UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

**ESTUDO DA FOTOATIVAÇÃO DE RESINA
COMPOSTA VARIANDO O COMPRIMENTO DE ONDA
COM LASER DE ARGÔNIO, POR MEIO DOS TESTES
DE MICRODUREZA, VARIAÇÃO TÉRMICA, GRAU DE
CONVERSÃO E ABLAÇÃO.**

DENIS PABLO JACOMASSI

Dissertação apresentada à Área de
interunidades em Ciências e
Engenharia, da Universidade de São
Paulo, como parte dos requisitos para
a obtenção do Título de Mestre em
Ciências e Engenharia dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Vanderlei
Salvador Bagnato

São Carlos
2007

Jacomassi, Denis Pablo

Estudo da fotoativação de resina composta variando o comprimento de onda com laser de argônio, por meio dos testes de microdureza, variação térmica, grau de conversão e ablação / Denis Pablo Jacomassi.-- São Carlos, 2007.

Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos / Instituto de Física de São Carlos / Instituto de Química de São Carlos, 2007.

Área: Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Vanderlei Salvador Bagnato

1. Laser de Argônio. 2. Fotoativação. 3. Compósito dental. 4. Polimerização

DEDICATÓRIA

*Aos meus pais, João e Helena, que
são meus grandes exemplos de
vida. À minha esposa Ana Paula
pelo amor, apoio e incentivo a essa
caminhada. Aos meus irmãos pelos
incentivos. Reconheço todos os
esforços, sacrifício e compreensão
de vocês para que eu tivesse essa
oportunidade.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Vanderlei Salvador Bagnato, meu orientador, pela orientação. Pela oportunidade e confiança, que depositou em mim para obtenção do título de Mestre. Obrigado por permitir que eu faça parte do prestigiado grupo de Óptica. Obrigado pelos exemplos de honestidade, dedicação e trabalho.

A todos os meus familiares que me ajudaram e me incentivaram a correr atrás das minhas metas pessoais, em especial aos meus irmãos.

A minha amiga, parceira, professora e “co-orientadora”, Alessandra Rastelli, pela confiança e carinho de sempre, por ter acreditado tanto em mim, em qualquer circunstância. Obrigado por ter guiado meus passos no início desta minha trajetória.

Às minhas amigas e colegas de trabalho, Cristina Kurachi, Juliana Ferreira, Lilian Moriyama pelo apoio que sempre me deram e por serem sempre companhias tão agradáveis em tantos momentos.

Aos meus amigos e colegas de trabalho, Emery Lins, José Dirceu, Fernando Florez, Augusto Figueiredo pelo apoio que sempre me deram e por serem sempre companhias tão agradáveis em tantos momentos.

Ao amigo Clóvis Grecco, que sempre me ajudou em todos os momentos, pela sua ajuda, empenho e dedicação.

Aos demais amigos e colegas de laboratório não citados, por fazerem do Laboratório de Biofotônica, o “Lab. 29” um lugar tão prazeroso para se trabalhar.

Às secretárias do Grupo de Óptica, Isabel e Benê, pelo profissionalismo e respeito do dia-a-dia.

Às secretárias do Serviço de Pós-Graduação, Wladerez e Cristiane, por sempre estarem dispostas a tirar dúvidas e ajudar a resolver os problemas burocráticos.

Ao Departamento de Dentística e Materiais Dentários da FOAr-UNESP, pelo uso do Microdurômetro.

Ao Químico Mauro Fernandes, da Espectroscopia, pela disposição e consideração.

A todos os professores e funcionários do IFSC-USP, em especial aos que fazem parte do Grupo de Óptica, pela dedicação, carinho e respeito.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	i
AGRADECIMENTOS	ii
SUMÁRIO	iii
LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE TABELAS	vi
ABSTRACT	ix
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DO TEMA	6
2.1. Resinas compostas	8
2.2. Fotoativação de Resinas compostas:	12
2.3. O Laser de argônio	16
2.4. Microdureza Vickers:	19
2.5. Espectroscopia no infravermelho.	19
2.5.1. Espectroscopia por transformada de Fourier no infravermelho (FTIR) e Grau de conversão.	20
2.5. Termistor de alta precisão para medição da temperatura	21
2.6. O Laser de Er:YAG	23
2.7. Ablação com pulsos ultracurto	25
3. MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1. Material utilizado	32
3.2. Preparo dos corpos-de-prova:	32
3.3. Fotoativação	33
3.4. Teste de Microdureza Vickers	35
3.5. Grau de conversão	36
3.6. Variação de temperatura	38
3.7. Ablação com Er:YAG	40
3.8. Medição do threshold com Laser Libra-S (femtosegundos)	43
3.8.1. Cálculo do threshold utilizando a equação do feixe Gaussiano focado para o Laser no regime de femtosegundos.	44
4. RESULTADOS:	50
4.1. Teste de Microdureza Vickers:	50
4.2. Teste de Grau de Conversão:	51
4.3. Teste de variação de temperatura durante a fotoativação:	53
4.4. Teste de ablação com Er:YAG:	54
4.5. Teste de medição da intensidade threshold com Laser Libra-s:	59
5. DISCUSSÃO	61
6. CONCLUSÃO:	70
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Bis-GMA: 2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacriloxipropil-1-oxi)fenil]propano.	9
Figura 2: TEGDMA :Trietilenoglicol dimetacrilato.	10
Figura 3: BisEMA: Bisfenol A dimetacrilato etoxilado	11
Figura 4: Espectro de emissão do íon de argônio	16
Figura 5: Diagrama do nível de energia mostrando as principais transições para o argônio.	17
Figura 6: Matriz metálica	33
Figura 7: Preparo dos corpos-de-prova	33
Figura 8: Laser de argônio	34
Figura 9: Fotoativação dos corpos-de-prova de resina composta	35
Figura 10: Medidor de Microdureza.	36
Figura 11: (A) corpo-de-prova sendo mascerada e (B) pastilhador utilizado.	37
Figura 12: (A) Corpo-de-prova sendo prensado e (B) corpo-de-prova pronto.	37
Figura 13: Espectrofotômetro FTIR BOMEM, modelo MB-102	38
Figura 14: Termistor de alta precisão	39
Figura 15: Curva de calibração para o termistor de alta precisão.	39
Figura 16: Laser de Er:YAG (Twin Light, Fotona Medical Lasers, Slovenia)	41
Figura 17: Corpo-de-prova sendo irradiado.	41
Figura 18: Lupa com micrometro e relógio comparador acoplado.	42
Figura 19: Corpo-de-prova sendo irradiada no Laser de Libra-S (femtosegundos).	43
Figura 20: (A) Imagem obtida no SEM para amostra de resina ablacionada no foco e (B) imagem tratada para processamento para cálculo do diâmetro.	44
Figura 21: Microdureza Vickers versus comprimentos de onda para os tempos de fotoativação de 15, 40, 60, 300 e 900 segundos.	50
Figura 22: Microdureza em função do tempo de fotoativação para os comprimentos de onda de 476.5, 488.0, 501.7 e 514.5 nm.	51
Figura 23: Grau de conversão em função do comprimento de onda para os tempos de 10 e 20 segundos.	52
Figura 24: Variação de temperaturas versus tempos de fotoativação para os comprimentos de onda de 476.5, 488.0, 501.7 e 514.5 nm.	53
Figura 25: Variação de temperatura versus tempos de fotoativação para os comprimentos de onda de 476.5, 488.0, 501.7 e 514.5 nm.	54
Figura 26: Volume removido versus Energia por pulso para resina Z-250 fotoativada durante 15 segundos e ablacionada com Laser Er:YAG com comprimento de onda 2.94µm e frequência de 2 Hz por 10 segundos.	55
Figura 27: Volume removido versus Energia por pulso para resina Z-250 fotoativada durante 40 segundos e ablacionada com Laser Er:YAG com comprimento de onda 2.94µm e frequência de 2 Hz por 10 segundos.	56
Figura 28: Volume removido versus Energia por pulso para resina Z-250 fotoativada durante 60 segundos e ablacionada com Laser Er:YAG com comprimento de onda 2.94µm e frequência de 2 Hz por 10 segundos.	57
Figura 29: Volume removido versus Energia por pulso para resina Z-250 fotoativada durante 300 segundos e ablacionada com Laser Er:YAG	

com comprimento de onda $2.94\mu\text{m}$ e frequência de 2 Hz por 10 segundos.	58
Figura 30: Volume removido versus Energia por pulso para resina Z-250 fotoativada durante 900 segundos e ablacionada com Laser Er:YAG com comprimento de onda $2.94\mu\text{m}$ e frequência de 2 Hz por 10 segundos.	59
Figura 31: Intensidade threshold versus comprimento de onda, para resina Z-250 fotoativada com laser de argônio durante 15, 40, 60, 300 e 900segundos e ablacionada com Laser Libra-S com comprimento de onda centrado em 800 nm com frequência de 1 KHz durante 5 segundos, para subsequente calculo.	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades do Bis-GMA, BisEMA, UDMA, TEGDMA.....	12
Tabela 2: Classificação dos compósitos de acordo com o tamanho médio das partículas.....	12
Tabela 1: Os valores de potência máxima para cada comprimento de onda	33

LISTA DE ABREVIATURAS

Er:YAG – ítrio-alumínio-granada dopado com érbio

CW – continuous wave

GC – grau de conversão

FTIR – Fourier Transform Infra-red Spectrometer

VHN – microureza Vickers

TEG-DMA – trietileno glicol dimetacrilato

EDGMA – etileno glicol dimetacrilato

BIS-GMA – bisfenol A glicidil metacrilato

BisEMA – bisfenol A dimetacrilato etoxilado

Δt_p – duração temporal do pulso ou tempo do pulso

ZTA – Zona termicamente afetada.

π - pi (3,1415)

D – diâmetro

h – profundidade

X – vezes (aumento)

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi investigar a variação do comprimento de onda na fotoativação de resina composta com Laser de argônio, por meio, dos testes de microdureza Vickres, variação de temperatura durante o processo de polimerização, grau de conversão e ablação. Os experimentos de microdureza foram conduzidos utilizando o aparelho MMT-3 Hardness Tester (Buehler Lake Bluff, Illinois USA) equipado com diamante Vickers. Para medir a temperatura foi utilizado um termistor de alta precisão conectado a multímetro onde foram medidos valores de resistência em Ω (Ohm). Para medir o grau de conversão utilizou-se o Espectrofotômetro FTIR BOMEM, modelo MB-102, na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} . As amostras foram ablacionadas com o laser de Er:YAG pulsado, no regime de microssegundos, após a ablação os diâmetros e profundidades foram medidos com uma lupa com aumento de 40X e um relógio comparador. As amostras foram ablacionadas com Laser Libra-S (Coherent, Palo Alto, CA, EUA), no regime de femtossegundos, e medidos os diâmetros das microcavidades por meio de uma imagem gerada pelo microscópio eletrônico de varredura MEV (DSM 960, Zeiss, Jena, Germany). As imagens foram processadas em um programa matemático, onde foram calculados os diâmetros e com isso, calculada a intensidade threshold de ablação. As amostras foram confeccionadas em resina composta do tipo microhíbrida Z-250 (3M-Espe) fotoativada com o laser de argônio (Coherent, Innova 200-20, USA). Foram utilizados os comprimentos de ondas de 476.5, 488.0, 501.7 e 514 nm, com tempos de exposições de 15, 40, 60, 300, 900 segundos. Considerando os testes realizados o melhor comprimento de onda para a fotoativação foi 488.0 nm, conforme pôde ser visto nos experimentos abordados nessa dissertação.

ABSTRACT

The aim this work was to investigate the variation of the wavelength in the photo-activation of composite resin with argon Laser, by means, them tests of microhardness Vickres, variation of temperature during the polymerization process, degree of conversion and ablation. The microhardness experiments were lead using device MMT-3 Microhardness Tester (Buehler Lake Bluff, Illinois the USA) equipped with Vickers diamond. To measure the temperature rise the multimeter was used a thermister of high precision hardwired where values of resistance in Ω (Ohm) were measured. To measure the degree of conversion was used Spectrophotometer FTIR BOMEM, model MB-102, in the spectral band of 4000 to 400 cm^{-1} . The samples were ablateds with the Er:YAG Laser, in the regimen of microseconds, the ablation the diameter and depths had been after measured with a magnifying glass with increase of 40X and a comparing clock. The samples were ablated with Libra-S Laser (Coherent, High Palo, CA, U.S.A.), in the regimen of femtoseconds, and measured the diameter of the microcavities, by means, of an image generated for the electron microscope of sweepings SEM (DSM 960, Zeiss, Jena, Germany). The images were processed in a mathematical program, where the diameters were calculated and with this, calculated the threshold intensity of ablation. The samples had been confectioned in composed resin of the photo-activad Z-250 (3M-ESPE) microhybrid type with the argon laser (Coherent, Innova 200-20, the USA). The wavelengths of 476.5, 488.0, 501.7 and 514.5 nm were used, with exposure times of 15, 40, 60, 300, 900 seconds. Considering the five carried through tests optimum wavelength for the photo-activation was 488.0 nm, o it could be seen in the boarded experiments in this dissertation.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento dos materiais nas diversas áreas é extremamente importante para a obtenção de melhores propriedades e conseqüentemente maior confiabilidade e durabilidade. Com isto, muitas vezes, ocorre a substituição dos materiais tradicionais devido às qualidades superiores ou menor custo dos novos materiais. Para o desenvolvimento dos produtos, com relação ao material empregado, existem duas possibilidades, a confecção de novos materiais ou a alteração do processamento, que podem conferir melhores propriedades.

A odontologia restauradora tem se voltado principalmente para o desenvolvimento de materiais que recuperam a anatomia e função do tecido dental remanescente, além de restabelecer a estética. Os pacientes são exigentes principalmente no que se refere à cor da restauração, busca por menor desconforto, ou seja, materiais que não causem irritação e dor e maior durabilidade.

As áreas médicas têm sofrido grandes avanços, algumas vezes, atribuídos à junção interdisciplinar com as áreas das ciências exatas como a física, química e engenharia. A odontologia, neste contexto, obteve enormes ganhos, principalmente, com relação aos materiais dentários. As resinas compostas sofreram grandes melhorias desde as primeiras formulações introduzidas por Bowen no início da década de 70.

Atualmente existem vários tipos e marcas comerciais de resinas compostas, que são constantemente introduzidas no mercado odontológico e amplamente pesquisadas. Este processo fez com que melhores propriedades fossem alcançadas, aumentando assim, a vida média das restaurações. O aprimoramento das resinas compostas, em relação à sua composição, tipo, formato e quantidade das partículas inorgânicas, e também modificações na porção orgânica, elevaram seu desempenho à satisfatório. [1]

Mesmo com toda evolução, alguns problemas como, desgaste, contração de polimerização, microinfiltração marginal e sensibilidade pós-operatória, ainda persistem. A grande maioria desses problemas está diretamente relacionada à polimerização inadequada das resinas compostas. [2]

Na odontologia, não se devem tratar separadamente as resinas compostas e os aparelhos para fotoativação. Visto que o desempenho desses materiais depende diretamente de uma adequada polimerização. [2] Com isso, os aparelhos e métodos de fotoativação são partes agregadas desse conceito. Assim sendo, nesse contexto, faz-se necessário o conhecimento sobre os mecanismos que atuam na polimerização dessas resinas compostas, bem como os fatores externos envolvidos e suas implicações sobre suas propriedades mecânicas, físicas, químicas e biológicas.

A reação de polimerização das resinas compostas depende da ativação do seu fotossensibilizador, sendo o mais comum a canforoquinona, que necessita, de intensidade luminosa suficiente para excitá-la. Assim, somente quando a canforoquinona encontrar-se em estado de excitação, poderá reagir com o agente redutor, também presente na composição das resinas compostas, formando radicais livres os quais iniciarão e promoverão a polimerização, uma reação rápida com a formação de cadeias poliméricas. [4-7] De acordo com Fan et al. [8], Cook [9] e Pradhan et al. [10], o espectro de absorção da canforoquinona encontra-se no

intervalo de 400 a 520 nm, com pico máximo de absorção da canforoquinona entre 468 a 470 nm, sendo que a região mais adequada para a fotoativação, situa-se entre 450-490 nm.

Entretanto, o espectro de absorção da canforoquinona sozinho ou imerso num compósito, não necessariamente será o mesmo, podendo deslocar-se levemente, alterando assim a região de máxima eficiência para fotoativação, além do mais, outros fatores como absorção da matriz polimérica, espalhamento devido a tamanhos e quantidade de cargas e refletância interferem na quantidade de luz que o fotoiniciador absorverá resultando em propriedades diferentes.

As propriedades das resinas compostas são influenciadas pelo grau de polimerização ou grau de conversão. Este depende do tipo de fonte de luz que está sendo utilizada, da intensidade de luz ou densidade de energia emitida pelo aparelho de fotoativação, do espectro ou comprimento de onda e do tempo de exposição à luz. Fatores intrínsecos à própria composição das resinas compostas também influenciam nas propriedades, como por exemplo, a cor, tipo e tamanho das cargas inorgânicas, tipo e quantidade de fotoiniciador. E por fim, a fatores externos influenciam as propriedades, como temperatura do material no início da fotoativação e presença de oxigênio. [4,11-14]

Com o intuito de melhorar as propriedades das resinas e conseqüentemente as restaurações pesquisaram e lançaram no mercado diversas alternativas de aparelhos fotoativadores os quais utilizam: diferentes fontes de luz para promover a fotoativação, variações na região espectral ou comprimento de onda, diferentes valores de intensidade de luz ou densidade de potência, além de utilizarem tempos de exposição diferentes. [15]

As fontes de luz, que utilizam lâmpadas halógenas, foram às pioneiras, e sendo assim, as mais tradicionais para ativar a reação de polimerização das resinas compostas, sendo bastante utilizadas até os dias atuais. Essas fontes apresentam

na sua estrutura uma lâmpada com filamento de tungstênio no interior de um bulbo com gás inerte e flúor, além de um conjunto de filtros acoplados. Os filtros permitem a emissão de mais ou menos de 100 nm na região espectral visível, próximo ao azul e também são emitidos espectros na região do infravermelho próximo.

Devido ao extenso espectro de emissão, esses aparelhos provocam aquecimento do material restaurador e tecido dental, provocando sensibilidade pós-operatória e até mesmo injúrias à polpa dentinária. [16]

O aquecimento provocado pelos aparelhos de luz halógena motivou a busca por novas fontes de iluminação como, por exemplo: laser de argônio, arco de plasma de xenônio e LEDs. [17]

Vários trabalhos na literatura têm demonstrado a eficiência dos aparelhos de fotoativação à base de LEDs com reais vantagens sobre as demais fontes. [18-20] As fontes de luz à base de LEDs apresentam espectro de emissão estreito de aproximadamente 20 nm, que geralmente estão próximos ao pico máximo de absorção da canforoquinona. [15, 19] Esses aparelhos por apresentar espectro de emissão estreito, provocam menor aumento de temperatura das estruturas dentais e das resinas compostas, quando comparados com outras fontes.[15,19]

Entretanto, considerando somente os trabalhos com LEDs, há uma enorme divergência nos modelos de fotoativadores comerciais, no que se refere a espectro de emissão, intensidade ou densidade de potência e tempo de exposição.

Mesmo possuindo espectro de emissão mais estreito, em relação às lâmpadas halógenas, os espectros de emissão dos LEDs ainda são largos para avaliar quais comprimentos de onda são mais apropriados para fotoativação das resinas compostas. Sendo assim, o laser de argônio é mais apropriado para tal verificação, pois possuem espectros de emissão muito estreitos, comumente chamados de linhas de emissão.

Com isso, o laser de argônio é o melhor fotoativador para estudos da variação do comprimento de onda, na polimerização dos compósitos dentais. Nesta dissertação será abordadas a variação do comprimento de onda com laser de argônio com a finalidade de verificar os efeitos nas propriedades mecânicas e físico-químicas.

O objetivo desta dissertação foi verificar qual comprimento de onda é melhor para a fotoativação de compósitos dentais e o efeito de altos tempos de exposição. Os testes de microdureza, variação de temperatura, grau de conversão, ablação com laser de Er:YAG e ablação com laser, em regime de femtossegundos, para cálculo da intensidade “threshold” foram utilizados neste estudo.

2. REVISÃO DO TEMA

Com relação à variação do comprimento de onda ou espectro de emissão não existem muitos estudos enfocando o efeito da variação do espectro de emissão, mas sim estudos comparativos entre aparelhos com espectros de emissão diferentes. Muitas vezes esses aparelhos utilizam também intensidade luminosa e tempos de exposição diferentes. [19, 21-23] Sendo assim, há a necessidade de estudos que indiquem qual comprimento de onda é melhor para a fotoativação. Usando dois LEDs por exemplo, os espectros de emissão muitas vezes se sobrepõem, não sendo possível caracterizar muito bem. O laser de argônio possui linhas estreitas de emissão, muito boas para este tipo de pesquisa.

O laser de argônio é uma opção para a fotoativação de compósitos dentais. Muitos estudos avaliaram a eficiência do laser de argônio, comparados com outras fontes. Alguns estudos são dignos de muitos comentários. Como por exemplo, os estudos que avaliaram e compararam a fotoativação de resina composta com o laser de argônio e outras fontes de iluminação. Cobb et al [24], compararam as propriedades mecânicas de tensão diametral, tensão de compressão e tensão de flexão, para amostras polimerizadas com lâmpadas halógenas e laser de argônio no modo multiline, ou seja, com todas as linhas de emissão. Os autores reportaram que as propriedades mecânicas das amostras fotoativadas com laser de argônio eram superiores ou iguais, com tempo de irradiação menor e com densidade de energia menor. Já Vargas et al [25] analisaram a propriedade mecânica de

Microdureza Knoop da resina, fotoativada com lâmpadas halógenas e laser de argônio (multiline), verificaram que para tal propriedade mecânica, as amostras polimerizadas com laser de argônio requerem tempo menor de exposição. St-Georges et al [26] verificaram o efeito de altas e baixas intensidades nas propriedades mecânicas de tensão diametral, tensão de compressão, tensão de flexão biaxial, resistência à fratura e microdureza Vickers para amostras polimerizadas com lâmpadas halógenas, laser de argônio (multiline) e arco de plasma. Verificou-se que os efeitos de altas intensidades para as propriedades mecânicas são benéficos. Os autores também relataram que as propriedades das amostras polimerizadas com laser de argônio estiveram entre as melhores, porém, para a propriedade de microdureza polimerizada com Laser de argônio com alta intensidade verificaram-se efeitos negativos.

As propriedades ópticas também foram pesquisadas para os diferentes comprimentos de onda, como pode ser visto no estudo de Pradhan et al [10] que compararam a profundidade de penetração para o laser de argônio com dois comprimentos de onda (488.0 e 514.5 nm) e multiline com lâmpada halógena e filtros acoplados que permitiam a emissão de uma banda com mais ou menos 10 nm centrados em 468.0 e 488.0 nm. Os autores reportaram que a maior penetração de luz ocorreu para laser de argônio com comprimento de onda de 488.0 nm, seguidos pelo multiline e 514.5 nm. A penetração de luz foi menor para os dois comprimentos de onda da lâmpada halógena, quando comparada ao laser.

Kluger et al [27] compararam o grau de conversão utilizando-se lâmpadas halógenas e laser de argônio (multiline). Verificaram que o grau de conversão da resina composta fotoativada com laser de argônio foram maiores, com tempo de exposição menor. Já Soares et al [28] compararam o grau de conversão para resina composta fotoativadas com lâmpadas halógenas e laser de argônio com

comprimento de onda de 488.0 nm. Verificaram que os valores de grau de conversão para o Laser de argônio foram maiores.

Cobb et al [29] analisaram o aquecimento na interface polpa/dentina para fotoativação com lâmpada halógena e laser de argônio. Para todas as amostras os aumentos de temperatura foram menores para o laser de argônio. No caso das amostras polimerizadas com laser de argônio, os autores avaliaram o aumento de temperatura com laser de argônio (multiline) com intensidade aproximada de 1000 mW/cm² para os tempos de 5, 10 e 20 segundos. As resinas foram fotoativadas em cima de pastilhas de 01 e 02 mm de dentina, para todos os casos com dentina/resina o aumento de temperatura na interface polpa/dentina foram inferiores a 5 °C, para as amostras de apenas dentina os aumentos de temperatura na interface foram maiores que 5,5 °C podendo causar danos irreparáveis à polpa do dente (num caso clínico).

Pradhan et al [10] também analisaram o aumento de temperatura. Em seu trabalho, os autores, avaliaram o aumento de temperatura para o laser de argônio multiline e com 488.0 nm. A intensidade utilizada foi 20 mW/cm² por 60 segundos, o comprimento de onda de 488.0 nm aqueceu mais a resina do que o multiline.

2.1. Resinas compostas

As resinas compostas são materiais amplamente utilizados nas restaurações de dentes anteriores, por serem insolúveis, estéticas, insensíveis à desidratação, de baixo custo e, relativamente, de fácil manipulação. [30]

O termo compósito ou material composto é definido como um composto de dois ou mais materiais diferentes com propriedades superiores ou intermediárias àquelas dos constituintes individuais. O esmalte dentário e a dentina são exemplos de compósitos naturais. [31]

Os compósitos odontológicos foram desenvolvidos por Bowen no início da década de 1960, em resposta à necessidade de um material restaurador durável e estético. Ao invés de usar monômeros de cadeia curta, como o metilmetacrilato (resina acrílica utilizada até então). Foi desenvolvido um reagente longo, multifuncional, a partir da reação entre monômeros vinílicos e epóxicos, chamado de Bis-GMA (bisfenil glicidil metacrilato). Este material resinoso diminuiu a contração de polimerização, expansão térmica e sorção de água. A adição de partículas de quartzo silanizadas aumentou o módulo de elasticidade e a dureza de superfície.

Desde então, muitos progressos tecnológicos foram alcançados, conduzindo à melhoria das propriedades físicas e mecânicas dos compósitos dentais e ampliando sua aplicação clínica e laboratorial.

Atualmente, os compósitos são constituídos basicamente por um monômero multifuncional de cadeia longa que polimeriza-se por adição do tipo vinílica e com um diluente tetrafuncional, resultando em uma rede tridimensional de ligações cruzadas. Esta rede se cerca e se ligam a partículas inorgânicas revestidas.

Além dos monômeros, a matriz resinosa também apresenta outros componentes como: iniciadores, estabilizadores e pigmentos. O monômero BIS-GMA é o monômero mais usado em odontologia e caracteriza-se por uma molécula longa e rígida com duplas ligações de carbono reativas em ambas extremidades.

[32] (Figura 1)

Figura 1: Bis-GMA: 2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacriloxipropil-1-oxi) fenil]propano.

O extenso comprimento da cadeia molecular diminui a contração de polimerização e a estrutura aromática no centro da molécula confere rigidez à massa resultante. [33] A longa separação entre os grupamentos reativos vinílicos, presentes em ambas extremidades da molécula, promove maior reatividade. O Bis-GMA é um monômero de alto peso molecular e se apresenta como um líquido altamente viscoso à temperatura ambiente, com temperatura de transição vítrea (T_g) em torno de -7°C . [34] Um dos monômeros mais usados como diluente do Bis-GMA é o TEGDMA (triétilenoglicol dimetacrilato) (Figura 2), uma molécula linear relativamente flexível, que assim como o Bis-GMA possui ligações insaturadas de carbono nas duas extremidades. A T_g deste monômero fica em torno de -83°C . [34] O TEGDMA funciona não somente como um diluente, mas também como um agente de ligação cruzada, melhorando grandemente a polimerização do monômero e as propriedades físicas da resina. [33] A proporção de cada um dos monômeros em uma formulação resinosa é crítica às propriedades do compósito. Se a concentração de Bis-GMA aumentar, a quantidade de monômeros residuais após a fotopolimerização também aumentará. [33,35] Em contrapartida, se é incorporado diluente em excesso para facilitar a manipulação da resina, a contração de polimerização será maior. Entretanto, como a densidade de ligações cruzadas é maior, a sorção de água e o escoamento viscoso serão diminuídos. [33,36]

Figura 2: TEGDMA :Triétilenoglicol dimetacrilato.

O BisEMA (bisfenol A dimetacrilato etoxilado) é outro monômero multifuncional usado em formulações de resina composta (Figura 3). Este

monômero é estruturalmente análogo ao Bis-GMA, possuindo os anéis benzênicos no centro da molécula, o que conferem rigidez à cadeia. O BisEMA é obtido por uma modificação na molécula de Bis-GMA através da substituição dos grupamentos pendentes de hidroxila por um átomo de hidrogênio. [34] Os grupamentos hidroxila são responsáveis pela sorção de água e principalmente pela viscosidade extremamente alta do Bis-GMA, pois formam ligações moleculares por pontes de hidrogênio. Estas ligações aumentam a interação intermolecular do Bis-GMA, dificultando a mobilidade ou o deslizamento entre as cadeias. [34]

Figura 3: BisEMA: Bisfenol A dimetacrilato etoxilado

Outras formulações resinosas com diferentes combinações entre monômeros e diluentes são encontradas em resinas compostas comerciais. Para citar um exemplo, o UDMA (Uretano dimetacrilato) é um líquido pouco viscoso à temperatura ambiente e obtido como produto da reação entre a porção alifática do Bis-GMA com um di-isocianato. [33] Esse monômero tem peso molecular próximo ao Bis-GMA, porém baixa viscosidade e pode ser utilizado sem a necessidade de adicionar um diluente. A cadeia alifática de alto peso molecular produz baixa contração de polimerização, além de ser altamente flexível devido à ausência dos anéis aromáticos. [34, 37]

As principais propriedades físicas e químicas dos monômeros mais utilizados nas formulações de resina composta estão dispostas na Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades do Bis-GMA, BisEMA, UDMA, TEGDMA [38]

Monô- meros	Peso Molecular (g/mol)	Viscosi- dade (Pa.s 25°C)	TG (°C)	Índice de refra- ção	Contração de polimeriza- ção (% vol)	Grau de conver-são (%máx)
Bis-GMA	512	1200	-7	1.54	6.1	39
BisEMA	540	0.9	-46	1.53	5.7	52
UDMA	470	23	-35	1.48	6.7	70
TEGDMA	286	0.011	-83	1.46	14.3	76

Um dos sistemas de classificação das resinas compostas é baseado no tamanho médio das partículas e encontra-se na Tabela 2.

Tabela 2: Classificação dos compósitos de acordo com o tamanho médio das partículas. [39, 40]

Categoria	Tamanho médio das partículas
Compósito tradicional	8-12 μm
Compósito de partículas pequenas	1-5 μm
Compósito microparticulado	0.04 μm
Compósito híbrido	8.8 μm
Compósito micro-híbrido	0.4 μm
Compósito nanoparticulado	40 nm

2.2. Fotoativação de Resinas compostas:

A polimerização dos compósitos odontológicos ativados por luz visível se processa por uma reação de adição exotérmica do tipo vinílica desencadeada via radicais livres e promove a formação de uma rede polimérica tridimensional através de ligações cruzadas intermoleculares. O termo polimerização vinílica se refere à abertura das duplas ligações de carbono e subsequente ligação de moléculas para formar cadeias poliméricas. A maioria das reações nos compósitos odontológicos ocorrem via radicais livres e requer algumas etapas para formar as espécies reativas que iniciarão a reação de polimerização. [31] Estas etapas incluem as fases de iniciação, propagação e terminação que serão descritas a seguir.

A iniciação da reação envolve a ativação de um agente que se quebra para formar um radical livre. Este radical é uma molécula elevada a um nível de energia mais alto, com um elétron não pareado na sua camada de valência e pode conferir este estado à outra molécula por colisão. O radical livre age extraíndo um elétron de um monômero para então formar um complexo monômero radical ou radical cadeia que vai, novamente, extrair outro elétron de outro monômero e assim por diante. O radical livre é formado a partir da absorção de algum tipo de energia (luz ultravioleta, luz visível, ou decomposição espontânea). [41]

A radiação de energia luminosa de 400 a 520 nm é absorvida uma α dicetona, como a canforoquinona, levando-a a um estado excitado, chamado estado tripleto. Na faixa visível do espectro eletromagnético, o perfil de absorção da canforoquinona tem os maiores valores próximos a 470 nm. Para melhorar a quebra desta molécula adiciona-se uma amina terciária alifática, que funciona como um agente redutor e reage com a canforoquinona por colisão aleatória formando o estado exciplete, resultando em dois radicais livres: o radical cetila e o radical amina. [42] Somente o radical derivado da amina dá início à reação. O radical cetila, derivado da canforoquinona é inativo, e geralmente, se une a outro radical semelhante ou a uma cadeia em propagação, podendo levar à terminação da cadeia [32]. A iniciação em sistemas fotoativados depende da quantidade suficiente de luz (fótons) à dicetona, do comprimento de onda (fótons com eficiência quântica diferente) bem como ao balanceamento das concentrações de canforoquinona e amina. [42] Ao mesmo tempo em que o aumento da concentração de amina favorece a iniciação, trata-se de um agente tóxico, com potencial alergênico, mutagênico e carcinogênico. [43]

A primeira etapa da reação de polimerização pode ser representada por:

Iniciação:

A próxima etapa é a Propagação. Uma vez formados, os radicais livres reagem de maneira preferencial, dependendo do tipo de moléculas presentes. Para evitar que o sistema se autopolimerize, adicionam-se agentes inibidores, que combinam preferencialmente com radicais livres. A taxa de propagação, k_p , depende diretamente da quantidade e reatividade de inibidores. [31]

Inibição:

onde: $\text{RM}^\bullet$ é um radical cadeia e X um inibidor

Uma vez que os agentes inibidores são consumidos, os radicais livres estão disponíveis para reagir com moléculas de monômeros. Quando isso ocorre, uma radical cadeia é formada e poderá continuar a reagir com outros monômeros.

Entende-se neste contexto por radical cadeia a união de vários monômeros (polímero) dispostos em cadeia linear ou unidos por ligações cruzadas, que possuem um elétron desemparelhado na sua camada de valência e por isso procuram estabelecer ligações com outras moléculas a fim de se tornarem estáveis.

Conforme a polimerização continua, as cadeias vão formando estruturas emaranhadas. A habilidade dos radicais em encontrar duplas ligações vai diminuindo progressivamente. Com a estrutura rígida, a molécula de Bis-GMA não consegue girar e expor suas duplas ligações para que a reação ocorra. Este

fenômeno é conhecido por *steric hindrance* (impedimento estérico). [32] O co-mônômero e também diluente TEGDMA é mais flexível e consegue se dobrar e reagir mais, uma vez que a maioria das moléculas de Bis-GMA se ligaram ou estão presas em função da diminuição da mobilidade do sistema. O diluente reage mais tardiamente e faz ligações inter e intramoleculares.

A etapa de propagação pode ser representada por:

Propagação:

onde: $R\bullet$ é um radical livre, M é um monômero de dimetacrilato, $RM\bullet$ é um radical cadeia e n é o número de monômeros que formam a cadeia

A última etapa do processo de polimerização chamada terminação é a reação química que ocorre entre dois macrorradicais. Tal interação pode gerar um polímero morto ou um novo radical, dependendo do modo de terminação, que pode ocorrer por terminação bimolecular ou por transferência de cadeia. A terminação bimolecular ocorre quando dois macrorradicais se encontram, podendo ser por combinação, na qual uma longa cadeia se forma, ou por desproporcionamento, quando o encontro dos radicais, forma dois polímeros mortos, um com ligação insaturada e o outro com ligação saturada. A transferência de cadeia ocorre quando um radical encontra um monômero e transfere o seu elétron para o mesmo. O monômero passa a ser radical enquanto que o radical vira um polímero morto. [32] Os mecanismos de terminação podem ser descritos por:

Terminação bimolecular.

- combinação de cadeia longa: $R_j\bullet + R_k\bullet \rightarrow P_{j+k}$
- desproporcionamento: $R_j\bullet + R_k\bullet \rightarrow P_j + P_k$

Transferência de cadeia:

onde: R é um radical, P é um polímero morto, j e k são o tamanho da cadeia e X é um monômero. O sinal $\bullet$ denota um radical.

2.3. O Laser de argônio

Os lasers de gases nobres como Argônio constituem uma das classes as mais importantes de lasers. Estes lasers produzem alta potência no regime contínuo (CW), múltiplas linhas no visível, ultravioleta próximo e infravermelho. O espectro de emissão pode ser visto na Figura 4. Em consequência, estes lasers encontraram aplicações nos diversos campos, como por exemplo: cirurgia de retina, espectroscopia de alta resolução e fotoativação de resinas dentais.

Figura 4: Espectro de emissão do íon de argônio

A ação dos íons de argônio ocorre entre níveis de energia altamente excitados, em um ou dois átomos ionizados. O principal mecanismo de excitação ocorre por colisão dos elétrons nas altas correntes de descargas. Átomos ionizados podem sofrer diversas colisões sendo excitados para estados altamente energéticos. Os íons relaxam, decaindo para estados mais baixos. Há diversos caminhos para possíveis relaxações. Um diagrama simplificado do nível de energia para o argônio é mostrado na Figura 5, e diversas transições importantes são demonstradas.

Figura 5: Diagrama do nível de energia mostrando as principais transições do argônio.

O tempo de vida nos níveis superiores é de aproximadamente cinco nanossegundos. As populações dos níveis excitados mais baixos decaem rapidamente ao estado fundamental. A diferença de energia entre o nível excitado mais baixo e do estado fundamental é de 14 eV. Os íons no estado fundamental recombina-se rapidamente para dar forma a átomos neutros. A rápida

despopulação dos níveis mais baixos minimiza a competição entre as diferentes transições. (Note que dois níveis de energia agem como níveis mais baixos de todas as principais transições do íon Ar^{2+}). Isso, porque o efeito da competição das linhas é muito pequeno. A seleção de uma única linha pelo prisma na intracavidade rende a potência similar à linha seleção na extracavidade. A linha seleção de intracavidade transforma-se em padrão, principalmente porque é mais conveniente em quase todas as aplicações. Nota-se, entretanto, que as linhas de parte azul de 496.5 e 472.7 nm têm o mesmo nível superior e conseqüentemente competem fortemente.

A maioria das transições laser dos gases nobres tem baixos ganhos. Tipicamente, a transmissão de saída é de aproximadamente 5% - estas baixas transmissões ocorrem para algumas linhas, que são chamadas de linhas fracas. A principal exceção é a linha em 488.0 nm. A intensidade de emissão e a potência para esta linha são aproximadamente equivalentes à soma das intensidades/potências de todas as outras linhas de transição do laser. O alto ganho faz a operação do laser em 488.0 nm fácil e altamente tolerante às mudanças no Q. do laser. Entretanto, isto tem um efeito negativo na obtenção da operação de uma única frequência ou “mode-locked” nesta linha, o que é devido às frequências ou pulsos secundários que alcançarão prontamente o limiar de funcionamento do laser.

As linhas dos lasers têm tipicamente 10 GHz de largura. Esta largura, na qual abrange cerca de 20 ou mais modos longitudinais, são a soma de diversos processos diferentes. Os principais mecanismos de alargamento são alargamento Doppler não homogêneo e Zeeman. Há, entretanto, um considerável resíduo do alargamento homogêneo devido às transições natural do tempo de vida. A conversão à operação de uma única frequência, conseguida introduzindo um etalon, é eficiente, tipicamente em 50%.

2.4. Microdureza Vickers:

Dureza é uma medida da resistência de uma material a uma deformação plástica localizada (por exemplo, uma pequena impressão ou um risco). A Dureza Vickers consiste na penetração de uma pirâmide de diamante de base quadrada e ângulo entre faces de 136° . As cargas padrões podem variar de 1 a 120 Kg.

Para materiais mais macios podem-se realizar os testes de microdureza Vickers e Knoop. A microdureza Vickers e Knoop envolvem o mesmo procedimento prático que o ensaio Vickers, só que utilizam cargas menores que 1 kgf e o penetrador Knoop possui uma pirâmide com formato em losango com ângulos de $172,3^\circ$ e 130° . [44]

Os compósitos odontológicos são geralmente avaliados por microdureza Vickers e Knoop. [45-49]

2.5. Espectroscopia no infravermelho.

A região infravermelha do espectro eletromagnético é dividida em três regiões: infravermelho próximo, infravermelho médio e infravermelho distante. Elas são nomeadas em relação ao espectro visível. O infravermelho distante encontra-se entre 400 a 10 cm^{-1} que se encontram próximo à região de microonda, têm a energia baixa e podem ser usados para espectroscopia rotatória. O infravermelho médio situa-se de 4000 a 400 cm^{-1} . Podendo ser usado para estudar as vibrações fundamentais e a estrutura rotatório-vibracional associada. O infravermelho próximo situa-se dentre 14000 a 4000 cm^{-1} , possuindo as energias mais elevadas, podendo excitar vibrações harmônicas. A espectroscopia no infravermelho baseia-se nas vibrações das ligações químicas com frequências e níveis de energia

específicas. As frequências ressonantes ou as frequências vibracionais são determinadas pela quantidade de energia potencial na superfície da molécula, massas dos átomos e, eventualmente pelas vibrações associadas. Para que uma modalidade vibracional em uma molécula possa ser ativa no infravermelho, ela deve ter associada mudanças no dipolo permanente.

As vibrações das moléculas são descritas, com aproximações, pela função de onda de Born-Oppenheimer (química quântica) e funções harmônicas. As frequências ressonantes podem estar em uma primeira aproximação relacionadas à força da ligação, e à massa dos átomos. A frequência das vibrações pode ser associada com um tipo de ligação particular.

2.5.1. Espectroscopia por transformada de Fourier no infravermelho (FTIR) e Grau de conversão.

Espectroscopia por transformada de Fourier no infravermelho é uma técnica de medida para coletar espectros no infravermelho. Em vez de gravar a quantidade de energia absorvida quando a frequência, de luz infravermelha, é variada. A luz infravermelha é guiada para um interferômetro. Depois de passar pela amostra o sinal medido é um interferograma. Aplicando a transformada Fourier sobre o sinal (interferograma) o resultado é idêntico àquele da espectroscopia no infravermelho convencional.

Os espectrômetros de FTIR são mais baratos do que os espectrômetros convencionais porque a construção dos interferômetros é mais fácil do que a fabricação de um monocromador. Além do mais, a medida de um único espectro é mais rápida pela técnica de FTIR, isso porque a informação em todas as frequências é coletada simultaneamente. Isto permite que as amostras sejam coletadas e calculadas com várias leituras, resultando em uma média, melhorando

a sensibilidade. Por causa de suas várias vantagens, virtualmente todos os espectrômetros infravermelhos modernos são instrumentos de FTIR.

O grau de conversão é medido pelo percentual de ligações duplas de carbono consumidas. Para compósitos à base de Bis-GMA é de 50 a 60%. Isso não implica que 40 a 50% de moléculas de monômeros sejam deixados na resina, porque um ou dois grupos metacrilato por moléculas de dimetacrilato podem ter reagido e ficando covalentemente ligados à resina. [31]

Algumas técnicas são capazes de quantificar o grau de conversão (DC (%)) dos monômeros em polímeros. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, espectroscopia no infravermelho próximo, Espectroscopia Raman e calorimetria exploratória diferencial (DSC), representam as técnicas mais utilizadas na determinação do DC (%). [50-53]

Nesta dissertação foi medido o grau de conversão por meio de FTIR, observando os picos nas regiões de 1637 cm^{-1} (ligação dupla alifática C=C) e 1608 cm^{-1} (ligação dupla do grupo aromático C=C) do polímero, sendo possível verificar e calcular a porcentagem do grau de conversão para os corpos-de-prova de resina composta. [54]

2.5. Termistor de alta precisão para medição da temperatura

Termistores são semicondutores sensíveis à temperatura. Existem basicamente dois tipos de termistores:

- NTC (do inglês *Negative Temperature Coefficient*) - termistores cujo coeficiente de variação de resistência com a temperatura é negativo: a resistência diminui com o aumento da temperatura.

- PTC (do inglês *Positive Temperature Coefficient*) – termistores cujo coeficiente de variação de resistência com a temperatura é positivo: a resistência aumenta com o aumento da temperatura.

Conforme a curva característica do termistor, o seu valor de resistência pode diminuir ou aumentar em maior ou menor grau em uma determinada faixa de temperatura.

Assim, alguns podem servir de proteção contra sobreaquecimento, limitando a corrente elétrica quando determinada temperatura é ultrapassada. Outra aplicação corrente é a medição de temperatura (em motores, por exemplo), pois se pode com um termistor obter uma variação de uma grandeza elétrica em função da temperatura a que este se encontra.

A variação térmica não pode ser excessiva em uma restauração, pois o aquecimento pode causar injúrias ao tecido dental. O termistor mede a variação de temperatura com alta precisão sendo assim um bom instrumento de medição da variação de temperatura.

Segundo Zach e Cohen [55], a termogênese pulpar, durante os procedimentos restauradores, são dependentes das variações de temperatura. Até um aumento da temperatura pulpar em $2,2^{\circ}\text{C}$ nenhuma mudança histológica aparente foi observada com relação ao grupo controle. Até uma variação de $5,5^{\circ}\text{C}$ a aspiração de núcleos odontoblásticos para dentro dos túbulos dentinários, vasos sanguíneos intensamente hiperêmicos e estroma edemaciado puderam ser observados, denotando uma intensa inflamação pulpar podendo evoluir para necrose do tecido. Com uma variação de 11°C ocorre completa destruição pulpar. Portanto, segundo esse clássico estudo de 1965, a elevação de temperatura pulpar durante os procedimentos em tecidos duros, esmalte e dentina, não deve

ultrapassar 5,5°C. Assim, qualquer aplicação envolvendo laser e elemento dental ou material restaurador precisa de um estudo térmico prévio.

2.6. O Laser de Er:YAG

O laser de Er:YAG constitui-se de um laser de estado sólido, cujo meio ativo é um “garnet” (material que localmente tem alguma ordem estrutural) de ítrio e alumínio, dopado com érbio, sua linha de emissão é em 2.940 nm. O laser de érbio é o único dispositivo capaz de acessar essa região do espectro.

O laser Er:YAG foi descrito como um laser capaz de ablacionar esmalte e dentina através do efeito fotomecânico, ou seja, a luz promove um efeito mecânico através do aquecimento da água do tecido irradiado, que expande, e vaporizando, remove partes desse tecido. É bem absorvido pela água e pela hidroxiapatita, sendo, portanto o laser mais indicado para os tecidos duros dentais quando a intenção primeira for à confecção de preparos cavitários seletivos e pontuais. [30, 56, 57]

O sistema laser de Er:YAG está estabelecido como um instrumento capaz de promover uma remoção seletiva de tecidos dentais cariados e compósitos dentais. Esse tipo de remoção ou ablação minimiza a perda de tecido sadio, por ser seletivo, e promove uma sessão mais confortável aos pacientes, pela ausência de vibração e aquecimento. O dano térmico excessivo é um dos maiores problemas associados com outros sistemas laser como Nd:YAG e CO₂ quando usados para preparos cavitários devido à baixa absorção destes lasers pelo tecido. Porém, a taxa de ablação com laser de érbio é mais baixa do que a resultante do uso de brocas em canetas de alta rotação. [30, 56, 57]

Nesta dissertação, o fenômeno de ablação com laser de Er:YAG foi utilizado para quantificar qual comprimento de onda é melhor para fotoativação do material

odontológico. Ou seja, foi medida uma espécie de “resistência à ablação”, quanto menor a remoção de material, maior a resistência.

No processo de ablação, as mudanças nas propriedades do material podem ser causadas devido à alta temperatura gerada no local da interação laser-material. Uma fragilização pode ocorrer como resultado da fusão e re-solidificação do material onde este foi suficientemente aquecido e resfriado suficientemente rápido. Estas mudanças nas propriedades do material podem acarretar alterações na subsequente ablação e também no desempenho do material. A extensão destas alterações depende de fatores como duração do pulso e das propriedades do material tais como condutividade térmica e calor específico, dependendo da distância que o calor é conduzido dentro do material e varia com o material e com o comprimento de onda do laser.

Os principais tipos de interações podem ser classificados em:

- Ablação térmica por vaporização explosiva: ocorre quando a luz laser incidente no material é absorvida e transformada em calor tão rapidamente que provoca a vaporização, e conseqüentemente expansão de material com o aumento da pressão interna do meio. Há a ocorrência de expulsão das gotas fundidas de material aquecido acima do ponto de fusão e vaporização à pressão atmosférica. A fusão é quase instantânea, uma vez que o ponto de fusão tenha sido atingido. A vaporização, em contraste, tem uma taxa cinética limitada, e ocorre somente na interface, durante o rápido aquecimento pelos lasers pulsados e somente na área restritamente irradiada. Se o sólido não é poroso, a temperatura interna se eleva acima da temperatura de vaporização, resultando em uma expansão explosiva. [39, 58]

- Ablação por ejeção hidrodinâmica ou ablação ‘melt’: ocorre geralmente em metais quando ablacionados por lasers de pulsos curtos. A rápida fusão cria grandes forças de expansão devido à mudança de volume do material sob fusão. A expansão do material na fase líquida se opõe à energia e tensão de superfície do líquido, resultando em ejeção de material fundido. [39, 58]
- Ablação explosiva termo-mecânica (mediada por água) é o mecanismo mais comum de ablação dos tecidos duros dentais. Durante o rápido aquecimento, a água inerte confinada pode criar pressões subsuperficiais enormes que resultam em uma remoção explosiva da matriz mineral ao redor. Esse fato pode ocorrer a temperaturas abaixo do ponto de fusão da fase mineral e, portanto, provavelmente, não ocorre mudança da estrutura cristalina do tecido irradiado. [39, 58]
- Ablação medida por plasma ou ablação induzida por plasma: ocorre quando há interação luz-material para pulsos com duração muito curto menor que 10 ps. É um mecanismo de ablação governado pela formação de plasma ionizado. [59]

2.7. Ablação com pulsos ultracurtos

Vários experimentos têm demonstrado que pulsos no regime ultracurto (picossegundos ($\text{ps} = 10^{-12}\text{s}$) e femtossegundos ($\text{fs} = 10^{-15}\text{s}$) promovem uma combinação de efeitos termomecânicos e de formação de plasma que superam algumas das objeções ao uso de um laser como instrumento removedor. [60, 61] Usando os parâmetros apropriados de operação, lasers com pulsos ultracurtos

podem se comportar melhor do que instrumentos convencionais, incluindo alguns dos lasers pulsados comerciais, amplamente utilizados pelos profissionais da área de saúde. O uso de lasers com pulsos ultracurtos para ablação de dentes e compósitos dentais previnem o superaquecimento e são uma alternativa para a remoção mecânica de material. [56, 57, 62]

A ablação de tecidos dentais usando laser em regime de 30 ps mostra-se muito superiores aos sistemas lasers convencionais de pulsos de μs e ns quando comparadas formas e qualidade das microcavidades e a ausência de danos no material remanescente. [61, 63, 64]

A maior vantagem da aplicação com duração temporal do pulso ou tempo do pulso (Δt_p) tão curta é o fato de que o limiar da energia (ou threshold) para ocorrer ablação dos tecidos é pequeno, reduzindo os efeitos colaterais térmicos e mecânicos indesejáveis. [60] O limiar pequeno, com menor energia depositada no material, gera menos aquecimento.

Apesar do Δt_p reduzido, e com isso menores efeitos colaterais a formação de fraturas foi mencionada nas primeiras publicações. [61, 65] Não foi mais relatada nas publicações posteriores, pois estas trataram de possíveis mecanismos responsáveis pelos danos. [66-68] Estas fraturas originalmente encontradas nas aplicações de lasers com pulsos ultracurtos de ps foram causadas principalmente por estresse térmico, os quais foram muito minimizados com a escolha de parâmetros mais adequados prevenindo a formação das mesmas.

Com a utilização dos lasers com pulsos ultracurtos, observa-se, para alguns Δt_p de ps, interessantes fenômenos ópticos. Quando a transição de sólido para líquido ocorre, a superfície remanescente fica com as propriedades ópticas da fase líquida após a irradiação. [59]

Algumas pesquisas concluíram que, mesmo com a aplicação de água e/ou ar e com o uso de altas frequências (Hz), os lasers de ps não podiam cortar o

tecido com a mesma eficiência dos sistemas de alta rotação (mecânico). Porém, selecionados os parâmetros ideais, uma completa ausência de danos foi observada, o que estimulou os pesquisadores a dar continuidade às pesquisas. [69]

A ablação no regime de pulsos ultracurtos em femtossegundo envolve o mecanismo mediado por plasma. Nesse processo as ondas de choque associadas e o acúmulo térmico são significativamente muito menores. [65, 66]

A interação de fóton no processo de ablação ocorre principalmente após o pulso, em um caminho similar à ablação térmica com lasers de pulsos mais longos. [70, 71] Neste processo, o corte ocorre sem o aquecimento do material adjacente, portanto, sem fusão dos materiais inorgânicos. O que ocorre é a sublimação, ou seja, a transição direta do estado sólido para o estado de vapor, em uma escala menor que o tempo de formação da fase líquida. Isto torna a porção líquida do material praticamente inexistente, permitindo eficiente ablação com características superficiais boas e uma ZTA (Zona termicamente afetada) desprezível, ou seja, sem danos térmicos e mecânicos colaterais significantes e indesejáveis aos materiais irradiados. [72, 73]

A energia é depositada na amostra numa escala de tempo menor que a necessária para qualquer transformação estrutural, até mesmo da desnaturação protéica, preservando a estrutura e as propriedades do material irradiado.

Esta ablação não depende mais da ressonância do laser com o tecido-alvo, não levando em consideração as características lineares específicas de absorção do tecido, como ocorre nos fenômenos com lasers de pulsos mais longos. Portanto, é uma interação que depende levemente do tipo de tecido-alvo, ocorrendo em todos os materiais de forma muito semelhante, inclusive nos materiais transparentes. [74]

Isto quer dizer que a duração típica do processo de expulsão do material e formação da cavidade é quase que totalmente independente da estrutura e composição molecular dos tecidos [75]

Pesquisas com um laser de Δt_p de 350 fs, obtiveram um “threshold” de ablação para o esmalte de 0.7 J/cm^2 e para a dentina de 0.5 J/cm^2 . [74] Para pulsos de Δt_p de 1 ns o limiar de ablação ficou em 20 J/cm^2 . [61] Além dos limiares, as altas frequências ou taxa de repetição (Hz) estão invariavelmente associadas à variação da temperatura tecidual.

Os lasers no regime ultracurto entregam uma potência de pico muito alta, da ordem de 5 a 10GW. O desenvolvimento de potência média alta e alta frequência em fs mostrou-se importante para aplicações cirúrgicas, com estes lasers, devido à sua precisão e capacidade de ablação altamente efetiva e dano colateral térmico e de ondas de choque mínimo. [66, 71, 74-78]

A onda de choque, vibração e o aumento da temperatura no interior no material podem ser levados a valores desprezíveis, ou mesmo eliminados com a diminuição Δt_p para a ordem de fs e conseqüentemente a intensidade do laser. [71]

Os tecidos Biológicos e os compósitos dentais podem ser considerados como dielétricos de banda larga “wide bandgap dielectrics”. [74,79] Quando a alta densidade de fótons do feixe laser é depositada sobre o tecido biológico, e no material restaurador, ocorre uma forte absorção de luz. Como toda energia absorvida é concentrada nesta finíssima camada, a densidade de energia é muito maior que a energia de ligação das moléculas do tecido (bandgap), ou seja, pela absorção de alguns fótons, a energia dos elétrons excede a separação entre bandas. Durante o pequeno tempo de irradiação do pulso, os elétrons ganham energia além da quantidade necessária para deixar a matéria. Entretanto não há nenhuma energia trocada entre os elétrons e os íons. [74, 75, 79]

Este fenômeno de absorção de fótons no regime de pulsos ultracurto é chamado de absorção multifotônica (MPA), ou ionização multifotônica. A maior parte da energia depositada não é utilizada para romper as ligações interatômicas, mas para a parte acelerada e ejetada. [79]

Mesmo quando o número de elétrons livres produzidos por essa absorção é pequeno o feixe ainda provê a semente inicial para a avalanche de elétrons. Como resultado, o threshold de ablação é independente, ou seja, não é sensível à absorção linear e aos defeitos e impurezas do material. [79] Neste ponto, o material se assemelha a um metal.

A quebra de ligação de tecido ou material resulta na formação de plasma de alta temperatura, 4º estado da matéria, o qual é uma mistura de íons e elétrons livres. [77] O elétron energético que escapa e cria um grande campo elétrico devido à mudança na separação com o íon parente. Portanto a física desse regime de ablação envolve a aceleração de íons no campo eletrostático causado pela mudança de separação criada quando o elétron energético escapa do material alvo. [71]

Os elétrons são ainda mais acelerados pelo campo elétrico do feixe laser e isto cria o que chamamos de elétrons quentes. Portanto a energia absorvida vai com a energia térmica do elétron, e o íon permanece frio, fazendo a inibição da expansão térmica convencional. [80]

O campo eletromagnético criado pela energia de separação pelo elétron que escapou puxa os íons para fora do tecido. Este processo ocorre durante o pulso em tempo menor que 200 fs e intensidade da ordem de $10^{13} - 10^{14} \text{ W/cm}^2$.

Estes elétrons com energia cinética colidem com os átomos circundantes, induzindo novos elétrons a se libertarem. Esta ionização de impacto gera uma avalanche de elétrons livres em um crescimento exponencial. [74, 79] A ionização

continua até que este plasma se torna altamente refletivo à luz laser incidente. [64, 74, 75]

Este plasma que permanece localizado no limite da microcavidade pode absorver o feixe laser incidente fazendo com que energia chegue à superfície. [76, 81] Ocorrendo assim a expansão da pluma de ablação. Como resultado, a refletividade aumenta e a profundidade de penetração cai. [79]

Quando todos os elétrons do plasma são ionizados, a profundidade de penetração óptica não cai mais e toda a energia subsequente absorvida resulta no aumento da energia do elétron livre e a refletividade do plasma também continua subindo. [79]

O aspecto mais fundamental da interação laser-material no regime de pulsos ultracurtos é que o tempo de relaxação térmica, ou transporte de calor, que durante o pulso são tão rápidos que o material não tem tempo para uma resposta. Portanto, a energia entregue pelo feixe laser é grande. Quebra a ligação do material e vaporiza o tecido. [61, 79] O restante da energia que seria gasto no aquecimento do material (pulsos longos) não o aquece. O tecido vizinho fica frio pela rapidez com que ocorre a transferência de energia. [79, 82]

A absorção e a ablação ocorrem sem uma significativa condução térmica ou movimentação hidrodinâmica. [74,75] O aquecimento ocorre somente na região de profundidade de penetração óptica, ou região de interação ou ponto de trabalho. [74]

O aumento da energia do pulso não leva ao aumento linear da profundidade de penetração, mais sim ao aumento da refletividade do plasma. Portanto quanto maior a intensidade dentro do pulso, mais cedo a reflexão ocorre. [74]

Depois, a energia terminal do pulso vindo do elétron é transferida para os íons dentro da trama do tecido e a ejeção do material acontece. Este processo leva

cerca de 10 ps. [74, 75, 79] O plasma expandido expelido esfria e recombina-se num intervalo de aproximadamente 100 ps. [75]

O plasma e as partículas ejetadas causam ondas de choque. Através da dissipação da energia das ondas de choque, ocorre um aumento na pressão e a temperatura nas camadas mais profundas. Este fenômeno de ondas de choque acústico da ablação tem a características de produzir pequenos ruídos e tem como resultado um clarão avermelhado. [74]

O processo de ablação em regime ultracurto é bem conhecido, conforme descrito anteriormente. A intensidade threshold ou limiar de ablação pode ser calculada conforme escrito na sessão 3.8.1. A intensidade threshold foi utilizada para avaliar o quão o material em questão resiste à ablação, ou qual é a menor intensidade capaz de remover material.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Material utilizado

A resina composta microhíbrida fotopolimerizável, Filtek Z-250 (3M/ESPE lote nº: 1370) na cor A₂ foi utilizada na confecção das amostras. O material utilizado é composto por matriz polimérica baseada em dois metacrilatos (Bisfenol glicidil metacrilato – BIS-GMA e Bisfenol etileno metacrilato – BIS-EMA) e um dimetacrilato (Uretano dimetacrilato – UDMA), com um fotoiniciador, a canforoquinona, com 60 vol% de cargas inorgânicas de sílica e zircônia com tamanho médio de 0,19 a 3,3 micrometros.

3.2. Preparo dos corpos-de-prova:

Utilizando-se matriz metálica, foram confeccionadas pastilhas de resina composta com dimensões padronizadas de 05 e 08 mm de diâmetro e 2 mm de espessura. A matriz metálica pode ser visualizada na Figura 6

A resina composta foi inserida na matriz metálica, em incremento único. Uma tira de poliéster foi colocada sobre a resina e um peso (1 Kg) sobre a tira de poliéster, permanecendo sobre o corpo-de-prova durante 30 segundos e retirado antes da fotoativação. Conforme pode ser visualizado na Figura 7

Figura 6: Matriz metálica

Figura 7: Preparo dos corpos-de-prova

3.3. Fotoativação

Utilizou-se o laser de argônio (Coherent, Innova 200-20 serial number 3240, USA), Figura 8. O laser opera no modo contínuo (CW) podendo ser ajustado para o sistema multiline ou singleline. Na Tabela 3, estão os valores de potência máxima para cada comprimento de onda.

Tabela 3: Os valores de potência máxima para cada comprimento de onda

Comprimento de onda (nm)	Potência (W)
476.5	2.4
488.0	6.5
501.7	1.4
514.5	8.5
Multilinha	20.0

Foi utilizada uma lente convergente com distância focal em torno de 3 cm. A lente foi colocada, de modo que, o diâmetro do feixe fosse aproximadamente 0.8 cm.

Os corpos-de-prova foram fotoativados com laser de argônio, nos comprimentos de onda de 476.5, 488.0, 501.7 e 514.5 nm, ambos padronizados com densidade de potência de 400 mW/cm^2 conforme pode ser visto na Figura 9. Os corpos-de-prova foram fotoativados durante 15, 40, 60, 300 e 900 segundos para os teste de microdureza, variação térmica e ablação (Er:YAG e Libra-S); durante 10 e 20 segundos para o teste de grau de conversão. Para cada tempo e comprimento de onda foram confeccionados três corpos-de-prova.

Figura 8: Laser de argônio

Figura 9: Fotoativação dos corpos-de-prova de resina composta

3.4. Teste de Microdureza Vickers

Após a fotoativação todos os corpos-de-prova foram armazenados por 24 horas. A microdureza foi medida no topo da pastilha de resina composta. O aparelho de dureza utilizado denomina-se MMT-3 Microhardness Tester (Buehler Lake Bluff, Illinois USA) equipado com diamante Vickers (VHN), onde utilizou-se carga de 50 gf, durante o intervalo de tempo de 30 segundos. Na Figura 10, pode ser visto o aparelho em que foi medida a microdureza Vickers.

Em cada superfície de topo foram realizadas quatro impressões. Os resultados foram expressos primeiramente em micrometros, sendo em seguida transformados em valores de microdureza Vickers (VHN), diretamente pelo aparelho de microdureza.

Figura 10: Medidor de Microdureza.

3.5. Grau de conversão

A pastilha de resina composta foi fotoativada, conforme já descrito anteriormente, e após 24 horas de polimerização a resina foi macerada com pistilo num gral de ágata. A resina em pó foi pesada e misturada com KBr em proporção de 10:1.

O KBr foi misturado com a resina por apresentar 90% de transmitância no infravermelho médio, pois, uma pastilha somente de resina apresentaria transmitância de praticamente zero sendo muito difícil de medir um espectro com uma qualidade boa por espectroscopia de transmissão. Com a resina e o KBr pesados e misturados, o pó foi prensado com pressão de 10 toneladas num pastilhador, conforme pode ser visualizado nas Figuras 11 e 12

Figura 11: (A) corpo-de-prova sendo mascerado e (B) pastilhador utilizado.

Figura 12: (A) Corpo-de-prova sendo prensado e (B) corpo-de-prova pronto.

Para medir o grau de conversão utilizou-se o Espectrofotômetro FTIR BOMEM, modelo MB-102 com resolução de 4 cm^{-1} na faixa espectral de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} com 32 varreduras. O espectrofotômetro pode ser visualizado na Figura 13.

Figura 13: Espectrofotômetro FTIR BOMEM, modelo MB-102

Para calcular a porcentagem do grau de conversão foram observadas as intensidades dos picos de absorção nas regiões de 1637 cm^{-1} (ligação dupla alifática C=C) e 1608 cm^{-1} (ligação dupla do grupo aromático C=C) do polímero e calculado com a formula (1):

$$\%GC = \left[1 - \frac{\frac{I_{\text{pico } 1637}}{I_{\text{pico } 1608}}^c}{\frac{I_{\text{pico } 1637}}{I_{\text{pico } 1608}}^{nc}} \right] \cdot 100 \quad (1)$$

onde: GC é igual ao grau de conversão, I é igual a intensidade, o índice C é igual à resina curada e o índice NC é à resina não curada.

3.6. Variação de temperatura

Para medir a variação de temperatura foi utilizado termistor, (Model 120-202 EAJ, Fenwal Electronic, Milford, MA) NTC, com precisão de 1 miligrau inserido na amostra de resina composta que foi fotoativada. O termistor estava conectado a um multímetro (Minipa model ET-2060) onde foram medidos valores de resistência.

Esses valores de resistência foram transformados em valores de temperatura graus Celsius ($^{\circ}\text{C}$) por meio da fórmula matemática (equação 2).

A fórmula matemática que permite transformar valores de resistência em valores de temperatura, pode ser visualizada na equação (2). A calibração do sistema termistor mais resina composta foi feita previamente em recipiente com água, um aquecedor e um termômetro digital (Minipa - model MV370). Para cada valor de resistência foi aferido um valor de temperatura. O termistor pode ser visualizado na Figura 14.

Figura 14: Termistor de alta precisão

Figura 15: Curva de calibração para o termistor de alta precisão

$$T = 82.46 \times \exp\left(\frac{-x}{0.832}\right) + 13.45 \pm 0.1 \quad (2)$$

onde: T é a temperatura em graus Celsius e x o valor da resistência.

3.7. Ablação com Er:YAG

Depois da fotoativação, as amostras foram estocadas, em meio seco, com temperatura de 37 °C por 24 horas. O laser usado, nesta parte, desse estudo foi o laser de Er:YAG (Twin Light, Fotona Medical Lasers, Slovenia), operado no regime de microssegundos e com pulsos com duração entre 200 e 450 μ s emitindo no comprimento de onda de 2.940 nm, com energia por pulso máxima de 500mJ, taxa de repetição ou frequência de 2 a 15 Hz. O sistema de entrega possui braços articulados com janela de Safira, em não contato, com feixe focado com seção transversal de aproximadamente de 0.0038 cm² com sistema de resfriamento com spray de ar/água. O sistema laser de Er:YAG pode ser visualizado na Figura16. O experimento foi feito com a entrada do feixe perpendicular a superfície do corpo-de-prova e posicionada a 13.0 $\pm$ 1.0 mm.

Figura 16: Laser de Er:YAG (Twin Light, Fotona Medical Lasers, Slovenia)

Cada corpo de prova foi ablacionado com o laser de Er:YAG com energia por pulso de 100, 200 e 300mJ e frequência fixa em 2 Hz, o fluxo de spray de água foi 0.12 ml/s, durante 10 s. Nove microcavidades foram feitas em cada situação. Um corpo-de-prova sendo irradiado pode ser visto na Figura 17.

Figura 17: Corpo-de-prova sendo irradiado.

Os diâmetros das microcavidades foram medidas com auxílio de uma lupa de reflexão de luz, sob o aumento de 40 vezes, através de micrômetros acoplados à lupa. As profundidades foram medidas com auxílio de um relógio comparador

com escala micrométrica acoplado ao microscópio, medindo-se a distância percorrida entre a focalização da superfície da amostra, seguida da focalização do fundo da cavidade resultante da irradiação. A precisão das medidas de profundidade foi de aproximadamente 0,01 mm. A lupa com o micrômetro e relógio comparador pode ser visualizado na Figura 18.

Figura 18: Lupa com micrometro e relógio comparador acoplado.

Os valores do diâmetro e da profundidade de cada microcavidade foram utilizados para a determinação do volume ablacionado. O volume ablacionado foi calculado, por meio, da fórmula do volume de um cone conforme, descrito por Moriyama [39] e mostrado na equação (3).

$$V = \frac{1}{3} \cdot \frac{\pi \cdot D^2}{4} \cdot h = \frac{\pi \cdot D^2 \cdot h}{12} \quad (3)$$

onde: D é o diâmetro da microcavidade e h é a profundidade.

3.8. Medição do threshold com Laser Libra-S (femtosegundo)

Após a fotoativação, os corpos-de-prova foram armazenados a seco por 24 horas. O laser usado nesta parte do estudo foi o laser Libra-S (Coherent, Palo Alto, CA, EUA) – laser de Ti:Safira Q-switched e mode-locked com pulsos com duração de 70 fs (femtosegundos), com espectro de emissão em 800 nm e frequência fixa em 1KHz. Cada trem de pulso contém 1000 pulsos separados por 1ms.

A resina composta foi fixada em um transladador com eixos x-y-z. O Corpo-de-prova foi irradiado na posição focada (distância focal 18 cm) e não focada em -3 e +3cm, produzindo 09 microcavidades em cada superfície. A potência do laser foi mantida em 500 mW e o tempo de exposição 5 segundos para cada microcavidade. Na Figura 19 pode-se visualizar um corpo-de-prova de resina composta sendo irradiado.

Figura 19: Corpo-de-prova sendo irradiada no Laser de Libra-S (femtosegundos)

Os corpos-de-provas ablacionados foram revestidos com ouro, camada de 20 nm. Cada diâmetro das microcavidades foi medido por meio de uma imagem gerada pelo microscópio eletrônico de varredura MEV (DSM 960, Zeiss, Jena, Germany).

As imagens foram processadas em um programa matemático, onde foram calculados os diâmetros. Para o processamento das imagens, as mesmas foram convertidas para a escala de cinza. Após, a conversão tornou-se possível detectar com clareza a área ablacionada e as bordas das microcavidades. Com isso, as imagens foram segmentadas e analisadas por meio de um histograma. Com posse do histograma foi possível verificar e limitar a área ablacionada. E por fim, foi traçado um vetor horizontal do centro da microcavidade até a borda da microcavidade e calcular o raio removido. Para calcular o diâmetro da área ablacionada o vetor foi rotacionado em múltiplos de 15° entre 0 e 180° . O resultado final foi à média dos diâmetros.

Figura 20: (A) Imagem obtida no SEM para amostra de resina ablacionada no foco e (B) imagem tratada para processamento para cálculo do diâmetro.

Com os valores do diâmetro, basta substituí-los na equação 20 em função da posição e resolvê-la para obter os valores de intensidade threshold.

3.8.1. Cálculo do threshold utilizando a equação do feixe Gaussiano focado para o Laser no regime de femtossegundos.

Considerado um corpo-de-prova colocado com superfície ortogonalmente ao feixe Gaussiano, na posição onde ablação ocorre, em coordenadas cilíndricas, a distribuição radial da intensidade (densidade de potência) de um feixe Gaussiano é dada por:

$$I(r, z) = \frac{2P_0}{\pi.W(z)^2} \cdot e^{-2\frac{r^2}{W(z)^2}} \quad \text{ou} \quad \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{\infty} r dr I(r, z) = P_0 \quad (4)$$

onde: P_0 é Potência do pulso, r = coordenada radial do feixe, z = coordenada longitudinal do feixe e $W(z)$ = raio do feixe onde a intensidade do ponto central é $1/e^2$ do valor do pico.

O $W(z)$ é dado por:

$$W(z) = W_0 \left[1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi W_0^2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

onde: λ = Comprimento de onda do laser e W_0 = cintura do feixe (raio mínimo de feixe)

O parâmetro confocal para um feixe Gaussiano perfeito em $z = 0$ é dado pela equação (6)

$$z_r = \frac{\pi.W_0^2}{\lambda} \quad (6)$$

Na posição z da amostra, dada a distribuição radial $I(r)$ e o ponto inicial da intensidade de ablação da amostra threshold I_t , a intensidade do feixe igualará este valor de ponto inicial em um $p(z)$ do raio de ablação da amostra $p(z)$ de modo que:

$$I_t = \frac{2P_0}{\pi W(z)^2} e^{-2 \frac{p(z)^2}{W(z)^2}} \quad (7)$$

Para resolver esta equação, deve-se isolar W_0^2 da equação (6) e substituir na equação (5), resultando em:

$$W(z) = W_0 \left[1 + \left(\frac{z}{z_r} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

Substituindo a equação (8) na equação (7), tem-se:

$$I_t = \frac{2P_0}{\pi \cdot W_0^2 \left[1 + \left(\frac{z}{z_r} \right)^2 \right]} \cdot e^{-2 \frac{p(z)^2}{W_0^2 \left[1 + \left(\frac{z}{z_r} \right)^2 \right]}} \quad (9)$$

Para utilizar o diâmetro da área ablacionada substitui-se $p(z)^2$ por $D(z)^2/4$, então:

$$I_t = \frac{2P_0}{\pi.W_0^2 \left[1 + \left(\frac{z}{z_r} \right)^2 \right]} . e^{-2 \frac{\left(\frac{D(z)^2}{4} \right)}{W_0^2 \left[1 + \left(\frac{z}{z_r} \right)^2 \right]}} \quad (10)$$

Analisando a equação (10) concluí-se que deve-se isolar W_0^2 da equação (6) e substituir na equação (10), resultando em:

$$I_t = \frac{2P_0}{Z_r.\lambda \left[1 + \left(\frac{z}{z_r} \right)^2 \right]} . e^{\left[-\frac{\pi.D(z)^2}{2.Z_r.\lambda \left[1 + \left(\frac{z}{z_r} \right)^2 \right]} \right]} \quad (11)$$

A partir da equação (11) pode-se determinar o I_t . Isolando $D(z)^2$ em função de Z^2 , e com isso, pode-se determinar o I_t .

Desenvolvendo a equação (11) tem-se:

$$\ln \left\{ \frac{2P_0}{I_t.Z_r.\lambda \left[1 + \left(\frac{z}{z_r} \right)^2 \right]} \right\} = -\frac{\pi.D(z)^2}{2.Z_r.\lambda \left[1 + \left(\frac{z}{z_r} \right)^2 \right]} \quad (12)$$

Isolando $D(z)^2$, temos:

$$D(z)^2 = \frac{2.Z_r.\lambda}{\pi} \left[1 + \left(\frac{z}{z_r} \right)^2 \right] \ln \left\{ \frac{2P_0}{I_t.Z_r.\lambda} \right\} \quad (13)$$

Desenvolvendo a equação (13) temos:

$$D(z)^2 = \frac{2.Z_r.\lambda}{\pi} \cdot \ln \left\{ \frac{2P_0}{I_t.Z_r.\lambda} \right\} + \frac{2\lambda}{\pi.Z_r} \cdot \ln \left\{ \frac{2P_0}{I_t.Z_r.\lambda} \right\} \cdot Z^2 \quad (14)$$

A

B

$$D(z)^2 = A + B.Z^2 \quad (15)$$

Pode-se através da equação (14) e ou (15) observar que:

$$\frac{A}{B} = Z_r^2 \quad \text{ou} \quad Z_r = \sqrt{\frac{A}{B}} \quad (16)$$

Por meio da equação (16) pode-se calcular o I_t de duas maneiras:

$$I_t = \frac{2P_0}{Z_r.\lambda} \cdot e^{\left\{ -\frac{A\pi}{2Z_r.\lambda} \right\}} \quad (17)$$

ou

$$I_t = \frac{2P_0}{Z_r.\lambda} \cdot e^{\left\{ -\frac{B\pi.Z_r}{2.\lambda} \right\}} \quad (18)$$

Para maior confiabilidade dos resultados experimentais acrescentar-se aos cálculos a propagação dos erros.

Cálculos dos erros do I_t e Z_r :

Aplicando a propagação do erro na equação (17), obtemos a equação (19)

$$I_t \pm \Delta I_t = \frac{2P_0}{\lambda} \cdot \left(\frac{1}{Z_r \pm \Delta Z_r} \right) \cdot e^{\left\{ -\frac{\pi}{2\lambda} \cdot \left(\frac{A \pm \Delta A}{Z_r \pm \Delta Z_r} \right) \right\}} \quad (19)$$

Resolvendo e simplificando a equação (20) tem-se:

$$I_t = \frac{2P_0}{\lambda \cdot Z_r} \cdot e^{\left(-\frac{A\pi}{2\lambda \cdot Z_r} \right)} \pm \frac{2P_0}{\lambda \cdot Z_r} \cdot e^{\left(-\frac{A\pi}{2\lambda \cdot Z_r} \right)} \cdot \left[(A \cdot \Delta Z_r + Z_r \cdot \Delta A) \cdot \left(-\frac{A\pi}{2\lambda \cdot Z_r} \right) - \Delta Z_r \right] \quad (20)$$

4. RESULTADOS:

Nesta dissertação todos os resultados foram submetidos a análise estatística. Os testes ANOVA e Tukey foram aplicados aos resultados, que apresentaram-se significantes ($p < 0.05$).

4.1. Teste de Microdureza Vickers:

Os resultados dos testes de microdureza podem ser visualizados nas Figuras 21 e 22. Na Figura 21, estão representados os valores de microdureza Vickers versus comprimentos de onda para os tempos de fotoativação de 15, 40, 60, 300 e 900 segundos. Na Figura 22 estão os valores de microdureza em função do tempo de fotoativação para os comprimentos de onda de 476.5, 488.0, 501.7 e 514.5 nm.

Figura 21: Microdureza Vickers versus comprimentos de onda para os tempos de fotoativação de 15, 40, 60, 300 e 900 segundos.

Na Figura 21 pôde-se observar que os maiores valores de microdureza Vickers estão no comprimento de onda de 488.0 nm para todos os tempos de fotoativação. As diferenças entre os tempos de exposição não são significativas. Os valores de microdureza para os comprimentos de onda de 476.5 e 501.7 nm apresentaram valores de microdureza próximos, não sendo diferentes estatisticamente, independentemente do tempo de exposição. Já os valores de microdureza para o comprimento de onda de 514.5 nm apresentaram-se inferiores aos demais e os tempos de 15, 40 e 60 segundos mostraram-se inferiores, sendo estatisticamente diferentes aos outros tempos de exposição.

Figura 22: Microdureza em função do tempo de fotoativação para os comprimentos de onda de 476.5, 488.0, 501.7 e 514.5 nm.

4.2. Teste de Grau de Conversão:

Os resultados do grau de conversão podem ser vistos na Figura 23, onde estão expostos os graus de conversão para os tempos de fotoativação de 10 e 20 segundos.

Figura 23: Grau de conversão em função do comprimento de onda para os tempos de 10 e 20 segundos.

Na Figura 23 observa-se que no comprimento de onda de 488.0 nm encontraram-se os maiores valores de grau de conversão para os dois tempos de exposição. Para os comprimentos de ondas de 476.5 e 514.5 nm com 20 segundos de exposição, os valores do grau de conversão foram levemente menores que o comprimento de onda de 488.0 nm. Para os tempos de 10 segundos os valores do grau de conversão são menores, mas não apresentaram diferença significativa entre si. Os valores do grau de conversão para o comprimento de onda de 501.7 nm foram menores em relação ao 488.0 nm (para os dois tempos de exposição). E menores em relação aos comprimentos de onda de 476.5 e 514.5 nm (com 20 segundos de exposição). Entretanto, não apresentaram diferenças significativas entre os dois tempos de exposição.

4.3. Teste de variação de temperatura durante a fotoativação:

Na Figura 24, pode-se verificar as variações de temperaturas em função dos tempos de fotoativação para os comprimentos de onda de 476.5, 488.0, 501.7 e 514.5 nm. Na Figura 25, estão as variações de temperatura para os tempos de fotoativação de 15, 40 e 60 segundos. Na Figura 25, já estão expressos os valores de variações de temperaturas, entretanto para melhor visualização foram colocados também na Figura 25.

Figura 24: Variação de temperaturas versus tempos de fotoativação para os comprimentos de onda de 476.5, 488.0, 501.7 e 514.5 nm.

Figura 25: Variação de temperatura versus tempos de fotoativação para os comprimentos de onda de 476.5, 488.0, 501.7 e 514.5 nm.

Nas Figuras 24 e 25, pode-se visualizar as variações de temperatura para os comprimentos de onda examinados. A linha do 488.0 nm sofreu a menor variação térmica para todos os tempos de exposição, seguidas pelas linhas de 514.5, 476.5 e 501.7 nm, respectivamente. Contudo, as variações térmicas para 15 segundos de exposição para os comprimentos de onda de 488.0 e 514.5 nm não foram estatisticamente diferentes.

4.4. Teste de ablação com Er:YAG:

Os resultados podem ser visualizados nas Figuras 33 a 37. Os valores foram expressos em volume (mm) ablação versus energia por pulso (mJ), sendo que cada Figura representa um tempo de fotoativação. A frequência utilizada foi 2 Hz e o tempo de exposição à irradiação para a ablação foi de 10 segundos.

Figura 26: Volume removido versus Energia por pulso para resina Z-250 fotoativada durante 15 segundos e ablacionada com Laser Er:YAG com comprimento de onda 2.94 μ m e frequência de 2 Hz por 10 segundos.

Na Figura 26, pôde-se observar que os volumes ablacionados (removidos) para energia por pulso de 100mJ foram praticamente iguais, não apresentando diferenças significativas. Para a energia de 200mJ, o maior volume ablacionado foi para o comprimento de onda de 514.5 nm. Para as linhas de 488.0 e 501.7 nm os volumes ablacionados foram semelhantes e para 476.5 nm o volume ablacionado foi o menor. Para a energia por pulso de 300mJ, o volume ablacionado para o comprimento de onda de 514.5 nm, foi o maior. Para os comprimentos de onda 501.7 e 476.5 nm os volumes apresentaram-se semelhantes e o menor volume ablacionado foi para a linha de 488.0 nm, com diferença estatisticamente significativa.

Figura 27: Volume removido versus Energia por pulso para resina Z-250 fotoativada durante 40 segundos e ablacionada com Laser Er:YAG com comprimento de onda $2.94\mu\text{m}$ e frequência de 2 Hz por 10 segundos.

Na Figura 27, observa-se que os volumes ablacionados para energia de 100mJ também foram praticamente iguais não apresentando diferenças significativas. Os volumes ablacionados com a energia de 200mJ, foram maiores para os comprimentos de onda de 514.5, 488.0 e 501.7 nm. O volume ablacionado para o comprimento de onda de 476.5 nm foi o menor. Para a energia de 300mJ, os volumes ablacionados com as linhas de 501.7 e 514.5 nm apresentaram-se entre os maiores valores. As linhas de 488.0 e 476.5 nm mostraram os menores volumes ablacionados, com diferença estatisticamente significativa.

Figura 28: Volume removido versus Energia por pulso para resina Z-250 fotoativada durante 60 segundos e ablacionada com Laser Er:YAG com comprimento de onda $2.94\mu\text{m}$ e frequência de 2 Hz por 10 segundos.

Na Figura 28, pôde-se ressaltar que os volumes ablacionados para a energia de 100mJ foram similares, não apresentando diferenças significativas. Com a energia de 200mJ, a linha de 501.7 nm apresentou o maior volume ablacionado. Com as linhas de 488.0 e 514.5 nm, os volumes ablacionados foram levemente menores e não apresentaram diferenças significantes relevantes, o volume ablacionado para o comprimento de onda de 476.5 nm foi o menor. Para a energia de 300mJ, o maior volume ablacionado foi para o comprimento de onda de 501.7 nm, seguido pelos comprimentos de onda de 514.5, 476.5 e 488.0 nm, respectivamente, com diferença estatisticamente significante.

Figura 29: Volume removido versus Energia por pulso para resina Z-250 fotoativada durante 300 segundos e ablacionada com Laser Er:YAG com comprimento de onda $2.94\mu\text{m}$ e frequência de 2 Hz por 10 segundos.

Na Figura 29, pôde-se analisar que os valores de volume ablacionado para energia a por pulso de 100mJ foram novamente análogos não apresentando diferenças significativas. Para a energia de 200mJ, os maiores volumes foram para os comprimentos de onda de 476.5, 501.7 e 514.5 nm, não apresentando diferença significativa. O volume ablacionado para o comprimento de onda de 488.0 nm foi o menor. Com a energia de 300mJ, o volume ablacionado foi maior para 501.7 nm, seguido por 514.5 e 476.5 nm e o menor volume ablacionado foi para 488 nm, com diferença estatisticamente significante.

Figura 30: Volume removido versus Energia por pulso para resina Z-250 fotoativada durante 900 segundos e ablacionada com Laser Er:YAG com comprimento de onda $2.94\mu\text{m}$ e frequência de 2 Hz por 10 segundos.

Na Figura 30, pôde-se observar que os volumes ablacionados para energia de 100mJ foram parecidos não apresentando diferenças significativas. Os volumes ablacionados com a energia de 200mJ, mostraram-se maiores para o comprimento de onda de 476.5 e 501.7 nm, e menores para os comprimentos de onda de 488.0 e 514.5 nm. Para a energia de 300mJ por pulso, os volumes ablacionados foram levemente maiores para o comprimento de onda de 501.7 nm, seguidos por 476.5, 514.5 e 488.0 nm, respectivamente.

4.5. Teste de medição da intensidade threshold com laser Libra-s:

Os resultados obtidos foram colocados sob a forma de gráfico, podendo ser visualizados na Figura 31. Os valores foram expressos em Intensidade threshold ($\text{mW}/\mu\text{m}^2$) versus tempo de fotoativação (s), sendo que cada figura representa um

tempo de fotoativação. A frequência utilizada foi 1KHz (Hertz) e o tempo de exposição à irradiação para a ablação foi de 5 segundos.

Figura 31: Intensidade threshold versus comprimento de onda, para resina Z-250 fotoativada com laser de argônio durante 15, 40, 60, 300 e 900segundos e ablacionada com Laser Libra-S com comprimento de onda centrado em 800 nm com frequência de 1 KHz durante 5 segundos.

Na Figura 31, pôde-se observar que as intensidades threshold para ablação foram parecidas, para os comprimentos de onda de fotoativação, fixando tempos de exposição, não apresentando diferenças significativas.

5. DISCUSSÃO

O laser de argônio como fonte alternativa para fotoativação de resinas compostas foi investigado por diversos autores como: Cobb et al (1996) [24], Vargas et al (1998) [25] e St-Georges et al (2003) [26]. Estes autores compararam a polimerização das resinas compostas com laser às fontes tradicionais, por meio de testes mecânicos. Já Pradhan et al (2002) [10] compararam a profundidade de penetração para o laser de argônio com as fontes tradicionais. Kluger et al (2003) [27] e Soares et al (2003) [28] compararam o grau de conversão para resinas compostas fotoativadas por laser de argônio e com fontes tradicionais. Cobb et al (2000) [29] compararam o aumento de temperatura na interface polpa/dentina com laser e fontes tradicionais.

Ao compararem-se aparelhos fotoativadores devem-se considerar alguns fatores como: espectro de emissão, densidade de potência e custo. O espectro deve coincidir com a absorção do fotoiniciador e a densidade de potência deve ter um valor mínimo para garantir penetração no material restaurador. Peutzfeldt & Asmussen (2005) [83] demonstraram que a relação densidade de potência e tempo de exposição (densidades de energias ou dose) não conferem as mesmas propriedades mecânicas aos compósitos dentais, ou seja, a dose que é definida como densidade de potência vezes o tempo de exposição, não conferirá as mesmas propriedades mecânicas. Em outras palavras, não pode-se comparar aparelhos com densidade de potências diferentes igualando simplesmente a

densidade de energia ou dose. Os autores recomendam baixas densidades de potência e exposição alta para obtenção de melhores propriedades.

Em praticamente todos estudos, nos quais compararam o uso do laser de argônio com fontes convencionais, os autores concluíram que a polimerização com laser de argônio é uma boa opção para fotoativação, por apresentar propriedades mecânicas iguais ou melhores com menor tempo de exposição. O fator negativo está relacionado ao custo elevado do equipamento [84].

Neste estudo, pôde-se verificar na Figura 21, o efeito da variação do comprimento de onda na propriedade mecânica de microdureza. Os valores de microdureza para o comprimento de onda de 488.0 nm estão entre os maiores, com uma diferença mínima, em torno, de 10 % (por cento) em relação a demais. Teoricamente, os maiores valores de microdureza estariam no comprimento de onda de 476.5 nm (mais próximo ao pico de absorção da canforoquinona) e de acordo com Peutzfeldt & Asmussen (2005) [83] para as maiores densidades de energia ou tempo de exposição. Esperar-se-ia, portanto os maiores valores de microdureza, fato não observado.

Na Figura 22, observa-se que, para o comprimento de onda de 514.5 nm, o comportamento da microdureza em função do tempo de exposição aumenta até o tempo de 300s. Quando atinge o tempo de 900s, nota-se uma pequena queda no valor de microdureza. Já para os comprimentos de 476.5, 488.0 e 501.7 nm os valores de microdureza oscilam em função do tempo de exposição. Entretanto, pode-se verificar que os maiores valores de microdureza estão para o comprimento de onda de 488.0 nm, independente do tempo de exposição. Os comprimentos de onda de 476.5 e 501.7 nm oscilam em função do tempo de exposição, apresentando uma diferença maior para o tempo de 900s. Contudo, pode-se dizer que a eficiência para a fotoativação com os dois comprimentos de onda é praticamente a mesma.

De acordo com a literatura, baixas densidades de potências resultam em menor contração de polimerização, menor stress e menor aquecimento [85, 86, 87] contudo, considerando a Figura 22, os corpos-de-prova fotoativados com baixas densidades de potências obtiveram propriedades inferiores, pois para compensar as de baixas densidades potências, aumenta-se a densidade de energia (ou tempo de exposição). Altos tempos de exposição não conferem melhores propriedades mecânicas (microdureza), conforme mostrado.

É importante ressaltar que menor contração de polimerização, menor “stress” de polimerização e menor aquecimento são extremamente importantes. Contudo ao zelar por esses cuidados, as propriedades mecânicas não devem ser esquecidas. Deve-se otimizar todas as propriedades. Ou seja, ter uma microdureza não tão alta para não afetar as demais propriedades.

Com isso, observando as Figuras 21 e 22, têm-se os maiores valores de microdureza para o comprimento de onda de 488.0 nm. Entretanto não se deve desprezar os comprimentos de onda de 476.5 e 501.7 nm. Deve-se verificar outras propriedades como, por exemplo, grau de conversão.

Ao avaliar-se qual comprimento de onda é mais eficaz deve-se preocupar com a absorção do fotoiniciador e com as propriedades ópticas do material restaurador. Como pode ser visto no estudo de Pradhan et al (2002) [10], os autores compararam a profundidade de penetração para o laser de argônio com dois comprimentos de onda (488.0 e 514.5 nm) e multilínea com lâmpada halógena com filtros acoplados que permitiam a emissão de uma banda com mais ou menos 10 nm centrados em 468.0 e 488.0 nm. Os autores verificaram que a maior penetração de luz ocorreu para o laser de argônio com comprimento de onda de 488.0 nm, seguidos pelo multilínea e 514.5 nm. A penetração de luz foi menor para os dois comprimentos de onda da lâmpada halógena, quando comparada ao laser. A diferença de penetração de luz para o laser de argônio e a lâmpada halógena

atribui-se a coerência, isto é, para o laser coerente a penetração de luz é maior. Todavia a diferença de penetração entre os comprimentos de ondas do laser de argônio (488.0 e 514.5 nm) não pode ser atribuída à coerência, pois ambos são coerentes e possuíam praticamente a mesma densidade de potência. É importante ressaltar que a penetração de luz e o espectro de absorção da canforquinona são fenômenos distintos. A maior penetração não necessariamente estará concordando com o espectro de absorção da canforquinona Clewel [88] demonstrou que o espalhamento de luz é diferente para comprimentos de onda distintos e tamanhos de partículas, (estudo realizado com partículas em solução), cujo efeito também podem ser observados e extrapolados a partículas em matriz polimérica. Com isso, pode-se dizer que: se a penetração e espalhamento de luz são diferentes, a absorção também é diferente, fato medido indiretamente pela variação térmica.

Os comprimentos de onda influenciam as propriedades ópticas, mecânicas e químicas. As propriedades químicas que neste estudo são investigadas por meio do grau de conversão, também são influenciadas pela variação do comprimento de onda durante a fotoativação, conforme pode ser visto na Figura 23, evidencia-se que o grau de conversão é maior para o comprimento de onda de 488.0 nm, com diferença mínima, em torno, de 7 % em relação a demais. Concordando com o teste mecânico.

De acordo com a literatura as propriedades mecânicas e o grau de conversão aumentam juntamente ao aumento da temperatura. [89, 92] Analisando as Figuras 21, 23 e 24, pode-se verificar que a propriedade mecânica de microdureza superficial não se alterou com o aumento da temperatura durante a fotoativação, isso, deve-se ao fato da reação de polimerização que confere as propriedades mecânicas e grau de conversão ser uma reação extremamente rápida. A variação de temperatura aumenta as propriedades, quando os compósitos estão à uma temperatura superior a temperatura ambiente (no mínimo 10 °C), pois,

aumenta-se a vibração das moléculas aumentando-se assim a mobilidade dos fotoiniciados e monômeros, conferindo melhores propriedades [85, 86, 93] Com isso pode-se afirmar que a variação térmica sofrida durante a fotoativação não aumenta as propriedades.

Nas Figuras 24 e 25, observa-se que a menor variação térmica ocorreu para o comprimento de onda de 488.0 nm. Para o comprimento de onda 476.5 nm a variação térmica esteve entre as maiores, sendo menor apenas que o comprimento de onda de 514.5 nm. A junção desses dois parâmetros leva a crer que a energia fornecida para a fotoativação da resina foi absorvida e transformada em calor de maneiras distintas. Para o comprimento de onda de 488.0 nm a luz foi menos absorvida do que para 476.5 nm, ou seja, uma maior excitação de fotoiniciadores ocorreu para o comprimento de onda de 488.0 nm apesar de estar mais distante do pico de excitação da canforquinona.

Observando a variação de temperatura nas Figuras 24 e 25 Figura 25, nota-se que para qualquer comprimento de onda e tempo de exposição à variação térmica excede 5,5 °C, temperatura limite relatada por Zach e Cohen [55]. Considerando o estudo de Baldissara et al [94] todos os comprimentos de onda com exposição de 15 segundos promoveram alteração de temperatura menor a temperatura limite (12,2 °C). É lógico que a temperatura limite ocorre na polpa dental, e a medida neste estudo ocorre no material restaurador. Entretanto, deve-se tomar cuidado para não aquecer excessivamente a polpa dental. Cobb et al [29] analisaram aquecimento na interface polpa/dentina para fotoativação com fontes tradicionais e laser de argônio. Para todas amostras os aumentos de temperaturas foram menores para o laser de argônio. No caso das amostras polimerizadas com laser de argônio, os autores avaliaram o aumento de temperatura com laser de argônio (multiline) com intensidade aproximada de 1000 mW/cm² para os tempos de 5, 10 e 20 segundos. As resinas foram fotoativadas sobre pastilhas de 1 e 2 mm

de dentina. Para todos os casos com dentina/resina o aumento de temperatura na interface polpa/dentina foram inferiores a 5 °C. Para as amostras de apenas dentina os aumentos de temperatura na interface foram maiores que 5,5 °C. O que permite dizer que o aumento de temperatura não afetará prejudicialmente a polpa dental. Com isso, a preocupação restringe ao efeito da temperatura nas propriedades em função da variação do comprimento de onda.

A fotoativação adequada das resinas compostas é extremamente importante para obtenção de uma restauração bem sucedida, pois, caso contrário, segundo Martin [95], a polimerização inadequada resulta em propriedades físicas inferiores, alteração de coloração, maior solubilidade no meio bucal, reincidência de cárie, aumento da microinfiltração e irritação pulpar acarretando em prejuízos à qualidade da restauração e insatisfação dos pacientes.

As altas densidades de energia ou altos tempos de exposição não apresentam melhores propriedades mecânicas, conforme pode ser visto na Figura 21.

No caso da ablação dos materiais restauradores, no regime de pulsos longos, o volume removido também sofre influência da maneira como as resinas são fotoativadas (densidade de potência e comprimento de onda). Neste estudo observa-se a variação do comprimento de onda, conforme pode ser visto nas Figuras 26 a Figura 30, que nesta dissertação denomina-se de “resistência à ablação”.

Lizarelli et al [96] reportaram as diferenças no volume ablacionado para três resinas com composições e cargas diferentes (híbrida, microparticulada e compactável). Para a resina híbrida foram removidos os maiores volumes, independente da energia por pulso, seguidos pelas resinas microparticulada e compactável. Os autores relacionaram as diferenças de volume ablacionado com a

dificuldade em remover o material, devido às composições de cada material, ou seja, quanto menor o volume removido maior a dificuldade ao processo de ablação.

As Figuras 26 a 30 mostraram que para a energia por pulso de 100 mJ os volumes removidos não diferenciaram-se, ou seja, para baixas energias não há diferenças nos volumes removidos. Na Figura 26, nota-se para energia de 200mJ que os maiores volumes removidos foram para a linha de 514.5 nm e os menores volumes foram para 476.5 nm. Para a energia de 300mJ, os maiores volumes removidos também foram para a linha de 514.5 nm, entretanto, os menores para 488.0 nm. A resistência à ablação, é diretamente proporcional ao menor volume removido no processo de ablação, isto é, quão maior é a força de ligação entre as próprias cadeias poliméricas e também as cargas inorgânicas, mais difíceis são tais remoções. Com isso, ainda na Figura 26, a maior resistência à ablação ocorreu para 476.5 nm com a energia de 200mJ. Para a energia de 300mJ a linha de 488.0 nm obteve a maior resistência.

Na Figura 27, pode-se observar que para a energia de 200mJ a maior resistência à ablação ocorreu para 476.5 nm, para ambas as energias, 200 e 300mJ. Na Figura 28, também pôde-se observar que para a energia de 200mJ que a maior resistência foi para 476.5 nm. Para a energia de 300mJ, a maior resistência ocorreu para 488.0 nm. Na Figura 29, também pôde-se notar que para a energia de 200mJ e 300mJ que as maiores resistências ocorreram para 488.0 nm. Na Figura 30, verificou-se que para a energia de 200mJ e 300mJ as maiores resistências ocorreram em 488.0 nm.

Observando os mesmos parâmetros de fotoativação como, por exemplo, nas Figura 26 e Figura 28 esperar-se-ia que a maior resistência à ablação se mantivesse em função da energia por pulso não havendo a inversão entre 476.5 e 488.0 nm para as energias de 200 e 300mJ. Segundo Lizarelli et al [56] conforme aumenta-se a energia por pulso aumenta-se também a ejeção do material orgânico.

Esse mesmo absorve a energia do pulso diminuindo a eficiência da ablação, ou seja, inicialmente o volume removido durante o processo de ablação aumenta proporcionalmente com o aumento da energia, alcançando uma eficiência máxima. Depois desse máximo há um decaimento no volume ablacionado, pela competição da absorção do material com as partículas ejetadas.

No caso das Figuras 26 a 30, com baixa dose, os valores máximos de volume ablacionado foram deslocados em função do comprimento de onda de fotoativação, alterando, assim, o volume ablacionado. Nas Figuras 29 e Figura 30, com altas doses, as maiores resistências à ablação estão em 488.0 nm, não ocorrendo tal mudança. A resistência à ablação parece em algum momento, estar levemente deslocada em relação ao espectro absorção da canforquinona, 400 a 520 nm com pico próximo a 470 nm [42] para doses de irradiação altas, pois, se esperaria que a resistência à ablação concordasse com o espectro da canforquinona, assim como são esperados para as demais propriedades.

A avaliação da eficácia do comprimento de onda de fotoativação por meio do volume ablacionado ou resistência à ablação mostra-se eficaz para avaliar a polimerização ou o quanto fortemente as moléculas das resinas estão ligadas.

Na Figura 31, pode-se observar que as intensidades “threshold” para ablação, em regime de femtossegundos, foram parecidas para todos os comprimentos de onda, quando fixado o tempo de exposição. Ou seja, os comprimentos de onda não influenciam a intensidade threshold de ablação, em regime de femtossegundos. O tempo de fotoativação ou densidade de energia influenciam no valor de intensidade threshold. Para os tempos de 15 e 300s estão os maiores valores de threshold. Indicando uma ligação molecular mais forte entre as moléculas poliméricas. Pois o maior valor de threshold está associado a uma maior dificuldade dos elétrons em ultrapassar a barreira energética para formar plasma.

Os tempos de 40 e 60s os valores do threshold mostraram-se menores aos tempos de 15 e 300s. Já o tempo de 900s mostrou-se inferior a todos. As altas densidades de energia (ou altos tempos de exposição), durante a fotoativação, não melhoram as propriedades mecânicas (microdureza), conforme mostrado nas Figuras 21 e 22. Do ponto de vista de intensidade threshold pode ter fragilizado o material, pois os resultados obtidos com 900s foram inferiores. A analisado as Figuras 24 e 31 juntas, pode-se verificar a fragilização do material, que ocorre simultaneamente com a alta variação de temperatura. Indicando, prejuízos ao material a altas temperaturas.

De acordo com a literatura, mesmo quando o número de elétrons livres produzidos por essa absorção do material é pequeno, o feixe de luz, em regime de femtossegundos, ainda é capaz de promover o início para a avalanche de elétrons. Como resultado, a intensidade threshold de ablação, no regime de femtossegundos, é independente da energia de ligação dos elétrons, ou seja, não é sensível à absorção linear, mas sim aos defeitos de fragilização e impurezas do material. [79] Em relação ao comprimento de onda de fotoativação também não é sensível. A intensidade threshold, no regime de femtossegundos, não difencia a polimerização, como os demais testes as propriedades em função do comprimento de onda. Isso deve-se ao mecanismo da interação da luz com o meteial, com esta potência e duração do pulso. A energia necessária para ionizar um elétron e acelerá-lo é praticamente a mesma, seja para um monômero ou para um polímero, com isso, a intensidade “threshold” de ablação não é capaz de diferenciar qual fotoativação foi melhor.

6. CONCLUSÃO:

Com o presente trabalho pode-se concluir que a melhor região espectral para a fotoativação da resina composta está entre 476.5 e 488.0nm, com o laser de argônio. O comprimento de onda de 488.0 nm é mais vantajoso, quando analisados os testes de microdureza, grau de conversão e variação de temperatura.

Quando analisada a ablação com pulso longo, o comprimento de onda e altas doses de fotoativação interferem no volume removido durante o processo de ablação com laser de Er:YAG. Os volumes removidos são diferentes em função do comprimento de onda e doses de fotoativação, conforme demonstrado. Tal diferença pode ser utilizada para avaliar a fotoativação da resina composta. Para doses baixas de fotoativação, os melhores comprimentos de onda, para polimerização, foram 476.5 e 488.0 nm, dependendo da energia utilizada para ablação. Para doses altas de fotoativação, o melhor comprimento de onda para a polimerização foi 488.0 nm. A intensidade threshold, em regime de femtossegundos, não é capaz de diferenciar qual comprimento de onda é melhor para a fotoativação em função do comprimento de onda.

As altas doses de energia ou altos tempos de exposição não conferem melhores propriedades mecânicas e físico-químicas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1. Leinfelder, K.F., *Posterior composite resins: the materials and their clinical performance*. J Am Dent Assoc, 126(5): p. 663-4, 667-8, 671-2 passim. 1995.
2. Suh, B.I., *Controlling and understanding the polymerization shrinkage-induced stresses in light-cured composites*. Compend Contin Educ Dent Suppl, (25): p. S34-41. 1999
3. Dunn, W.J.; Bush A.C., *A comparison of polymerization by light-emitting diode and halogen-based light-curing units*. J Am Dent Assoc, 133(3): p. 335-41. 2002.
4. Blankenau, R.J., et al., *Wavelength and intensity of seven systems for visible light-curing composite resins: a comparison study*. J Am Dent Assoc, 106(4): p. 471-4. 1983.
5. Caughman, W.F.; Rueggeberg F.A.; Curtis, Jr. J.W., *Clinical guidelines for photocuring restorative resins*. J Am Dent Assoc, 126(9): p. 1280-2, 1284, 1286. 1995.
6. Lee, S.Y., et al., *Leached components from dental composites in oral simulating fluids and the resultant composite strengths*. J Oral Rehabil, 25(8): p. 575-88. 1998.
7. Nelson, S.K., et al., *Effect of glutaraldehyde cold sterilants on light transmission of curing tips*. Quintessence Int, 28(11): p. 725-30. 1987.
8. Fan, P.L., et al., *Irradiance of visible light-curing units and voltage variation effects*. J Am Dent Assoc, 115(3): p. 442-5. 1987.
9. Cook, W.D., *Photopolymerization Kinetics of Dimethacrylates Using the Camphorquinone Amine Initiator System*. Polymer, 33(3): p. 600-609. 1992.
10. Pradhan, R.D., Melikechi, N.; Eichmiller, F., *The effect of irradiation wavelength bandwidth and spot size on the scraping depth and temperature rise in composite exposed to an argon laser or a conventional quartz-tungsten-halogen source*. Dent Mater, 18(3): p. 221-6. 2002.
11. Atmadja, G.; Bryant, R.W., *Some factors influencing the depth of cure of visible light-activated composite resins*. Aust Dent J, 1990. 35(3): p. 213-8.
12. Christensen, R.P., et al., *Resin polymerization problems--are they caused by resin curing lights, resin formulations, or both?* Compend Contin Educ Dent Suppl, (25): p. S42-54; quiz S74. 1999.
13. Whitters, C.J.; Girkin, J.M.; Carey, J.J., *Curing of dental composites by use of InGaN light-emitting diodes*. Optics Letters, 1999. 24(1): p. 67-68.
14. Yearn, J.A., *Factors affecting cure of visible light activated composites*. Int Dent J, 35(3): p. 218-25. 1985.
15. Kurachi, C., *Estudo comparativo do laser, do led azul e da lâmpada convencional no processo de polimerização da resina composta dental*. in Ciência e Engenharia de Materiais ESSC/IFSC/IQSC-USP: Programa interunidades, Universidade de São Paulo, São Carlos,: p. 80. 2000
16. Rastelli, A.N.S., *Avaliação de um aparelho de luz halógena e um dispositivo LEDs na técnica de fotoativação trans-dental. Estudo da profundidade de polimerização pelos testes de Dureza e espectroscopia de fluorescência*. In Faculdade de Odontologia de Araraquara, da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - UNESP, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Odontologia - Área de Dentística Restauradora, 2004.
17. Blankenau, R.J., et al., *Degree of composite resin polymerization with visible light and argon laser*. Am J Dent, 4(1): p. 40-2. 1991.

18. Mills, R.W.; K.D. Jandt; S.H. Ashworth, *Dental composite depth of cure with halogen and blue light emitting diode technology*. Br Dent J, 186(8): p. 388-91. 1999.
19. Jandt, K.D., et al., *Depth of cure and compressive strength of dental composites cured with blue light emitting diodes (LEDs)*. Dent Mater, 16(1): p. 41-7. 2000.
20. Knezevic, A., et al., *Degree of conversion and temperature rise during polymerization of composite resin samples with blue diodes*. J Oral Rehabil, 28(6): p. 586-91. 2001.
21. Uhl, A.; Sigusch B.W.; Jandt, K.D., *Second generation LEDs for the polymerization of oral biomaterials*. Dent Mater, 20(1): p. 80-7. 2004.
22. Tsai, P.C.; Meyers I.A.; Walsh, L.J., *Depth of cure and surface microhardness of composite resin cured with blue LED curing lights*. Dent Mater, 20(4): p. 364-9. 2004.
23. Uhl, A., et al., *Time dependence of composite shrinkage using halogen and LED light curing*. Dent Mater, 21(3): p. 278-86. 2005.
24. Cobb, D.S., Vargas, M.A.; Rundle, T., *Physical properties of composites cured with conventional light or argon laser*. Am J Dent, 9(5): p. 199-202. 1996.
25. Vargas, M.A., D.S. Cobb, and J.L. Schmit, *Polymerization of composite resins: argon laser vs conventional light*. Oper Dent, 1998. 23(2): p. 87-93.
26. St-Georges, A.J., et al., *Irradiance effects on the mechanical properties of universal hybrid and flowable hybrid resin composites*. Dent Mater, 19(5): p. 406-13. 2003.
27. Kluger, W., et al., *Degree of conversion and curing depth of composite materials using a conventional curing light and an argon laser*. Lasers in Surgery and Medicine (Abstr): p. 15. 2003
28. Soares, L.E.S., Martin, A.A.; Pinheiro, A.L.B., *Degree of conversion of composite resin: A raman study*. Journal of Clinical Laser Medicine & Surgery, 21(6): p. 357-362. 2003.
29. Cobb, D.S., Dederich, D.N.; Gardner, T.V., *In vitro temperature change at the dentin/pulpal interface by using conventional visible light versus argon laser*. Lasers Surg Med, 26(4): p. 386-97. 2000.
30. Lizarelli, R.d.F.Z., *Ablacao a laser de substratos dentais: esmalte, dentina e resinas compostas*. in Ciencia e Engenharia dos Materiais. Programa Interunidades: EESC/IFSC/IQSC-USP. Universidade de São Paulo: São Carlos: p. 253. 2002.
31. Anusavice, K.J., *Restorative Resins, in Phillip's science of dental materials*. W B Saunders: Philadelphia: p. 273-299. 1996.
32. Andrzejewska, E., *Photoinitiated polymerization of multifunctional monomers*. Polimery, 46(2): p. 88-99. 2001.
33. Peutzfeldt, A., *Resin composites in dentistry: The monomer systems*. European Journal of Oral Sciences, 105(2): p. 97-116. 1997.
34. Sideridou, I.; Tserki V.; Papanastasiou, G., *Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins*. Biomaterials, 23(8): p. 1819-1829, 2002.
35. Ferracane, J.L.; Greener, E.H., *The Effect of Resin Formulation on the Degree of Conversion and Mechanical-Properties of Dental Restorative Resins*. Journal of Biomedical Materials Research, 20(1): p. 121-131. 1986.
36. Stansbury, J.W.; Dickens, S.H., *Network formation and compositional drift during photo-initiated copolymerization of dimethacrylate monomers*. Polymer, 42(15): p. 6363-6369. 2001.

37. Asmussen, E.; Peutzfeldt, A., *Influence of UEDMA, BisGMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites*. Dental Materials, 14(1): p. 51-56. 1998.
38. Corrêa, I.C., *Análise do grau de conversão de uma resina experimental fotopolimerizável: Um estudo espectrométrico em função de diferentes fotoiniciadores e fontes de luz*. in Faculdade de Odontologia da USP. Universidade de São Paulo: São Carlos, 2003.
39. Moriyama, T.M., *Ablação de resinas compostas com laser de Er:YAG sob diferentes fluxos de água*, in Física aplicada. Programa: IFSC-USP. Universidade de São Paulo. p. 37. 2006.
40. Bussat, A.L.S., *Capítulo 12: Restaurações de classe IV e atípicas em dentes anteriores*. in Dentística: filosofia, conceitos e prática clínica., p. 348, 2005.
41. Stevens, M.P., *Polymer chemistry: An introduction*. New York: Oxford University Press, (3). 1999.
42. Cook, W.D., *Thermal Aspects of the Kinetics of Dimethacrylate Photopolymerization*. Polymer, 33(10): p. 2152-2161. 1992.
43. Nie, J., et al., *A reappraisal of the photopolymerization kinetics of triethyleneglycol dimethacrylate initiated by camphorquinone-N,N-dimethyl-p-toluidine for dental purposes*. Acta Polymerica, 49(4): p. 145-161. 1998.
44. Callister Jr., W.D., *Ciências e Engenharia de Materiais: Uma introdução*. Livros técnicos e científicos Editora S.A., p. 589. 2002.
45. Hashimoto, K.; Inai, N.; Tagami, J., *Evaluation of the light intensity of high intensity light units*. Am J Dent, 19(3): p. 143-6. 2006.
46. Elhejazi, A.A., *The effects of temperature and light intensity on the polymerization shrinkage of light-cured composite filling materials*. J Contemp Dent Pract, 7(3): p. 12-21. 2006.
47. Ramp, L.C., J.C. Broome, and M.H. Ramp, *Hardness and wear resistance of two resin composites cured with equivalent radiant exposure from a low irradiance LED and QTH light-curing units*. Am J Dent, 2006. 19(1): p. 31-6.
48. Cavalcanti, A.N., et al., *Effect of different mouthrinses on Knoop hardness of a restorative composite*. Am J Dent, 18(6): p. 338-40. 2005.
49. Aguiar, F.H., Braceiro, A. T., Ambrosano, G. M., Lovadino, J. R., *Hardness and diametral tensile strength of a hybrid composite resin polymerized with different modes and immersed in ethanol or distilled water media*. Dent Mater, 21(12): p. 1098-103. 2005.
50. Hashimoto, K., Inai, N.; Tagami, J., *Evaluation of the light intensity of high intensity light units*. Am J Dent, 19(3): p. 143-6. 2006.
51. Elhejazi, A.A., *The effects of temperature and light intensity on the polymerization shrinkage of light-cured composite filling materials*. J Contemp Dent Pract, 7(3): p. 12-21. 2006.
52. Ramp, L.C.; Broome, J.C.; Ramp, M.H., *Hardness and wear resistance of two resin composites cured with equivalent radiant exposure from a low irradiance LED and QTH light-curing units*. Am J Dent, 19(1): p. 31-36. 2006.
53. Rahiotis, C., et al., *Curing efficiency of various types of light-curing units*. Eur J Oral Sci, 112(1): p. 89-94. 2004.
54. Miyazaki, M., et al., *Determination of residual double bonds in resin-dentin interface by Raman spectroscopy*. Dent Mater, 19(3): p. 245-51. 2003.
52. Emami, N.; Soderholm, K.J., *How light irradiance and curing time affect monomer conversion in light-cured resin composites*. Eur J Oral Sci, 111(6): p. 536-42. 2003.
53. Yoon, T.H., et al., *Degree of polymerization of resin composites by different light sources*. J Oral Rehabil, 29(12): p. 1165-73. 2002.

54. Pianelli, C., et al., *The micro-Raman spectroscopy, a useful tool to determine the degree of conversion of light-activated composite resins*. Journal of Biomedical Materials Research, 48(5): p. 675-681. 1999.
55. Zach, L. and G. Cohen, *Pulp Response to Externally Applied Heat*. Oral Surg Oral Med Oral Pathol, 1965. 19: p. 515-30.
56. Lizarelli, R.F.Z., et al., *Characterization of enamel and dentin response to Nd:YAG picosecond laser ablation*. Journal of Clinical Laser Medicine & Surgery, 17(3): p. 127-131. 1999.
57. Lizarelli, R.F.Z., *Lasers de Nd:YAG nos regimes de nano e de picossegundos em esmalte e em dentina analises morfológica e química*. in Ciencia e Engenharia dos Materiais. Programa Interunidades: EESC/IFSC/IQSC-USP. Universidade de São Paulo: São Carlos, 2000.
58. Fried, D., *laser ablation of dental enamel*. SPIE, 3910: p. 136-148. 2000.
59. Linde, D.v.d., Sokolowski-Tinten, K, Bialkowski, J., *Laser-solid interaction in the femtosecond time regime*. Applied Surface Science, 109-110: p. 1-10. 1997.
60. Stern, D., et al., *Corneal Ablation by Nanosecond, Picosecond, and Femtosecond Lasers at 532 and 625 Nm*. Archives of Ophthalmology, 107(4): p. 587-592. 1989.
61. Niemz, M.H., *Cavity Preparation with the Nd-Ylf Picosecond Laser*. Journal of Dental Research, 74(5): p. 1194-1199. 1995.
62. Marion, J. E.; Kim, B. M., *Medical applications of ultra-short pulse lasers, in commercial and biomedical applications of ultrafast lasers*. SPIE. 3910: p. 42-50. 1999.
63. Altshuler, G.B., Belashenkov, N. R., Karasev, V. B and Skrypnik, A. V., *Application of ultrashort laser pulses in Dentistry*. SPIE, 2080: p. 77-81. 1993.
64. Niemz, M.H., *Investigation and Spectral-Analysis of the Plasma-Induced Ablation Mechanism of Dental Hydroxyapatite*. Applied Physics B-Lasers and Optics, 58(4): p. 273-281. 1994.
65. Mindermann, A., Niemz, M.H., Eisenmann, L. and Loesel, F. H., *Comparasionthree different laser systems for application in Dentistry*. SPIE, 2080: p. 68-76. 1993.
66. Kim, B.M.; Feit, M. D.; Rubenchik, A. M.; Gold, D. M., Stuart, B. C. and Dasilva, I. B., *U pulse ablation of biological tissueultrashort*. SPIE: p. 24-30. 1998
67. Serafetinides, A.A., et al., *Picosecond laser ablation of dentine in endodontics*. Lasers in Medical Science, 1999. 14(3): p. 168-174.
68. Kim, B.M., et al., *Influence of pulse duration on ultrashort laser pulse ablation of biological tissues*. Journal of Biomedical Optics, 6(3): p. 332-338. 2001.
69. White, J.M., et al., *Dentin Ablation Rate Using Nd-Yag and Er-Yag Lasers*. Journal of Dental Research, 73: p. 318-318. 1994.
70. Afanasiev, Y.V., et al., *Thermal regime of laser ablation of metals by ultrashort pulses of low fluence*. Journal of Russian Laser Research, 20(3): p. 189-201. 1999.
71. Rode, A.V., et al., *Subpicosecond laser ablation of dental enamel*. Journal of Applied Physics, 92(4): p. 2153-2158. 2002.
72. Nolte, S., et al., *Ablation of metals by ultrashort laser pulses*. Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics, 14(10): p. 2716-2722. 1997.
73. Bulgakova, N.M.; Bourakov, I.M.; Bulgakova, N.A., *Rarefaction shock wave: Formation under short pulse laser ablation of solids*. Physical Review E, 63(4): p. art. no.-046311. 2001.

74. Neev, J., Silva, L. B., Feit, M.D., Perry, M.D., Rubenchik, A. M., Stuart, B.C., *Ultrashort pulse lasers for hard tissue*. IEEE Journal Quantum Electronic, 1996. 2: p. 790-799.
75. Orevsky, A.A., Da Silva, L. B., Rubenchik, A. M., Feit, M. D., Glinsky, M. E., Perry, M. D., Mammini, B. M., Small, W., Stuart, B. C., *Plasma mediated ablation of biological tissue with nanosecond to femtosecond laser pulses: experiment and model*. IEEE Journal Quantum Electronic, 32: p. 1717-1722. 1996.
76. Du, D., et al., *Laser-Induced Breakdown by Impact Ionization in Sio2 with Pulse Widths from 7 Ns to 150 Fs*. Applied Physics Letters, 64(23): p. 3071-3073. 1994.
77. Loesel, F.H.; Niemz, M.H.; Bille, J.B.; Juhasz, T., *Laser induced optical breakdown on hard and soft tissues and its dependence on pulse duration: Experiment and model*. IEEE Journal Quantum Electronic, 32: p. 1717-1722. 1996.
78. Perry, M.D., et al., *Ultrashort-pulse laser machining of dielectric materials*. Journal of Applied Physics, 85(9): p. 6803-6810. 1999.
79. Rubenchik, A.M.; Feit, M.D.; Shore, B.W., *Unique aspects of laser energy deposition in the fs pulse regime*. SPIE, 2672: p. 243-249. 1996.
80. Gamaly, E.G., et al., *Ablation of solids by femtosecond lasers: Ablation mechanism and ablation thresholds for metals and dielectrics*. Physics of Plasmas, 9(3): p. 949-957. 2002.
81. Dederich, D.N., *Laser Tissue Interaction - What Happens to Laser-Light When It Strikes Tissue*. Journal of the American Dental Association, 124(2): p. 57-61. 1993.
82. London, R.A., et al., *Hydrodynamic model for ultra-short pulse ablation of hard dental tissue*. SPIE, 2676: p. 231-242. 1996.
83. Peutzfeldt, A. and E. Asmussen, *Resin composite properties and energy density of light cure*. J Dent Res, 84(7): p. 659-62. 2005.
84. Fleming, M.G.; Maillet, W.A., *Photopolymerization of composite resin using the argon laser*. J Can Dent Assoc, 65(8): p. 447-50. 1999.
85. Ilie, N., et al., *Shrinkage behavior of a resin-based composite irradiated with modern curing units*. Dental Materials, 21(5): p. 483-489. 2005.
86. Apicella, A., et al., *Light shielding effect of overlaying resin composite on the photopolymerization cure kinetics of a resin composite and a dentin adhesive*. Dental Materials, 21(10): p. 954-961. 2005.
87. Sakaguchi, R.L., B.D. Wiltbank, and C.F. Murchison, *Contraction force rate of polymer composites is linearly correlated with irradiance*. Dental Materials, 20(4): p. 402-407. 2004.
88. Clewel, D.H., *Scattering of Light by Pigment Particles*. Journal of the Optical Society of America, 31: p. 521-527. 1941
89. Trujillo, M., Newman, S.A.; Stansbury, J.W., *Use of near-IR to monitor the influence of external heating on dental composite photopolymerization*. Dental Materials, 20(8): p. 766-777. 2004.
90. Lovell, L.G., et al., *The effect of cure rate on the mechanical properties of dental resins*. Dental Materials, 17(6): p. 504-511. 2001.
91. Stewardson, D.A., et al., *Thermal changes and cure depths associated with a high intensity light activation unit*. J Dent, 32(8): p. 643-51. 2004.
92. Musanje, L. and B.W. Darvell, *Effects of strain rate and temperature on the mechanical properties of resin composites*. Dent Mater, 20(8): p. 750-65. 2004.

93. Watts, D.C. and A. Al Hindi, *Intrinsic 'soft-start' polymerisation shrinkage-kinetics in an acrylate-based resin-composite*. Dent Mater, 15(1): p. 39-45. 1999.
94. Baldissara, P.; Catapano, S.; Scotti, R.; *Clinical and histological evaluation of thermal injury thresholds in human teeth: A preliminary study*. Journal of Oral Rehabilitation, 24(11): p. 791-801. 1997.
95. Martin, F.E., *A survey of the efficiency of visible light curing units*. J Dent, 26(3): p. 239-43. 1998.
96. Lizarelli, R.F.Z., L.T. Moriyama, and V.S. Bagnato, *Ultraconservative ablation in operative and esthetic dentistry*. Journal of Oral Laser Applications, 3: p. 73-78. 2003.
97. Lizarelli, R.D.Z., L.T. Moriyama, and V.S. Bagnato, *Ablation of composite resins using Er : YAG laser - Comparison with enamel and dentin*. Lasers in Surgery and Medicine, 33(2): p. 132-139. 2003.
98. FRIED, D. *laser ablation of dental enamel*. SPIE, 3910: p. 136-148. 2000.