPD como fotoiniciador, fica a dúvida se estas fontes de luz seriam igualmente eficazes para polimerização de compósitos formulados com este componente. Dessa forma, LEDs que também emitem luz na região UV foram utilizados na odontologia. Além disso, a maioria dos trabalhos correlatos avaliou a influência tanto do LED como do QTH no grau de conversão e outras propriedades importantes, mas sem a interposição de um anteparo cerâmico [5,7,9]. Sendo assim, fica a dúvida se a presença da barreira cerâmica poderia produzir efeitos nas propriedades de cimentos resinosos, formulados com PPD e CQ, e fotoativados com LED ou QTH.

Assim, o presente estudo teve como objetivo avaliar o efeito que a fotoativação, através de uma cerâmica, utilizando LED ou QTH convencional provocaria no grau de conversão de cimentos resinosos experimentais formulados com diferentes concentrações de CQ, PPD e a combinação de ambos. A primeira hipótese seria que o PPD agindo sozinho, em diferentes concentrações, apresentaria menor grau de conversão que a CQ quando fotoativados com ambas as fontes de luz. A segunda hipótese seria que a associação

de CQ/PPD na mesma matriz orgânica promoveria maiores valores de grau de conversão que quando utilizados separadamente.

Materiais e Métodos

Obtenção dos cimentos resinosos experimentais

Sete cimentos experimentais à base de resina foram manipulados a partir de uma combinação padronizada de monômeros acrilatos e partículas de carga inorgânica que atualmente são muito utilizados pelos fabricantes de compósitos odontológicos. Assim, todos os cimentos experimentais apresentavam como mistura-padrão os seguintes componentes e concentrações: a fase orgânica representou 35% p do material dos quais 50% p de Bis-GMA (bisfenol glicidil metacrilato), 20% p de TEGDMA (trietileno glicol dimetacrilato) e 30% p de UDMA (uretano dimetacrilato), formando a matriz orgânica. A fase inorgânica representou 65% p do material, sendo 25% p de sílica coloidal e 75% p de bário-alumínio-silicato. Além desses componentes, foi adicionada à matriz orgânica 0,4% p de uma amina terciária (DMAEMA-dimetilaminoetilmetacrilato) e 0,1% p de Hidroquinona (BHT-hidroxibutiltolueno) como inibidor.

Na formulação da matriz orgânica dos compósitos experimentais, o único componente que sofreu variação foi o fotoiniciador. Foram utilizados como fotoiniciador e co-iniciador a canforoquinona (CQ) e a phenilpropanodiona (PPD). Os fotoiniciadores foram adicionados à matriz orgânica individualmente em diferentes concentrações e também combinados para agirem sinergicamente na mesma matriz.

Cada componente proporcionado foi pesado em balança analítica com precisão de 0,0001g. Inicialmente, a homogeneização da mistura foi efetuada manualmente em gral de vidro com espátula 36 em sala com iluminação controlada. Posteriormente, foi utilizado espatulador mecânico à vácuo por 5 minutos no mesmo ambiente. Os cimentos foram codificados e obedeceram as seguintes proporções, conforme consta na **Tabela 1**.

Tabela 1 – Nomenclatura e composição dos fotoiniciadores.

Cimentos	CQ (% p)	PPD (% p)
C5	0,5	-----
C8	0,8	-----
P5	-----	0,5
P8	-----	0,8
C1P4	0,1	0,4
C4P1	0,4	0,1
C4P4	0,4	0,4

Fontes de luz

Foram utilizadas duas fontes de luz, sendo uma com lâmpada de quartzo-tungstênio-halogênio (XL2500, 3M/ESPE, USA) e outra a base de diodos (Ultralume LED5 – Ultradent, USA). A potência da luz liberada (mW) dos aparelhos foi verificada com medidor de potência (Ophir Optronics, USA). Em seguida, a irradiância (mW/cm^2) foi determinada dividindo a potência da luz pela área da ponta dos aparelhos (Tabela 3). A distribuição espectral foi obtida por meio de um espectrômetro (USB2000, Ocean Optics, USA) (Figuras 1 e 2). Os dados da distribuição espectral e da irradiância foram integrados com o uso do software Origin 6.0 (Origin Lab Northampton, USA).

Fotoiniciadores

Os fotoiniciadores CQ (Aldrich) e PPD (Aldrich) foram utilizados conforme recebidos do fabricante. O espectro de absorção foi determinado usando Espectrômetro UV-Vis (Varian Cary 5G) (Figura 3). Somente o intervalo compreendido entre luz visível e ultravioleta foi de interesse (350–550 nm), pois este intervalo reflete a emissão da maioria das fontes de luz disponíveis. O espectro de absorção foi registrado para cada fotoiniciador separadamente (CQ e PPD).

Grau de Conversão

Três discos de cada cimento polimerizado foram preparados para espectroscopia com infravermelho transformada de Fourier (FTIR) totalizando, ao final, 42 amostras (n=3). Os discos foram confeccionados a partir de um molde circular de teflon preto (6 mm de diâmetro e 1 mm de altura) sobre o qual foi posicionado um disco (7 mm de diâmetro e 1,4 mm de espessura) de cerâmica feldspática reforçada por flúor-alumínio-silicato da cor A3 (IPS e.max Ceram – Ivoclar/Vivadent – Liechtenstein) e, em seguida, procedeu-se a fotoativação com o aparelho Ultralume LED5 ou XL2500, pelo período de tempo de 100 s. Depois de 24 h, a 37°C e protegidos da luz, cada espécime foi triturado em moinho de bola (Marconi, model MA590, Piracicaba-SP, Brazil). Logo após, 10 mg do pó triturado dos cimentos foi misturado com 100 mg de pó do sal de Brometo de Potássio (KBr). Estas misturas foram colocadas em um pastilhador (Aldrich, Milwaukee, WI, USA) e submetidas à compressão com carga de 8 tons em prensa hidráulica (Carver Laboratory Press, model 3648, Wabash, St Morris, USA). As pastilhas obtidas foram acomodadas individualmente

no dispositivo receptor dentro do espectrômetro FTIR (Bomem, model MB-102, Quebec-Canada) para análise. Os cimentos resinosos não polimerizados foram analisados usando uma janela metálica de silício e serviram como referência para o cálculo do grau de conversão.

As medidas foram registradas no modo de absorbância com o espectrômetro FTIR operando sob as seguintes condições: 300-4000 cm^{-1} de comprimento de onda, 4 cm^{-1} de resolução, 32 faixas de leitura. A porcentagem das duplas ligações de carbono não reagidas (C=C) foi determinada a partir da intensidade da taxa de absorbância das C=C alifáticas (pico em 1638 cm^{-1}) contrapondo-se ao padrão interno da máquina (C=C aromática, pico em 1608 cm^{-1}) antes e depois da polimerização dos espécimes. O grau de conversão foi determinado pela seguinte fórmula:

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

$$\text{Grau de conversão (\%)} = 100 - \text{Ligações duplas residuais (\%)}$$

Análise Estatística

Os dados registrados pelo espectrômetro foram transformados em médias percentuais, que por sua vez foram submetidas à análise de variância dois critérios e as médias com diferença estatística significativa foram submetidas ao teste de Tukey em nível de 5% de significância.

Resultados

A Tabela 2 mostra os valores percentuais médios do grau de conversão dos sete cimentos experimentais submetidos à análise por espectroscopia FTIR.

Tabela 2 - Médias do grau de conversão (%) para os cimentos experimentais, fotoativados pelas duas fontes de luz.

CIMENTOS	QTH (%)	LED (%)
P8	60,0 (1,6) a, A	58,8 (4,3) a, A
C4P4	57,6 (0,4) a, A	56,2 (3,9) ab, A
P5	54,0 (1,1) ab, A	55,3 (0,3) ab, A
C8	54,1 (3,7) ab, A	54,5 (2,4) abc, A
C1P4	50,7 (1,8) bc, A	53,3 (1,7) abc, A
C4P1	50,4 (1,2) bc, A	50,9 (3,3) bc, A
C5	47,1 (1,2) c, A	48,4 (2,5) c, A

Minúsculas: comparações em colunas. Maiúsculas: comparações em linhas. Médias seguidas de letras distintas diferem estatisticamente em nível de 5% de significância pelo teste de Tukey.

A análise dos dados mostrou que não houve diferença estatística significativa entre as duas fontes de luz para todas as sete formulações de cimentos ($p > 0,05$). Entretanto, a análise individual das fontes de luz revelou que o cimento P8 apresentou a maior média de grau de conversão, tanto para o QTH quanto para o LED. Com QTH, P8 apresentou diferença estatística significativa em relação aos cimentos C1P4, C4P1 e C5 ($p > 0,05$). Com LED a diferença estatística foi significativa apenas em relação aos cimentos C4P1 e C5 ($p > 0,05$). O cimento C5 apresentou redução evidente do grau de conversão para ambas as fontes de luz com diferença estatística significativa quando comparado com P5, que tinha a mesma concentração.

A Tabela 3 mostra os dados relativos às fontes de luz na presença ou não do disco de cerâmica. Pode ser observado que ao atravessar a barreira cerâmica com 1,4mm de

espessura da cor A3, ocorreu diminuição da irradiância e pouca ou nenhuma modificação no pico de emissão das fontes de luz.

Tabela 3 – Irradiância, dose de energia e pico de emissão de luz, registrados com e sem a presença do anteparo cerâmico para fotoativação com os dois fotoativadores utilizados.

Cerâmica	Luz	Fontes de Luz	
		QTH (XL2500)	LED (Ultralume LED5)
SEM	Irradiância	850 mW/cm ²	1300 mW/cm ²
	Pico Emissão	487 nm	454 nm
	Dose Energia	85 J/cm ²	130 J/cm ²
COM	Irradiância	460 mW/cm ²	715 mW/cm ²
	Pico Emissão	491 nm	454 nm
	Dose Energia	46 J/cm ²	71,5 J/cm ²

As Figuras 1 e 2 mostram as curvas de distribuição da luz emitida pelas fontes de luz dentro do espectro luminoso e compara esse fator com e sem o anteparo cerâmico. A Figura 3 mostra o pico de absorção da luz para cada fotoiniciador utilizado.

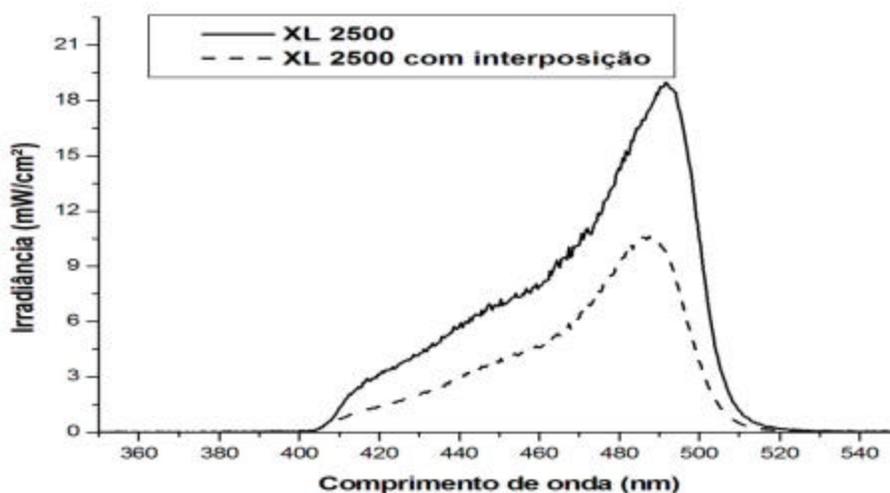


Figura 1 – Ilustração gráfica da distribuição da luz emitida pelo QTH XL2500 dentro do espectro luminoso.

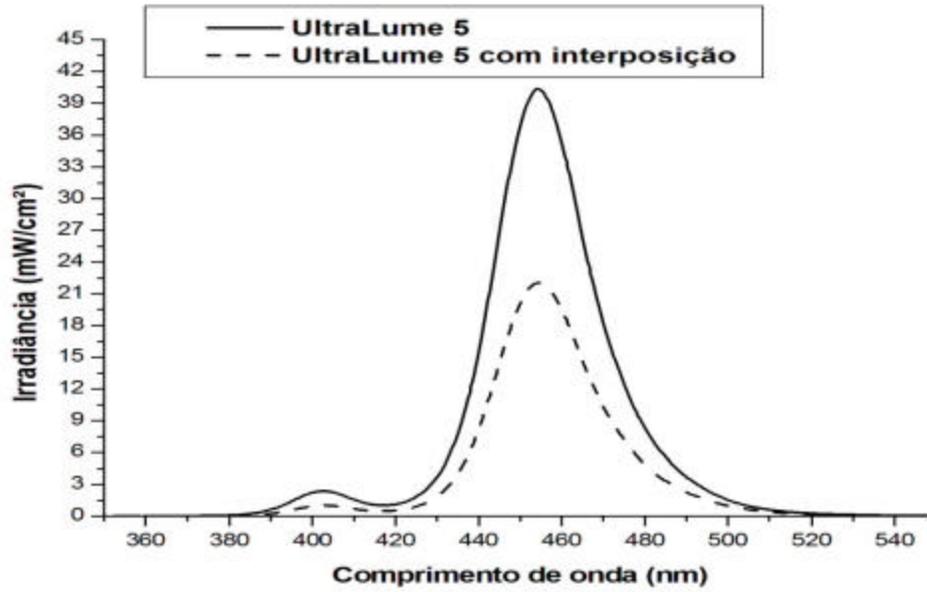


Figura 2 – Ilustração gráfica da distribuição da luz emitida pelo LED (Ultralume 5) dentro do espectro luminoso.

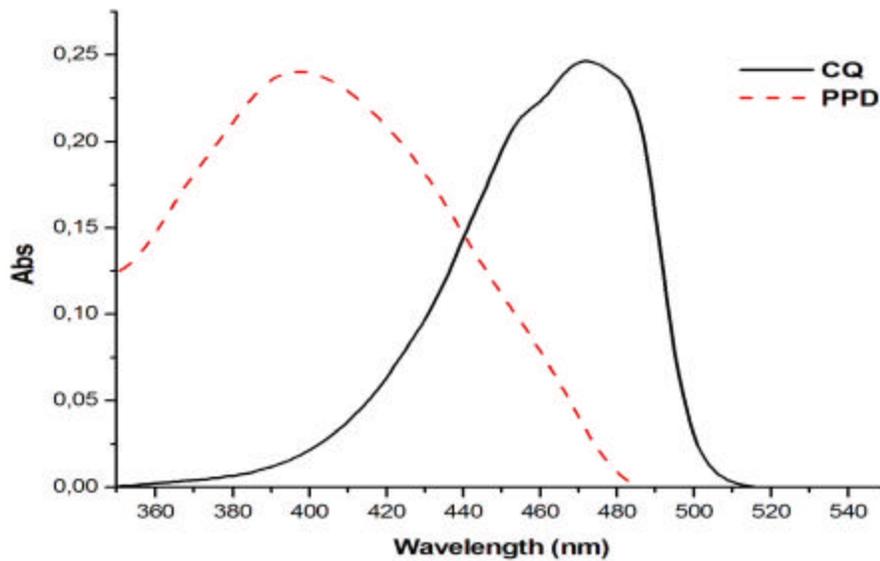


Figura 3 – Ilustração gráfica do espectro de absorção dos fotoiniciadores CQ e PPD.

Discussão

Muitos estudos demonstram que o grau de conversão e, conseqüentemente, as propriedades físicas dos compósitos odontológicos têm uma relação direta com a quantidade total de energia luminosa disponibilizada (dose de energia) durante a fotoativação [12,13]. Todavia, não se pode afirmar que esta correlação seja linear porque não há aumento significativo na conversão das C=C com dose de energia acima de determinados valores [14,15].

A produção de radicais livres durante a polimerização dos compósitos fotoativados é diretamente proporcional à luz absorvida pelo fotoiniciador contido na matriz orgânica [10]. Além disso, fotoiniciadores com alto coeficiente de extinção molar têm maior capacidade de absorver fótons, produzir radicais livres e, supostamente, contribuir para maiores valores no grau de conversão [7].

Dentro desses conceitos, foi delineado este estudo que utilizou um fotoiniciador alternativo, do grupo das α -diketonas, e que potencialmente poderia se tornar uma escolha viável para formulações atuais de compósitos restauradores frente à CQ. As fontes de luz utilizadas em odontologia são fabricadas para polimerizar os compósitos que contêm CQ como fotoiniciador, sejam para uso como material restaurador ou agente cimentante. Sendo assim, o PPD que mostra pico de absorção numa região moderadamente distante da CQ, poderia levar desvantagem na conversão das C=C, pois pouca energia estaria concentrada próxima a este comprimento de onda (390nm). Entretanto, isso não foi observado no presente estudo, já que não houve diferença estatística significativa entre as duas fontes de luz para os diferentes cimentos experimentais. Provavelmente, isso ocorreu devido ao fato dos aparelhos LED como o Ultralume LED5 (Ultradent Products), a exemplo das unidades

halógenas, abrangerem amplo intervalo de comprimento de onda (Figuras 1 e 2) e, dessa forma, foram capazes de fotoativar de maneira adequada tanto a CQ, quanto o PPD, aproximando bastante os valores de grau de conversão a ponto de igualá-los estatisticamente. Além disso, embora o pico de absorção do PPD seja em 390 nm ficou evidente que esse fotoiniciador é capaz de captar boa parte da energia disponibilizada fora do seu pico de absorção confirmando sua eficácia como fotoiniciador para compósitos odontológicos. Pode-se considerar que sua absorção na região entre 400 e 500 nm seja adequada para se alcançar níveis favoráveis de grau de conversão, o que reforça a importância do alto coeficiente de extinção molar atribuído ao PPD no estudo de Neumann *et al.* em 2005.

O cimento experimental P8 teve a maior média numérica de grau de conversão com as duas fontes de luz e apresentou diferença estatística significativa em relação à C1P4, C4P1 e C5 para QTH e à C4P1 e C5 para LED. Este fenômeno provavelmente ocorreu porque maiores concentrações de fotoiniciadores tendem a elevar o grau de conversão, uma vez que maior número de moléculas estaria disponível para iniciar a reação de polimerização promovendo aumento da produção de radicais livres, o que favoreceria a conversão [8]. Enfatizando ainda essa questão verificou-se que todos os cimentos com 0,8% p de concentração, independente do fotoiniciador, mostraram tendência de superioridade em relação àqueles com 0,5% p.

A análise comparativa entre os cimentos P5 e C5 mostrou que houve diferença estatística significativa com superioridade evidente para o P5 quando fotoativado tanto pelo QTH quanto pelo LED. Esse dado confirma que o PPD na concentração de 0,5% p foi mais eficiente que a CQ, provavelmente por configurar baixa velocidade de reação já que seu

mecanismo de formação de radicais livres ocorre pela clivagem das moléculas e abstração de prótons [6] que é mais lenta e provavelmente permite uma reorganização molecular mais favorável para conversão das C=C.

A associação de PPD e CQ buscando uma ação sinérgica com resultados supostamente melhores não foi confirmada neste estudo, pois o cimento C4P4 não apresentou diferença estatística significativa em relação ao P8. Este fato ocorreu em função do melhor aproveitamento dos fótons emitidos pelas fontes de luz. Neste caso, os fotoiniciadores possuem picos de absorção em diferentes faixas do espectro luminoso, entretanto podem absorver também a luz emitida (Figuras 1 e 2) compreendida pelo intervalo entre os picos o que tornou a absorção da luz mais efetiva de forma que o grau de conversão fosse desejável a ponto de se igualar àquele cimento que teve o melhor desempenho (P8).

Outro aspecto considerado foi a interposição de uma interface cerâmica que apesar de não ser o foco principal do estudo causou modificação da irradiância de luz que chegou ao agente cimentante [16,17]. Em geral, restaurações cerâmicas mais espessas ou de cor escura são mais críticas em relação à qualidade e quantidade da luz que incide no cimento resinoso que está sob a restauração, levando muitas vezes à deficiência na conversão do cimento [18]. Tendo em vista tais considerações, tornou-se necessário o prolongamento do tempo de exposição para 100 s, o que aumenta a dose de energia e teoricamente, preveniria a ocorrência deste fenômeno. Com a interposição da cerâmica houve diminuição da irradiância e da dose de energia, mas a qualidade do espectro de luz não sofreu alteração (Tabela 3). Assim, a diminuição da irradiância poderia caracterizar desvantagem para as formulações testadas mesmo com 100 s de exposição à luz, principalmente àquelas

formuladas com PPD, que tem menor velocidade de polimerização. No entanto, devido ao seu alto coeficiente de extinção molar, o PPD recebeu e aproveitou muito bem a menor dose de energia que chegou ao cimento, emitida pelas fontes de luz que convencionalmente produzem mais próximo do espectro de absorção da CQ.

Portanto, podemos afirmar que a primeira hipótese verificada foi rejeitada, já que grupo P8 mostrou os maiores valores de grau de conversão ao utilizar QTH ou LED. Apesar de apenas uma das combinações de PPD e CQ (C4P4), agindo sinergicamente, tenha sido capaz de produzir grau de conversão desejável e compatível com P8, que teve o melhor desempenho, podemos afirmar que a segunda hipótese verificada foi rejeitada.

Conclusões

Nas condições deste estudo é possível afirmar que tanto QTH quanto LED são efetivos na fotoativação de cimentos resinosos, garantindo grau de conversão desejável mesmo através de uma cerâmica da cor A3 com 1,4 mm de espessura. Além disso, PPD mostrou ser uma alternativa viável como fotoiniciador em cimentos resinosos e pode ser adequadamente fotoativado com aparelhos LED.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Stansbury JW. Curing dental resin and composites by photopolymerization. *J Esthet Dent.* 2000;12(6):300-8.
2. Rueggeberg FA. Contemporary issues in photocuring. *Compendium* 1999;20(Suppl. 25):4-15.
3. Calheiros FC, Daronch M, Rueggeberg FA, Braga RR. Influence of irradiance energy on the degree of conversion, polymerization rate and shrinkage stress in an experimental resin composite system. *Dent Mater.* 2008 Sep;24(9):1164-8. Epub 2008 Mar 4.
4. Neves AD, Discacciati JAC, Oréfice RL, Yoshida MI. Influence of the power density on the kinetics of photopolymerization and properties of dental composites. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 2005 Feb 15;72(2):393-400.
5. Schneider LFJ, Pfeifer CSC, Consani S, Prahl SA, Ferracane JL. Influence of photoinitiator type on the rate of polymerization, degree of conversion, hardness and yellowing of dental resin composites. *Dent Mater.* 2008 Sep;24(9):1169-77. Epub 2008 Mar 5.
6. Sun GJ, Chae KH. Properties of 2,3-butanedione and 1-phenyl-1,2-propanedione as new photosensitizers for visible light cured dental resin composites. *Polymer* 2000;41:6205-12.

7. Neumann MG, Miranda Jr WG, Schmitt CC, Rueggeberg FA, Correa IC. Molar extinction coefficients and photon absorption efficiency of dental photoinitiators and light curing units. *J Dent.* 2005 Jul;33(6):525-32. Epub 2005 Mar 19.
8. Park YJ, Chae KH, Rawls HR. Development of a new photoinitiation system for dental light-cured composites resin. *Dent Mater.* 1999 Mar;15(2):120-7.
9. Ogunyinka A, Palin WM, Shortall AC, Marquis PM. Photoinitiation chemistry affects light transmission and degree of conversion of curing experimental dentin resin composites. *Dent Mater.* 2007 Jul;23(7):807-13. Epub 2006 Aug 17.
10. Watts DC. Reaction kinetics and mechanics in photo-polymerized networks. *Dent Mater* 2005; (21):27-35.
11. Lu H, Stansbury JW, Bowman CN. Impact of curing protocol on conversion and shrinkage stress. *J Dent Res* 2005; (84):822-6.
12. Halvorson RH, Erikson RL, Davidson CL. Energy dependent polymerization of resin-based composite. *Dent Mater* 2002; (18):463-9.
13. Emami N, Soderholm KJ. How light irradiance and curing time affect monomer conversion in light-cured resin composites. *Eur J Oral Sci* 2003;(111):536-42.
14. Calheiros FC, Braga RR, Kawano Y, Ballester RY. Relationship between contraction stress and degree of conversion in restorative composites. *Dent Mater* 2004;(20):939-46.

15. Sakaguchi RL, Berge HX. Reduced light energy density decreases post-gel contraction while maintaining degree of conversion in composites. *J Dent* 1998;(26):695-700.
16. O'Keef KL, Pease PL, Herrin HK. Variables affecting the spectral transmittance of light through porcelain veneers. *J Prosthet Dent* 1991;(66):434-8.
17. Chan KC, Boyer DB. Curing light-activated composite cement through porcelain. *J Dent Res* 1989;(68):476-80.
18. Myers ML, Caughman WF, Rueggeberg FA. Effect of restoration composition, shade, and thickness on the cure of a photoactivated resin cement. *J Prosthodont* 1994;(3):148-57.

CAPÍTULO 2

EFEITO DO FOTOINICIADOR EM CIMENTOS RESINOSOS EXPERIMENTAIS E DUAS FONTES DE LUZ NA RESISTÊNCIA DA UNIÃO DE UMA CERÂMICA À DENTINA

RESUMO

O objetivo deste estudo foi avaliar o efeito de diferentes fotoiniciadores na resistência de união de cimentos resinosos fotoativados utilizados para fixação de uma cerâmica à dentina bovina. Sete cimentos resinosos experimentais foram manipulados de maneira que na matriz orgânica padrão o único componente variável fosse o fotoiniciador. Diferentes concentrações e combinações de Canforoquinona (CQ) e Fenilpropanodiona (PPD) foram adicionadas aos cimentos, conforme segue: C5=0,5% p CQ; C8=0,8% p CQ; P5=0,5% p PPD; P8=0,8% p PPD; C1P4=0,1% p CQ e 0,4% p PPD; C4P1=0,4% p CQ e 0,1% p PPD; e C4P4=0,4% p CQ e 0,4% p PPD. Discos cerâmicos silanizados foram unidos à dentina bovina com os cimentos experimentais, que foram fotoativados com LED (Ultralume Led 5) e QTH (XL 2500), por 100 s. Após 24 h a 37°C e 100% de umidade relativa, os corpo-de-prova foram cortados em palitos e submetidos ao teste de microtração (μ TS) em máquina de ensaios universal Instron (Mod. 4411, USA). Os grupos P5, C5 e C4P1 mostraram diferença estatística significativa frente às duas fontes de luz, sendo que P5 ($19,6 \pm 3,51$) e C5 ($16,8 \pm 1,62$) foram maiores com QTH e C4P1 ($20,1 \pm 3,40$) com o LED. Além disso, P5 obteve a maior média de resistência com QTH, porém sem diferença estatística significativa de C5, C4P4 e P8. Para o LED, C4P1 obteve a maior média de resistência com diferença estatística significativa em relação aos demais grupos. Considerando as duas fontes de luz e as diferentes concentrações e combinações de fotoiniciadores verificou-se que boa resistência de união pode ser obtida quando o LED é associado combinações de CQ e PPD agindo sinergicamente na matriz orgânica de cimentos resinosos. Além disso, o PPD é um fotoiniciador apropriado para formulações de cimentos a base de resina podendo atuar sozinho ou como co-iniciador junto com a CQ.

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a demanda por restaurações da cor dos dentes naturais tem aumentado entre clínicos e pacientes. Restaurações totalmente cerâmicas, especialmente as facetas, são alternativas apropriadas para reconstrução da estrutura dental perdida em dentes anteriores, pois quando unidas ao esmalte ou dentina provêm estética e resistência desejáveis [1]. Os sistemas cerâmicos promovem estética superior aos compósitos porque permitem melhor transmissão e refletância da luz, reproduzindo a profundidade de translucência e cor dos dentes naturais [2]. Entretanto, o sucesso clínico com essas restaurações requer que as mesmas estejam unidas ao dente com material que ofereça, entre outras propriedades, alta resistência, baixa solubilidade e baixa espessura de película adesiva, que comumente são obtidas com agentes cimentantes à base de resina fotoativada [3,4,5].

Os cimentos à base de resina fotoativada são freqüentemente eleitos para fixação de coroas totais cerâmicas e facetas laminadas em dentes anteriores. São materiais que favorecem tempo de trabalho mais longo facilitando a inserção da restauração na cavidade preparada, além de simplificar a remoção de excessos até o momento da fotoativação. Entretanto, estes cimentos apresentam reduzida polimerização em áreas de difícil acesso à luz (restaurações MOD), principalmente em restaurações com baixa translucência, alta opacidade ou com espessura superior a 2,0 mm, situação em que seria mais indicado o uso dos cimentos resinosos com dupla polimerização [6].

Os cimentos resinosos fotoativados são compósitos microhíbridos comercializados em sistemas de pasta única que apresentam matriz orgânica constituída de monômeros

acrilatos como Bis-GMA e UDMA, além de monômeros diluentes como o TEGDMA [7]. Apresentam também componentes fotossensíveis de extrema importância para o processo de polimerização que absorvem a luz provocando aumento da cinética molecular que é fundamental para iniciar a conversão da mistura oligomérica em polímero com rede de ligações cruzadas [8,9].

O fotoiniciador dos cimentos ativados pela luz visível constitui um componente “chave” para a eficiência da polimerização, contribuindo sobremaneira para formação de polímeros com propriedades físicas e mecânicas adequadas. Portanto, boa interação entre a capacidade de absorção do fotoiniciador e o espectro de emissão da fonte de luz maximizaria o fornecimento e a eficiência de absorbância dos fótons, conferindo propriedades desejáveis ao material [8,10]. Segundo Neumann *et al.*, em 2005, o fotoiniciador deve apresentar preferencialmente alto coeficiente de extinção molar, assim alta absorção de fótons torna-se possível mesmo com baixa concentração de moléculas, o que agrega qualidade e eficiência à cinética de polimerização [10].

Um fotoiniciador amplamente utilizado para formulação de compósitos odontológicos é a canforoquinona (CQ) [8,12]. A CQ é um componente sólido amarelo que contém em sua estrutura molecular um grupamento cromático não descolorante que em grandes quantidades nas formulações resinosas pode levar ao amarelamento indesejável, afetando o aspecto final do material polimerizado. Após a absorção da luz visível (azul), compreendida no intervalo de comprimento de onda entre 400 e 500 nm (com pico em 468 nm), a CQ atinge um estado de excitação simples “*singlet state*” que não envolve mudanças na estrutura molecular do oligômero. Em seguida, passa ao estado mais excitado “*triplet state*” com tempo de meia-vida curto, porém importante para que a CQ atinja seu estado

mais complexo de alta excitação molecular conhecido como “*exciplex*”, no qual ela abstrai um átomo de hidrogênio da amina terciária resultando na formação de radicais livres, o que desencadeia a reação de polimerização [8,11].

Recentemente, fabricantes incluíram diferentes fotoiniciadores na matriz orgânica dos compósitos para agirem sozinhos ou sinergicamente (como co-iniciadores) com a CQ [13]. Componentes derivados de óxidos acilfosfínicos e α -diketonas vêm sendo utilizados na formulação de compósitos odontológicos para melhorar a cinética de polimerização e até mesmo diminuir o efeito de amarelamento, fator indesejável principalmente no processo de fixação de facetas cerâmicas anteriores [13,14,15,16]. Diferentemente da CQ, o pico de absorção desses novos componentes está principalmente próximo à região dos raios ultravioleta (aproximadamente 390nm) e estende-se timidamente para região da luz visível (azul) do espectro luminoso [13,17,18]. Neste caso, a geração de radicais livres pode não ser muito eficiente quando os LEDs são utilizados, uma vez que estas fontes de luz não configuram alta intensidade de emissão luminosa fora da região da luz visível; no entanto, provavelmente poderiam ser muito eficazes quando a ampla faixa de emissão de luz das lâmpadas halógenas fosse utilizada.

Sendo assim, podemos considerar que o sucesso clínico das facetas cerâmicas é multifatorial e que a durabilidade dessas restaurações não depende apenas da natureza e espessura da cerâmica, mas primordialmente das propriedades físicas e mecânicas obtidas no cimento resinoso após sua fotoativação.

Portanto, o propósito deste estudo foi investigar a influência de diferentes formulações do complexo fotoiniciador de cimentos resinosos experimentais fotoativados por LED e QTH na resistência da união de uma cerâmica a dentina bovina. A primeira

hipótese verificada foi que os valores de resistência de união para os cimentos formulados com PPD em diferentes concentrações seriam inferiores às mesmas formulações com CQ quando fotoativados por LED ou QTH. A segunda hipótese verificada foi que os valores de resistência da união com QTH seria m superiores ao LED quando uma combinação de CQ e PPD estivesse agindo sinergicamente na matriz orgânica do cimento experimental.

MATERIAIS E MÉTODO

Obtenção dos cimentos resinosos experimentais

Sete cimentos experimentais à base de resina foram manipulados a partir de uma combinação padronizada de monômeros acrilatos e partículas de carga inorgânica que atualmente são muito utilizados pelos fabricantes de compósitos odontológicos. Assim, todos os cimentos experimentais apresentavam como mistura-padrão os seguintes componentes e concentrações: a fase orgânica representou 35% p do material dos quais 50% p de Bis-GMA (bisfenol glicidil metacrilato), 20% p de TEGDMA (trietileno glicol dimetacrilato) e 30% p de UDMA (uretano dimetacrilato), formando a matriz orgânica. A fase inorgânica representou 65% p do material, sendo 25% p de sílica coloidal e 75% p de bário-alumínio-silicato. Além desses componentes, foi adicionada à matriz orgânica 0,4% p de uma amina terciária (DMAEMA-dimetilaminoetilmetacrilato) e 0,1% p de Hidroquinona (BHT-hidroxibutiltolueno) como inibidor.

Na formulação da matriz orgânica dos compósitos experimentais, o único componente que sofreu variação foi o fotoiniciador. Foram utilizados como fotoiniciador e co-iniciador a canforoquinona (CQ) e a phenilpropanodiona (PPD). Os fotoiniciadores

foram adicionados à matriz orgânica individualmente em diferentes concentrações e também combinados para agirem sinergicamente na mesma matriz.

Cada componente proporcionado foi pesado em balança analítica com precisão de 0,0001g. Inicialmente, a homogeneização da mistura foi efetuada manualmente em gral de vidro com espátula 36 em sala com iluminação controlada. Posteriormente, foi utilizado espatulador mecânico à vácuo por 5 minutos no mesmo ambiente. Os cimentos foram codificados e obedeceram as seguintes proporções, conforme consta na **Tabela 1**.

Tabela 1 – Nomenclatura e composição dos fotoiniciadores.

Cimentos	CQ (% p)	PPD (% p)
C5	0,5	---
C8	0,8	---
P5	---	0,5
P8	---	0,8
C1P4	0,1	0,4
C4P1	0,4	0,1
C4P4	0,4	0,4

Preparo dos corpos-de-prova

Para a confecção dos corpos-de-prova foi utilizado um sistema de união, um silano para pré-tratamento da cerâmica, um tipo de cerâmica feldspática para simular a restauração laminada e uma resina composta de ativação química. Os nomes comerciais, fabricantes e a composição de cada material estão descritos conforme consta no Quadro 1.

Quadro 1 – Descrição dos materiais utilizados

Nome Comercial	Fabricante	Composição
IPS e.max Ceram (Dentina/Esmalte)	Ivoclar/Vivadent, Liechtenstein	Cerâmica vítrea feldspática com Nano-fluorapatita (Cor: A ₃)
Rely X Ceramic Primer	3M/ESPE, St. Paul, MN, USA	Álcool, acetona, silano
Condicionador de Porcelanas	Dentsply De Trey, Konstanz, Germany	Ácido Fluorídrico 10%
Ácido Scotchbond	3M/ESPE, St. Paul, MN, USA	Ácido fosfórico 35%, sílica
Adper Single Bond 2	3M/ESPE, St. Paul, MN, USA	Bis-GMA*,GDMA*,UDMA*,HEMA*, sílica, etanol, copolímero de ácido acrílico e itacônico
Concise	3M/ESPE, St. Paul, MN, USA	Resinas Fluidas: Bis-GMA*; TEGDMA*; peróxido de benzoíla Pastas: Bis-GMA*, Quartzo, Dimetil p-toluidina, Peróxido de benzoíla

* Bis-GMA: Bisfenol-A diglicidil dimetacrilato; GDMA: Glicidil dimetacrilato; UDMA: Uretano dimetacrilato; HEMA: Hidróxietil metacrilato; TEGDMA: Trietilenoglicol dimetacrilato

Setenta incisivos bovinos hígidos e sem trincas foram cuidadosamente selecionados e incluídos em resina acrílica ativada quimicamente. Os dentes foram distribuídos aleatoriamente em 14 grupos (n=5), de acordo com os cimentos e as fontes de luz. O aparelho Ultralume LED 5 (Ultradent Products) registrou irradiância de 1300 mW/cm² e o QTH XL 2500 (3M/ESPE) 850 mW/cm².

As coroas foram cortadas, perpendicularmente ao eixo inciso-apical, em máquina de corte metalográfico Isomet 1000 (Buheler, Illinois, USA), aproximadamente 5 mm acima da junção amelo-cementária, sendo o fragmento incisal descartado. Em seguida, todo o esmalte coronário foi removido com auxílio de disco diamantado montado em motor de bancada para que a união se restringisse à dentina. Um leve desgaste com lixa de carbetto de

silício de granulação 600 foi realizado no plano de corte da coroa com a finalidade de produzir *smear layer* na superfície de dentina remanescente. A dentina preparada foi tratada com o sistema de união Adper™ Single Bond 2 (3M/ESPE) seguindo rigorosamente as recomendações do fabricante.

Discos cerâmicos com 7 mm de diâmetro por 1,4 mm de espessura, foram previamente confeccionados com cerâmica feldspática e.max Ceram (Ivoclar/Vivadent, Liechtenstein) dentina e esmalte da cor A3. Os discos foram tratados com ácido fluorídrico a 10% por 20 s, lavados com jato de água por 15 s cada lado e secados com jato de ar livre de óleo e água por 15 s cada lado. Em seguida, foram silanizados com Rely X Ceramic Primer (3M/ESPE) e unidos à dentina hibridizada por meio dos cimentos experimentais que foram fotoativados através dos discos cerâmicos por 100 s com LED ou luz de lâmpada de quartzo-tungstênio-halogênio.

A linha de cimentação foi padronizada com o auxílio de uma matriz de plástico auto-adesivo com orifício central de 5 mm de diâmetro e espessura aproximada de 200 µm que foi fixada na área de união. O conjunto cerâmica-cimento-dentina foi obtido com a acomodação do cimento sobre uma das faces tratadas da cerâmica e essa combinação foi, em seguida, posicionada sobre o orifício da matriz plástica previamente fixada ao substrato dental e o conjunto todo foi submetido à carga de 1 kgf por 30 s, antes da fotoativação. Ao redor do disco já cimentado, foi acoplada matriz metálica de 5 mm que delimitou a área e altura do bloco da resina composta quimicamente ativada Concise (3M/ESPE), que foi construído sobre a face superior exposta da cerâmica para possibilitar a confecção dos palitos para o ensaio mecânico de microtração. Após a polimerização da resina composta, a

matriz metálica foi removida e os corpos-de-prova acondicionados em recipiente fechado em estufa à 37°C com 100% de umidade relativa, por 24 h (Anexo).

Teste de resistência da união à microtração

Decorridas 24 h de armazenagem, os corpos-de-prova foram levados à máquina de corte Isomet 1000 (Buheler, Lake Bluff, Illinois, USA) e submetidos a cortes verticais seguindo os planos mesio-distal e vestibulo-lingual, de maneira que fossem obtidos palitos com medidas aproximadas de $0,7\pm 0,2$ mm em cada lado, mensuradas com paquímetro digital (Mitutoyo, Tóquio, Japão). De cada corpo-de-prova foi retirado o número máximo de palitos adequados para o teste. Foram considerados palitos adequados aqueles em que a área de união permanecia inteiramente preservada após o corte bem como as estruturas adjacentes às interfaces cerâmica-cimento-dentina deveriam oferecer extensão mínima de 5 mm e nenhum defeito superficial. Os corpos-de-prova que não permitiram obtenção de 6 palitos no mínimo foram descartados. Os palitos selecionados foram imediatamente levados a máquina de ensaios universal Instron, modelo 4411 (Norwood, MA, U.S.A.), equipada com dispositivo apropriado para o teste e célula de carga de 500 N, operando à velocidade de 0,5 mm/min até a ruptura da união.

Análise do padrão de fratura da interface de união em MEV.

Os palitos fraturados foram fixados em *stubs* metálicos com fita dupla-face de carbono (Electron Microscopy Sciences, Washington 19034 – USA) e resina composta fotoativada, de maneira que as interfaces fraturadas fossem mantidas expostas. Em seguida, os *stubs* montados foram lavados com água destilada em cuba ultra-sônica por 20 minutos, rapidamente secos com jato de ar e desidratados em recipiente fechado contendo sílica gel a

37°C por duas horas. Posteriormente, foram cobertos com ouro/paládio (Balzers, modelo SCD 050 sputter coater, Liechtenstein) e analisados em MEV, com aumento de 100 X, 500 X e 1000 X. Os padrões de fratura encontrados foram classificados de acordo com os seguintes critérios [24]:

- **Tipo I** – Fratura coesiva no cimento;
- **Tipo II** – Fratura coesiva na camada híbrida;
- **Tipo III** – Fratura coesiva na dentina;
- **Tipo IV** – Fratura mista envolvendo cerâmica, cimento e adesivo;
- **Tipo V** – Fratura mista envolvendo cimento, adesivo e camada híbrida;
- **Tipo VI** – Fratura mista envolvendo adesivo e camada híbrida;
- **Tipo VII** – Fratura mista envolvendo cimento e adesivo;
- **Tipo VIII** – Fratura mista envolvendo cimento e dentina;
- **Tipo IX** – Fratura mista envolvendo cimento e camada híbrida;
- **Tipo X** – Fratura mista envolvendo adesivo e dentina;

Análise estatística

Os dados coletados em kgf, no momento da ruptura, foram transformados em MPa e submetidos à análise de variância dois critérios e as médias ao teste de Tukey, em nível de 5% de significância ($\alpha=0,05$).

RESULTADOS

Teste de resistência da união à microtração (μ TS)

Os valores de resistência da união à microtração, considerando os fatores cimento e fontes de luz estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Valores de μ TS (MPa) para as diferentes concentrações e combinações de fotoiniciadores dos cimentos experimentais fotoativados com duas fontes de luz.

GRUPOS	FONTES DE LUZ	
	QTH (MPa)	LED (MPa)
C5	16,8 (1,62) a, AB	12,8 (1,66) b, B
C8	13,9 (2,25) a, B	14,8 (2,84) a, B
P5	19,6 (3,51) a, A	13,4 (3,03) b, B
P8	15,4 (2,34) a, AB	13,9 (1,56) a, B
C1P4	12,4 (1,43) a, B	12,7 (3,82) a, B
C4P1	13,4 (3,03) b, B	20,1 (3,40) a, A
C4P4	16,2 (2,93) a, AB	13,2 (1,12) a, B

Na linha, médias com letras minúsculas distintas diferem entre si em nível de 5% de significância.

Na coluna, médias com letras maiúsculas distintas diferem entre si em nível de 5% de significância.

A análise dos valores contidos na Tabela 2 mostrou que apenas três dos sete grupos apresentaram diferença estatística significativa ($p < 0,05$) quando fotoativados pelas diferentes fontes de luz: P5 (0,5% p PPD) e C5 (0,5% p CQ), maiores com QTH; e C4P1 (0,4% p CQ/0,1% p PPD), maior com LED. Nos demais grupos não houve diferença estatística entre as fontes de luz.

Observou-se que para QTH o grupo P5 apresentou a maior média de resistência de união seguido pelos grupos C5, C4P4 e P8, porém sem diferença estatística significativa ($p < 0,05$) entre si. O grupo P5 mostrou diferença estatística significativa apenas quando

comparado aos grupos C8, C1P4 e C4P1, os quais não apresentaram diferença estatística significativa em relação aos demais grupos.

Para o LED, o grupo C4P1 apresentou a maior média de resistência de união mostrando diferença estatística significativa em relação à todos os outros grupos ($p > 0,05$), os quais não se diferenciaram estatisticamente entre si.

A Figura 1 ilustra graficamente os dados obtidos após o teste de resistência de união com seus respectivos valores e desvio padrão, fixando-se o fator cimento em relação às duas fontes de luz.

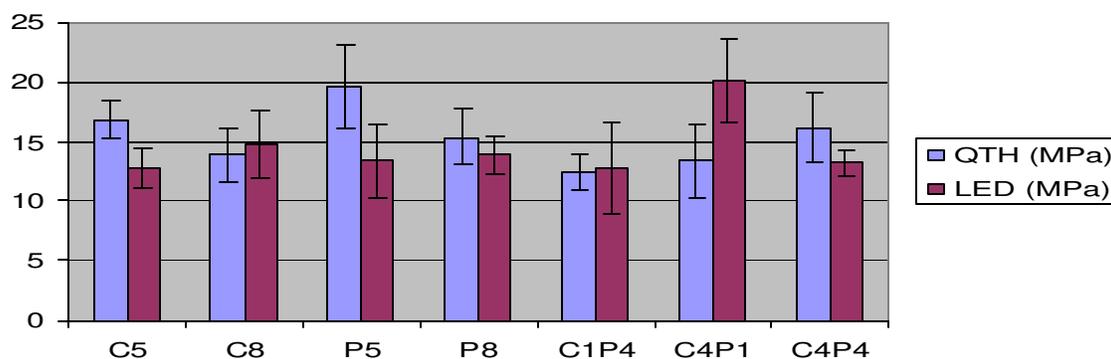


Figura 1 – Ilustração gráfica dos valores de resistência da união à microtração (MPa) para os diferentes grupos experimentais frente às duas fontes de luz.

Análise do padrão de fratura em MEV.

A distribuição percentual dos padrões de fratura observados após a análise das interfaces em microscopia eletrônica de varredura está representada na Figura 2.

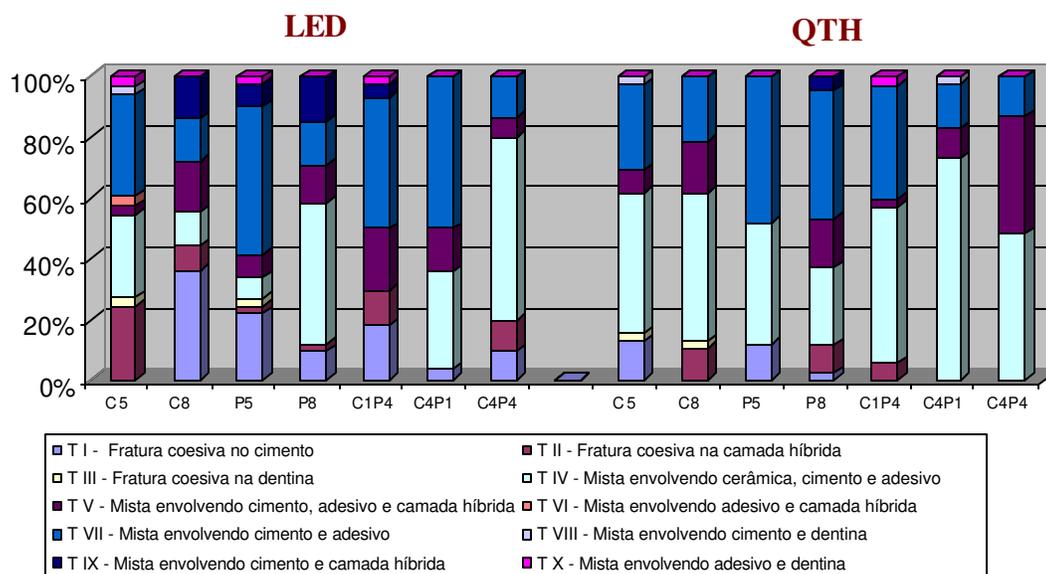


Figura 2 – Ilustração gráfica da classificação e distribuição dos padrões de fratura (%) entre os cimentos experimentais e as fontes de luz utilizadas.

Como se pode observar na Figura 2, a análise das interfaces fraturadas em MEV identificou 10 diferentes tipos de fraturas distribuídas em uma amostragem constituída por 539 palitos. As Figuras 3, 4 e 5 demonstram a conformação morfológica das interfaces fraturadas após o teste de microtração caracterizando os 3 tipos mais frequentes de fraturas observadas.

A interpretação das imagens mostrou que, em aspectos gerais, houve prevalência de fraturas Tipo IV (mista envolvendo cerâmica, cimento e adesivo) e Tipo VII (mista envolvendo cimento e adesivo) considerando todas as condições de interação testadas. Entretanto, ao considerar a influência de cada fonte de luz sobre os 7 cimentos experimentais observou-se que, para o LED prevaleceram fraturas Tipo VII com 31,5%. Para QTH, houve prevalência de fraturas Tipo IV com 47,5%. O grupo que registrou o maior valor de resistência da união quando fotoativado pelo aparelho LED (C4P1) mostrou prevalência de fraturas Tipo VII com 50%. No caso do QTH, o perfil dos padrões de fraturas foi diferente uma vez que para resistência da união, três grupos se destacaram em relação aos demais sendo que o grupo com maior média de μ TS (P5) e que se diferenciou estatisticamente de C8, C1P4 e C4P1, apresentou prevalência de fraturas Tipo VII com 48%. O grupo C5 que não se diferenciou estatisticamente (μ TS) do P5 e demais grupos, mostrou prevalência de fraturas Tipo IV com 46,5%, e, por fim, o grupo C4P4, com a mesma condição estatística do C5, apresentou prevalência de fraturas Tipo IV com 48,5%.

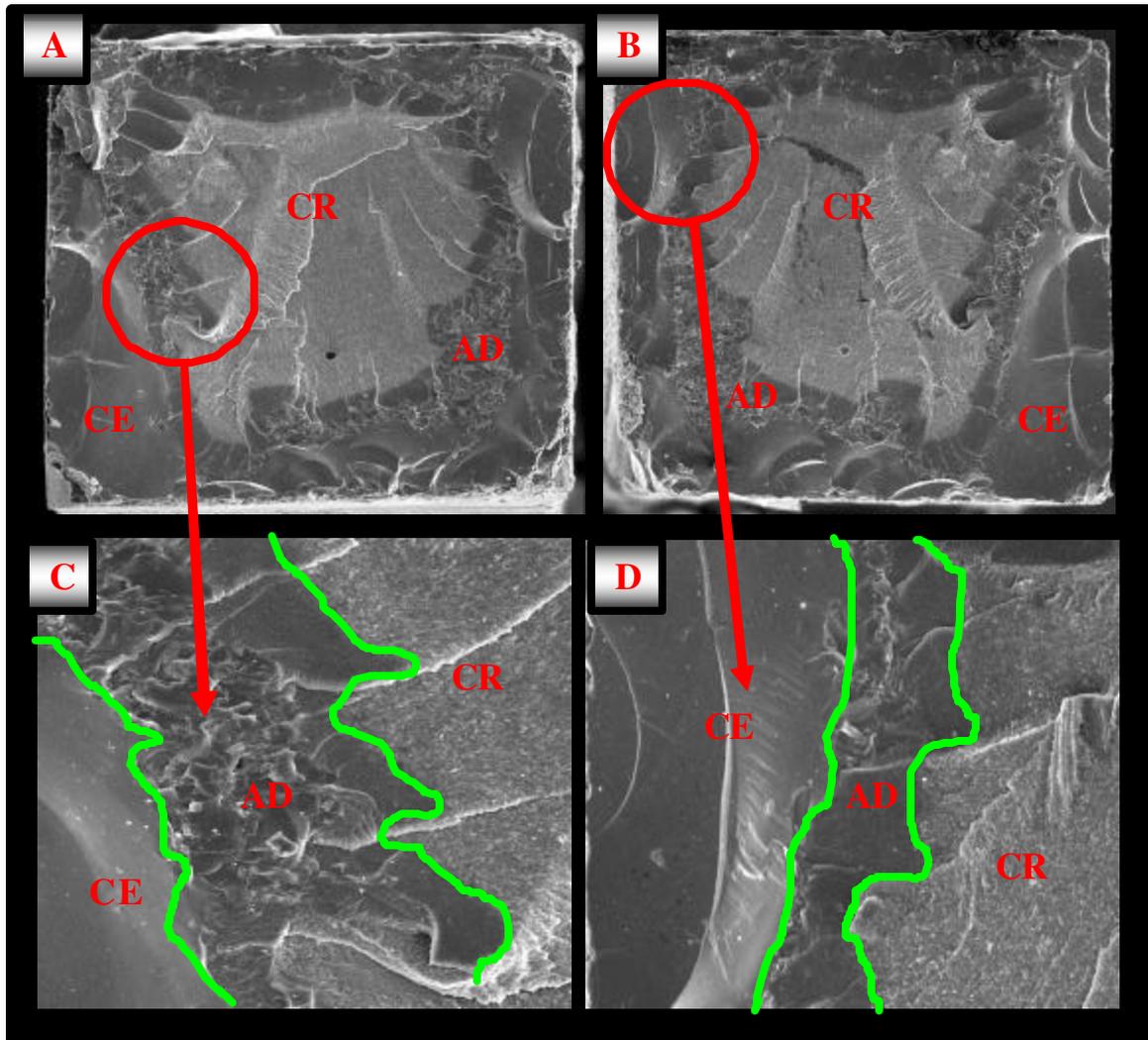


Figura 3 – Imagens capturadas em M.E.V. da interface de união após o teste de microtração. As figuras **A** e **B** correspondem a fragmentos opostos de uma mesma amostra fraturada e ilustram o padrão de fratura Tipo IV (100X). As figuras **C** e **D** demonstram, em maior aumento (500X), as estruturas presentes em **A** e **B** correspondentes às áreas delimitadas pelos círculos e que caracterizam esse tipo de fratura. Em maior aumento, foi possível visualizar, na região periférica da amostra, fratura coesiva na cerâmica (**CE**), bem como o mesmo tipo de fratura envolvendo de forma não delimitada o adesivo (**AD**) e o cimento resinoso (**CR**).

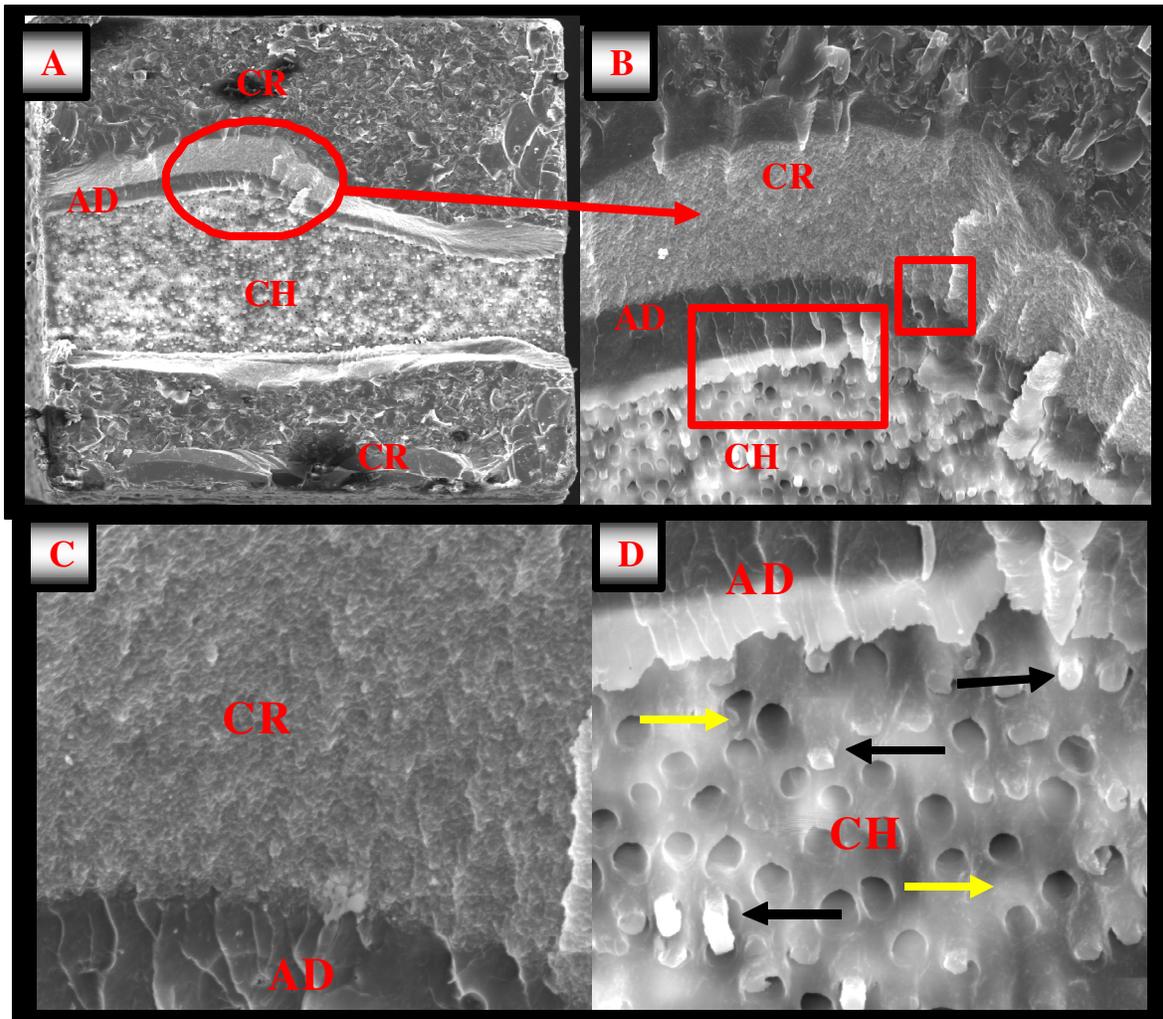


Figura 4 - Imagens capturadas em M.E.V. da interface de união após o teste de microtração. A figura **A** corresponde a um dos fragmentos da amostra fraturada e ilustra de maneira didática o padrão de fratura Tipo V (100X). A figura **B** demonstra, em maior aumento (500X) a região delimitada pelo círculo na figura **A** e evidencia os aspectos morfológicos da fratura mista que ocorreu entre o cimento resinoso (**CR**), o adesivo (**AD**) e a camada híbrida (**CH**). A figura **C** mostra, em maior aumento (1000X), as estruturas contidas no quadrado e evidencia a fratura coesiva ocorrida no cimento resinoso deixando claros aspectos morfológicos da superfície do cimento (**CR**) após a fratura, salientando uma matriz resinosa densa e sem porosidades, envolvendo as partículas inorgânicas, caracterizando uma morfologia em relevo. A figura **D** mostra, em maior aumento (1000X), as estruturas contidas no retângulo e evidencia a aparência da fratura coesiva ocorrida na camada híbrida (**CH**) com presença de túbulos dentinários vazios (**setas amarelas**) e prolongamentos resinosos fraturados (**setas pretas**).

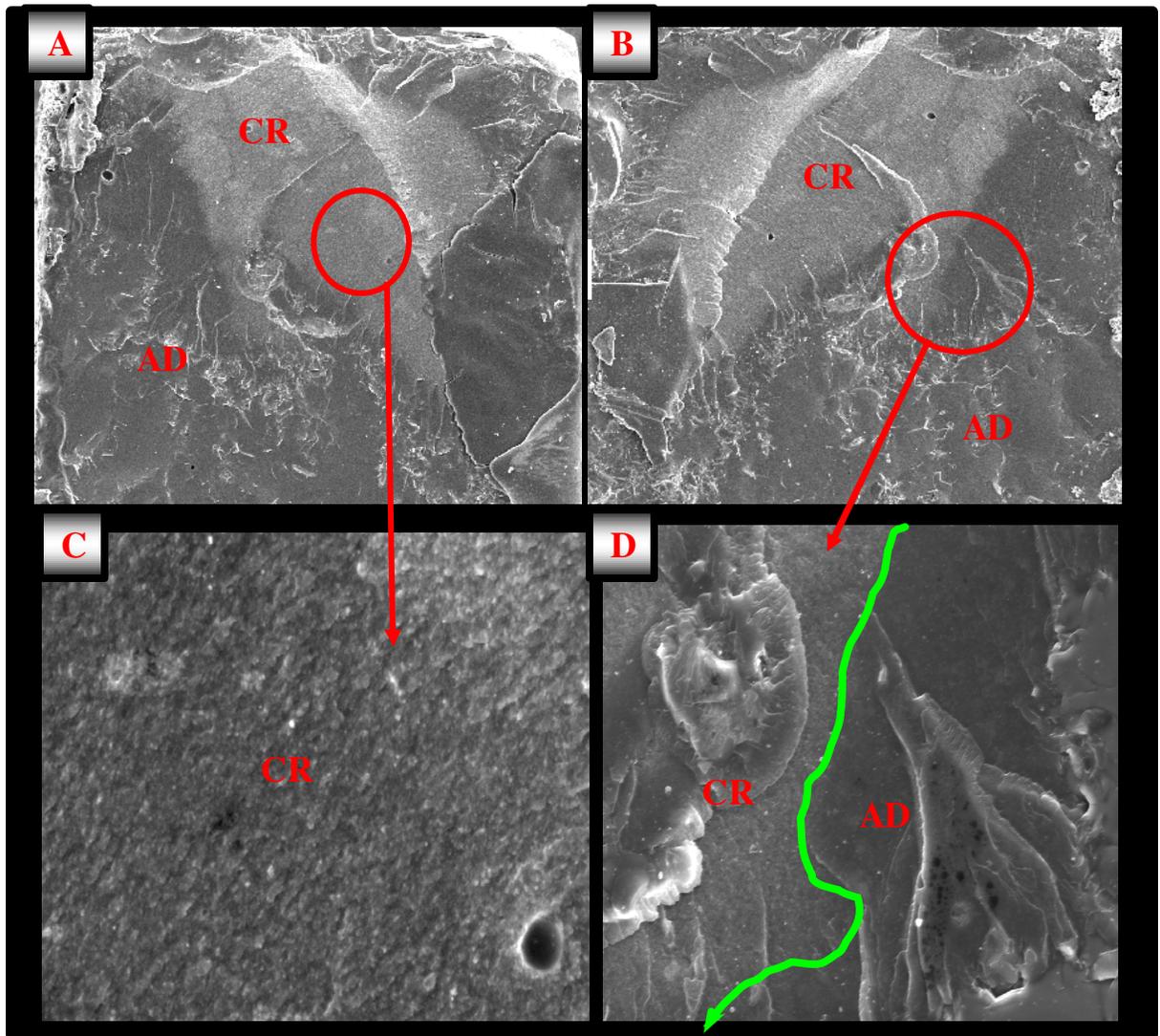


Figura 5 - Imagens capturadas em M.E.V. da interface de união após o teste de microtração. As figuras **A** e **B** correspondem a fragmentos opostos de uma mesma amostra fraturada e ilustram o padrão de fratura Tipo VII (100X). As figuras **C** e **D** demonstram, em maior aumento (500X), as estruturas presentes em **A** e **B** correspondentes às áreas delimitadas pelos círculos e que caracterizam esse tipo de fratura. Na figura **C**, em maior aumento, foi possível visualizar fratura coesiva no cimento resinoso (**CR**). O aspecto morfológico da superfície do cimento resinoso após a fratura coesiva mostrou uma matriz resinosa densa e sem porosidades envolvendo as partículas inorgânicas e caracterizando uma morfologia em relevo. Na figura **D**, em maior aumento, notou-se o mesmo tipo de fratura envolvendo o adesivo (**AD**) e o cimento resinoso, caracterizando também uma morfologia de superfície em relevo, porém com irregularidades um pouco mais acentuadas.

DISCUSSÃO

A estabilidade e longevidade das restaurações indiretas, especialmente as facetas cerâmicas anteriores, estão intimamente relacionadas com a qualidade da união com a estrutura dental. Por esse motivo, a escolha do agente cimentante e a técnica empregada são pontos que devem ser ponderados no ato da cimentação.

Os cimentos resinosos fotoativados constituem alternativa adequada para fixação de facetas anteriores com espessura de até 2 mm [6]. A polimerização desses compósitos é ativada pela luz e desencadeada pela reação de adição que envolve o componente fotoiniciador, comumente a CQ, e um co-iniciador que é uma amina terciária [12,19]. A interação química equilibrada entre fotoiniciador e matriz orgânica é fundamental para uma polimerização eficiente que assegure propriedades físicas e mecânicas satisfatórias ao polímero. Adicionalmente, a coincidência entre o espectro de emissão luminosa da fonte de luz e a capacidade de absorção do fotoiniciador favorece a formação de radicais livres que é a condição essencial para o desenvolvimento da reação [8,10].

Seguindo este conceito, a proposta deste estudo foi avaliar os efeitos causados na resistência da união de restaurações cerâmicas a dentina bovina quando cimentos com diferentes concentrações e combinações do sistema fotoiniciador são fotoativados por diferentes fontes de luz.

De acordo com os resultados da Tabela 2 os valores de resistência de união dos cimentos formulados com PPD (P5 e P8) foram estatisticamente iguais às formulações com concentrações equivalentes com CQ (C5 e C8) quando fotoativados com QTH ou LED. Entretanto, P5 obteve a maior média de resistência de união com QTH e apresentou diferença estatística significativa em relação a C8, o que não ocorreu quando a fotoativação

foi realizada com LED. A igualdade nos valores de resistência de união para as mesmas concentrações de PPD e CQ fotoativados por QTH ou LED pode ter ocorrido pelo fato de ambas as fontes de luz apresentarem emissão de energia luminosa distribuída em um intervalo de comprimento de onda equivalente, dentro do espectro de luz visível, o que favoreceu a absorção da luz pelos fotoiniciadores e a polimerização ocorreu de maneira similar nas diferentes situações aproximando estatisticamente os resultados. No entanto, a diferença estatística observada nos valores de resistência registrados para P5 e C8 fotoativados com QTH pode ser explicada pelos achados de Moin *et al.*, em 2001, que confirmam que concentrações de CQ fora do intervalo entre 0,3 e 0,6% p da matriz orgânica podem causar prejuízo no grau de conversão e afetar negativamente a união [20]. Isso ocorre devido a um fenômeno conhecido como “efeito de bloqueio interno”, que se caracteriza pela atenuação da condução da luz no corpo do material provocando diminuição do grau de conversão [21,22] e provavelmente queda nos valores médios de resistência da união.

Além disso, os cimentos C5 e P5 apresentaram maiores valores de resistência de união com diferença estatística significativa quando fotoativados com QTH. O cimento C5 teve melhor desempenho com QTH porque a concentração de fotoiniciador estava dentro do intervalo de variação considerado adequado, como relatado em estudos anteriores [12, 20], o que provavelmente proporcionou boa conversão do oligômero em polímero sem sobrecarregar as interfaces de união com tensões de contração exageradas. Quando fotoativado pelo LED, este mesmo grupo gerou alta intensidade de tensão de contração nas interfaces de união, já que esse tipo de fonte de luz concentra muita energia luminosa num estreito intervalo de comprimento de onda que coincide com o pico de absorção da CQ.

Esse fato pode ter comprometido a resistência da união a ponto de diferenciá-la da condição análoga de fotoativação.

Para o cimento P5, a diferença estatística significativa com melhor desempenho para QTH provavelmente tem correlação com o tempo de exposição estendido (100 s) ao qual foram submetidas as amostras. Esta condição proporcionou ao material tempo suficiente para que absorção de fótons fosse eficiente, principalmente porque o PPD apresenta pico de absorção fora da região de maior intensidade de energia fornecida pela QTH. O tempo de exposição mais longo com menor grau de absorção diminuiu a velocidade da reação, permitindo que houvesse retardamento do ponto gel do compósito cimentante. Isto pode ter facilitado o escoamento do material e a formação de cadeias poliméricas mais lineares, gerando menores tensões durante a contração de polimerização [23]. Quando fotoativado com LED, P5 recebeu grande quantidade de energia fora do seu pico de absorção, porém devido ao seu alto coeficiente de extinção molar [12] foi capaz de captar com muita eficiência a luz emitida pelo aparelho em outros comprimentos de onda provocando aumento na velocidade de reação e provavelmente maior tensão foi induzida na interface o que prejudicou a resistência da união.

As combinações de CQ e PPD agindo sinergicamente na mesma matriz orgânica foram estatisticamente iguais quando fotoativados com QTH e o cimento C4P1 foi maior e apresentou diferença estatística significativa em relação a C1P4 e C4P4 quando fotoativados com LED. A combinação de CQ e PPD no cimento C4P1 fotoativados com LED mostrou valores de resistência de união maior, provavelmente por dois motivos: 1) aumento da capacidade e eficiência de absorbância quando fotoativado pelo LED, uma vez que a energia disponível num intervalo de comprimento de onda mais amplo foi

aproveitada [8,16] e; 2) maior número de moléculas esteve disponível para absorver fótons e produzir radicais livres favorecendo o grau de conversão e, conseqüentemente, a resistência da união [13]. Adicionalmente, a comparação dos valores de resistência da união entre as fontes de luz mostrou que C4P1 foi maior com LED e apresentou diferença estatística significativa em relação à QTH. A associação do LED e o cimento formulado com 0,4%wt de CQ e 0,1% de PPD resultou na maior média de resistência da união obtida neste estudo, provavelmente porque a maior concentração de CQ promoveu boa interação entre a emissão de energia luminosa do aparelho e a capacidade de absorbância do fotoiniciador, já que o LED dispõe quase que a totalidade de sua energia luminosa no pico da CQ, gerando bom aproveitamento da energia produzida e otimizando a conversão do polímero. Concomitantemente, o mecanismo de formação dos radicais livres diferenciado para ambos os fotoiniciadores associados, pode ter favorecido à formação de cadeias poliméricas mais lineares e organizadas, o que diminuiu a tensão de contração gerada durante a polimerização. A CQ atua no processo de formação dos radicais livres pela abstração de prótons e elétrons que se desenvolve em alta velocidade. O PPD, neste caso, agindo também como co-iniciador, promove a clivagem das moléculas e abstração de prótons [16], fato que diminui a velocidade da reação de polimerização, e permitiu a ocorrência da acomodação molecular favorável citada anteriormente que possivelmente melhora a resistência da união.

A análise da região de fratura das amostras após o teste de resistência à microtração revelou, em aspectos gerais, prevalência de fraturas tipo IV, V e VII. Nos grupos C4P1 e P5, fotoativados pelo LED e QTH respectivamente, resultaram em aproximadamente 50% de fraturas tipo VII, registrando também as maiores médias de resistência da união e

confirmando a eficácia da combinação fonte de luz/complexo fotoiniciador nestas situações. Assim, a grande maioria das fraturas foi mista e ocorreram coesivamente no cimento e no adesivo simultaneamente, mostrando um aspecto morfológico na superfície do cimento em relevo caracterizado por uma matriz resinosa densa, sem porosidades, envolvendo as partículas inorgânicas silanizadas. Esse aspecto denota grau de conversão desejável para cada uma das situações e faculta à combinação CQ e PPD (C4P1), e ao PPD com 0,5% p, a possibilidade do uso clínico quando associados respectivamente aos aparelhos LED e QTH.

O grupo C5 fotoativado pelo QTH demonstrou prevalência de fraturas tipo IV (48,5%). A morfologia destes tipos de fratura mostrou a boa interação do cimento resinoso com os substratos envolvidos na união (cerâmica e dentina bovina), devido à eficiência dessa fonte de luz em fotoativar o material. As fraturas coesivas ocorridas na cerâmica aconteciam invariavelmente na periferia das amostras, talvez pela maior concentração de tensões nesta região, possivelmente causadas durante o corte dos palitos. No entanto, as fraturas coesivas verificadas, envolvendo o cimento e o adesivo, apresentavam-se de forma semelhante àquela descrita para os grupos C4P1 e P5, porém de forma não delimitada e difusa com aspecto morfológico em relevo.

Contudo, a primeira hipótese verificada foi rejeitada uma vez que os valores de resistência da união obtidos para os cimentos formulados com PPD nas diferentes concentrações e fotoativados com QTH ou LED foram estatisticamente iguais às mesmas concentrações formuladas com CQ. A segunda hipótese verificada também foi rejeitada, pois os valores de resistência de união obtidos para as combinações de CQ e PPD agindo na

mesma matriz orgânica quando fotoativados com QTH foram estatisticamente iguais aos valores obtidos com LED com exceção do cimento C4P1 que foi maior com LED.

CONCLUSÕES

Considerando as duas fontes de luz e as diferentes concentrações e combinações de fotoiniciadores verificou-se que boa resistência de união pode ser obtida quando o LED é associado a combinações de CQ e PPD agindo sinergicamente na matriz orgânica de cimentos resinosos. Além disso, o PPD é um fotoiniciador apropriado para formulações de cimentos a base de resina podendo atuar sozinho ou como co-iniciador junto com a CQ, sem prejuízo na resistência da união tanto com a cerâmica quanto com a dentina.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Peumans M, Van Meerbeek B, Lambrechts P, Vanherle G. Porcelain Veneers: a review of the literature. *J Dent.* 2000 Mar;28(3):163-77.
2. Touati B, Miara P. Light transmission in bonded ceramic restorations. *J Esthet Dent.* 1993 Jan-Feb;5(1):11-8.
3. Rosenstiel SF, Land MF, Crispin BJ. Dental luting agents: a review of the current literature. Rosenstiel SF, Land MF, Crispin BJ. Dental luting agents: a review of the current literature. *J Prosthet Dent.* 1998 Sep;80(3):280-301.
4. Attar N, Tam LE, McComb D. Mechanical and physical properties of contemporary dental luting agents. *J Prosthet Dent.* 2003 Feb;89(2):127-34.
5. Braga RR, Cesar PF, Gonzaga CC. Mechanical properties of resin cements with different activation modes. *J Oral Rehabil.* 2002 Mar;29(3):257-62.
6. El-Badrawy WA, El-Mowafy OM. Chemical versus dual curing of resin inlay cements. *J Prosthet Dent.* 1995 Jun;73(6):515-24.
7. Jung H, Friedl KH, Hiller KA, Haller A, Schmalz G. Curing efficiency of different polymerization methods through ceramic restoration. *Clin Oral Investig.* 2001 Sep;5(3):156-61.
8. Stansbury JW. Curing dental resin and composites by photopolymerization. *J Esthet Dent.* 2000;12(6):300-8
9. Cook WD. Photopolymerization kinetics of dimethacrylates using the canforoquinona/amine initiator system. *Polimer* 1992;33:600-9.

10. Neumann MG, Miranda Jr WG, Schmitt CC, Rueggeberg FA, Correa IC. Molar extinction coefficients and photon absorption efficiency of dental photoinitiators and light curing units. *J Dent.* 2005 Jul;33(6):525-32. Epub 2005 Mar 19.
11. Tsai L, Charney E. The triplet state of α -dicarbonyls. *J Phys Chem* 1969; (73): 2462-3.
12. Rueggeberg FA. Contemporary issues in photocuring. *Compendium* 1999;20(Suppl. 25):4-15.
13. Park YJ, Chae KH, Rawls HR. Development of a new photoinitiation system for dental light-cured composites resin. *Dent Mater.* 1999 Mar;15(2):120-7.
14. Suh BI. Controlling and Understanding the polymerization shrinkage-induced stresses in light-cured composite. *Compendium* 1999;20(Suppl. 25):34-41.
15. Burtscher P, Rheinberger V. Efficiency of various light initiators after curing with different light-curing units. *J Dent Research* 2003;81(Abstract n^o 42).
16. Sun GJ, Chae KH. Properties of 2,3-butanedione and 1-phenyl-1,2-propanedione as new photosensitizers for visible light cured dental resin composites. *Polymer* 2000;41:6205-12.
17. Allen NS. Photoinitiators for UV and visible curing of coatings: mechanism and properties. *J Photochemistry and photobiology. Part A: Chemistry* 1996;100:101-7.
18. Rutsch W, Dietliker K, Leppard D, Kohler M. Recent development in photoinitiators. *Progress in Organic Coatings* 1996; 27:227-39.
19. Craig RG, Powers JM. *Restorative dental materials*. St. Louis: Mosby; 2002.

20. Moin Jan C, Nomura Y, Urabe H, Okazaki M, Shintani H. The relationship between leachability of polymerization initiator and degree of conversion of visible light-cured resin. *J Biomed Mater Res.* 2001;58(1):42-6.
21. Jakubiak J, Allonas X, Fouassier JP, Sionkowska A, Andrzejewska E, Linden LÅ, Rabek JF. Canforoquinone-amine photoinitiating systems for the initiation of free radical polymerization. *Polymer* 2003; 44:5219-26.
22. Jakubiak J, Sionkowska A, Linden LÅ, Rabek JF. Isothermal photo differential scanning calorimetry. Crosslinking polymerization of multifunctional monomers in presence of visible light photoinitiators. *J Therm Anal Calorim* 2001; 65:435-43.
23. Segreto D, Brandt WC, Correr-Sobrinho L, Sinhoreti MAC, Consani S. Influence of irradiance on the push-out bond strength of composite restorations photoactivated by Led. *J Contemp Dent Pract* 2008;(9)2:089-096.
24. Vaz RR. Resistência e morfologia da união de cimentos resinosos dual, autopolimerizável e auto-adesivo à dentina. Piracicaba: UNICAMP/FOP; 2008 [acesso 2009 Jan 20]. Disponível em: <http://libdigi.unicamp.br/document/?view=vtls000440915>.

CONSIDERAÇÕES GERAIS

De acordo com os dados obtidos neste estudo e considerando as limitações dos métodos adotados, ficou claro que mais estudos são necessários para precisar quais influências os diferentes sistemas fotoiniciadores podem determinar nas propriedades físicas e mecânicas de cimentos resinosos formulados com CQ e/ou PPD quando associados às diferentes fontes de luz disponíveis.

No tocante a qualidade da reação de polimerização dos cimentos experimentais, ficou evidente que uma interação química equilibrada entre fotoiniciador e matriz orgânica é fundamental para uma cura eficiente que assegure propriedades satisfatórias ao polímero em formação. Adicionalmente, uma correlação positiva entre o espectro de emissão luminosa da fonte de luz e a capacidade de absorção do fotoiniciador favorece a formação de radicais livres que é uma condição essencial para o bom desenvolvimento da reação [4,13].

A utilização do PPD como alternativa de fotoiniciador revelou ser viável para formulações resinosas fotoativadas com QTH uma vez que no teste de resistência de união à microtração, o cimento com 0,5%p deste componente foi o que apresentou a maior média de resistência e não mostrou diferença estatística significativa quando comparado ao cimento com 0,5%p de CQ. Além disso, o PPD por ser líquido e menos amarelo que a CQ, oferece a vantagem de ser funcionalmente mais adequado para compor o sistema fotoiniciador de resinas compostas atuais indicadas para restauração de dentes que foram submetidos ao clareamento dental, que atualmente é bastante solicitado pelos pacientes. Outro aspecto importante que deve ser lembrado é que o PPD sugere a possibilidade de ser associado à CQ, atuando como co-iniciador da polimerização, já que é capaz de gerar

radicais livres, ainda que, de forma diferenciada (por clivagem das moléculas e abstração dos prótons), porém com a mesma eficiência. Nos casos em que restaurações diretas em compósitos são indicadas, o PPD pode favorecer em alguns aspectos de grande relevância clínica como, por exemplo, na redução da tensão de contração inerente à polimerização. Segundo Ogunyinka *et al.*, em 2007, o PPD produziu menor velocidade de polimerização sem prejuízo do grau de conversão [15], o que sugere que cadeias poliméricas mais lineares e organizadas acabariam se formando de maneira que a contração, teoricamente, ocorreria em menor escala, dificultando a desunião causada pelo acúmulo de tensões na interface dente-restauração.

Por outro lado, a CQ não deixa de ser um bom fotoiniciador e que é amplamente utilizado pelos fabricantes de compósitos odontológicos, porém atualmente suas limitações são mais conhecidas. Outro fator interessante observado é que o aumento da concentração de CQ para 0,8%p da matriz orgânica, não provocou diminuição do grau de conversão do cimento resinoso experimental, pelo contrário, houve aumento significativo dos valores, com diferença estatística para QTH. Entretanto, não houve diferença estatística para o LED, o que se contrapõe ao estudo de Moin *et al.*, em 2001 [18].

No que diz respeito às fontes de luz utilizadas (QTH convencional e LED), pode-se observar que aquela deficiência que os primeiros LEDs apresentavam de não polimerizar adequadamente algumas resinas compostas foi minimizada a ponto de quase igualar a distribuição da luz de ambas dentro do espectro luminoso. A primeira geração de LEDs era estritamente fabricada para ativar adequadamente compósitos formulados com CQ. Estes aparelhos concentravam quase toda sua energia luminosa no pico de absorção da CQ, o que prejudicava a cura de resinas compostas constituídas por fotoiniciadores com pico de

absorção fora da região da luz visível. Isto causava prejuízos drásticos às restaurações confeccionadas com esses materiais quando fotoativados pelos LEDs de baixa potência. Hoje, com o avanço tecnológico e das pesquisas, já são fabricados aparelhos LEDs com maior potência e até maior distribuição da luz no espectro luminoso, de maneira que praticamente todas as resinas compostas podem ser adequadamente polimerizadas. Assim, é de extrema importância conhecer a composição do material restaurador eleito e as especificações técnicas do aparelho que será empregado durante o procedimento restaurador.

De fato não foi possível estabelecer uma correlação positiva entre grau de conversão e resistência de união. Mesmo com a dose de energia superior fornecida pelo LED, não foi possível verificar aumento significativo no grau de conversão a ponto de diferenciar os valores médios obtidos quando foram comparados os efeitos provocados nos cimentos fotoativados por ambas as fontes de luz. Esses achados corroboram trabalhos anteriores [19,20] e coloca em dúvida a necessidade da demanda industrial por aparelhos cada vez mais potentes no que diz respeito à intensidade de luz emitida. A irradiância não deixa de ser um fator determinante no momento da polimerização, mas deve ser ponderada nas diferentes situações clínicas, já que quanto maior a irradiância, maior será a velocidade de reação, a tensão de contração, o aquecimento dos tecidos pulpares, entre outros aspectos, que poderão influenciar negativamente no bom desempenho do material e, conseqüentemente, do profissional. Por outro lado, existem situações em que intensidades de luz mais elevadas podem favorecer. Por exemplo, em cavidades MOD a chegada da luz às camadas mais profundas próximas à gengiva é prejudicada, ou casos de restaurações indiretas confeccionadas em cerâmica com espessura superior a 2 mm e/ou de cores mais

escuras ou opacas, o que comprometeria a qualidade da polimerização do compósito utilizado em cada uma das situações.

Por fim, o que se pode realmente afirmar é que o domínio do conhecimento sobre as limitações dos materiais a base de resina durante sua aplicabilidade clínica é de fundamental importância para longevidade dos trabalhos. Saber associá-los de maneira coerente às diferentes fontes de luz, nas diferentes situações, torna cada procedimento realizado um meio eficaz de solucionar adequadamente os desafios clínicos que o profissional encontra no cotidiano.

CONCLUSÕES GERAIS

Considerando as duas fontes de luz e as diferentes concentrações e combinações de fotoiniciadores verificou-se que boa resistência de união pode ser obtida quando o LED é associado a combinações de CQ e PPD agindo sinergicamente na matriz orgânica de cimentos resinosos. Além disso, o PPD pode ser adequadamente fotoativado com aparelhos LED e é um fotoiniciador apropriado para formulações de cimentos a base de resina podendo atuar sozinho ou como co-iniciador junto com a CQ, sem prejuízo na resistência da união tanto com a cerâmica quanto com a dentina.

Nas condições deste estudo foi possível afirmar que tanto QTH quanto LED são efetivos na fotoativação de cimentos resinosos que contenham CQ e/ou PPD, garantindo grau de conversão desejável mesmo através de uma cerâmica da cor A3 com 1,4 mm de espessura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Peumans M, Van Meerbeek B, Lambrechts P, Vanherle G. Porcelain Veneers: a review of the literature. *J Dent.* 2000 Mar;28(3):163-77.
2. Touati B, Miara P. Light transmission in bonded ceramic restorations. *J Esthet Dent.* 1993 Jan-Feb;5(1):11-8.
3. El-Badrawy WA, El-Mowafy OM. Chemical versus dual curing of resin inlay cements. *J Prosthet Dent.* 1995 Jun;73(6):515-24.
4. Stansbury JW. Curing dental resin and composites by photopolymerization. *J Esthet Dent.* 2000;12(6):300-8
5. Neves AD, Discacciati JAC, Oréface RL, Yoshida MI. Influence of the power density on the kinetics of photopolymerization and properties of dental composites. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 2005 Feb 15;72(2):393-400.
6. Rueggeberg FA. Contemporary issues in photocuring. *Compendium* 1999;20(Suppl. 25):4-15.
7. Tsai L, Charney E. The triplet state of α -dicarbonyls. *J Phys Chem* 1969; (73): 2462-3.
8. Park YJ, Chae KH, Rawls HR. Development of a new photoinitiation system for dental light-cured composites resin. *Dent Mater.* 1999 Mar;15(2):120-7.
9. Suh BI. Controlling and Understanding the polymerization shrinkage-induced stresses in light-cured composite. *Compendium* 1999;20(Suppl. 25):34-41.

10. Burtscher P, Rheinberger V. Efficiency of various light initiators after curing with different light-curing units. *J Dent Research* 2003;81(Abstract nº 42).
11. Sun GJ, Chae KH. Properties of 2,3-butanedione and 1-phenyl-1,2-propanedione as new photosensitizers for visible light cured dental resin composites. *Polymer* 2000;41:6205-12.
12. Neumann MG, Miranda Jr WG, Schmitt CC, Rueggeberg FA, Correa IC. Molar extinction coefficients and photon absorption efficiency of dental photoinitiators and light curing units. *J Dent.* 2005 Jul;33(6):525-32. Epub 2005 Mar 19.
13. Allen NS. Photoinitiators for UV and visible curing of coatings: mechanism and properties. *J Photochemistry and photobiology. Part A: Chemistry* 1996;100:101-7.
14. Rutsch W, Dietliker K, Leppard D, Kohler M. Recent development in photoinitiators. *Progress in Organic Coatings* 1996; 27:227-39.
15. Ogunyinka A, Palin WM, Shortall AC, Marquis PM. Photoinitiation chemistry affects light transmission and degree of conversion of curing experimental dentin resin composites. *Dent Mater.* 2007 Jul;23(7):807-13. Epub 2006 Aug 17.
16. Perfil técnico do produto Elipar Freelight: Lâmpada halógena de polimerização 3MESPE 2002.
17. Wikipédia, a enciclopédia livre. [acesso 2009 Jan 23]. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/LED>

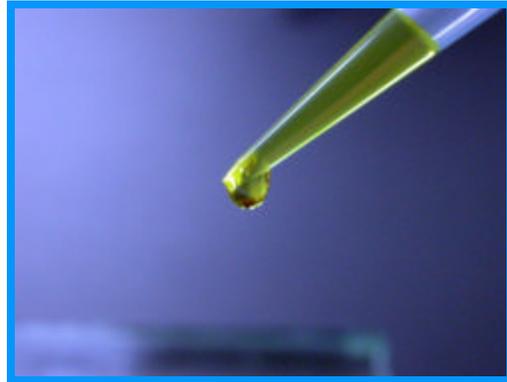
18. Moin Jan C, Nomura Y, Urabe H, Okazaki M, Shintani H. The relationship between leachability of polymerization initiator and degree of conversion of visible light-cured resin. *J Biomed Mater Res.* 2001;58(1):42-6.
19. Calheiros FC, Braga RR, Kawano Y, Ballester RY. Relationship between contraction stress and degree of conversion in restorative composites. *Dent Mater* 2004;(20):939-46.
20. Sakaguchi RL, Berge HX. Reduced light energy density decreases post-gel contraction while maintaining degree of conversion in composites. *J Dent* 1998;(26):695-700.

ANEXOS

1. Aspecto físico dos fotoiniciadores:



Canforoquinona



Fenilpropanodiona

2. Fontes de luz:

QTH



XL 2500 – 3M/ESPE

LED



Utralume Led 5 - Ultradent

3. Confeção dos corpos-de-prova para o teste de microtração:



Olá, **Gmail** | Agenda | Docs | Fotos | Web | mais ▼

draxseful@gmail.com | Configurações | Verificar mais artigos | Ajuda | Sair

Gmail Mostrar opções de personalização
Em um novo formulário

Escrever e-mail [Web-based Paper Reviewing - precisionconference.com - Proven technology for online review and submission of a link patrocinado](#) < >

Caixa de entrada (2) 1 de 4 Anteriores >

Com este

Bate-papo

E-mails enviados

Rascunhos

Todos os e-mails

Spam (0)

Lixeira

Contatos

Bate-papo

Procure, inclua, convide

DARIO SEGRETO
Definir status aqui

ANDRÉ HELD
Luciano Gonçalves
Andre Barbosa
daniel simões
dromontagner
Evandro Piva
Isiahe
Odonto - São Leopoldo M...
sergiotavo@fafos.ufu.br

Opções Adicionar contato

Marcadores
Editar marcadores

Convide um amigo
Dar o Gmail para:

50 restante(s)
visualizar convite

Submission Confirmation for Journal of Dentistry Carregar de arquivos

Journal of Dentistry para mi [mostrar detalhes](#) 16:42 (19 minutos atrás) | [Responder](#)

Dear Associate Professor Segreto,

Your submission entitled "Influence of different light sources and photoinitiators combinations on the degree of conversion in the experimental resin cements" has been received by the Journal of Dentistry.

You will be able to check on the progress of your paper by logging on to Elsevier Editorial System as an author. The URL is <http://ees.elsevier.com/jod/>.

Your manuscript will be given a reference number once an Editor has been assigned.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Marie Dymond
Journal Manager
Journal of Dentistry

Nova janela

Links patrocinados (comentários)

Online Article Submission
Submit articles to thousands of publishers in an instant.
www.SubmitYourArticle.com

Manuscripts Accepted
Find history agents accepting manuscripts - search over 9500 Manuscripts.
www.manuscriptsfirstwriter.com

Law Of Attraction
Does it Really Work?
Learn How To Get The Most From It
www.RealMindPowerSkills.info

Voynich Decoded?
Are anagrams the key to decoding the Voynich Manuscript?
www.walshsherwood.com

[Sobre estes links](#)

Journal of Dentistry para mi [mostrar detalhes](#) 16:42 (19 minutos atrás) | [Responder](#)

1 de 4 Anteriores >

Obtenha o Gmail no seu telefone. É muito rápido. Visite <http://www.google.com/intl/pt-BR/mobile/index.html> no navegador da web do seu telefone. Saiba mais

Você está usando 636 MB (8%) de 7296 MB no momento.

Última atividade da conta: 12 minutos atrás neste IP (143.106.1.73). Detalhes
Gmail visualizar: pedrito | desativar o bate-papo | HTML básico Saiba mais
©2009 Google - Termos - Política de Privacidade - Página inicial do Google



DECLARAÇÃO

As cópias de artigos de minha autoria ou de minha co-autoria, já publicados ou submetidos para publicação em revistas científicas ou anais de congressos sujeitos a arbitragem, que constam da minha Tese de Doutorado intitulada "**Estudo de diferentes fotoiniciadores em cimentos resinosos experimentais fotoativados por duas fontes de luz**" não infringem os dispositivos da Lei nº 9.610/98, nem o direito autoral de qualquer editora.

Piracicaba, 9 de março de 2009.



Dario Raimundo Segreto
Autor
RG: 21.440.153-4



Mário Alexandre Coelho Sinhoreti
Orientador
RG 18.897.368