



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

INPE-12995-PRE/8272

ANÁLISE DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO DE RESINAS ODONTOLÓGICAS ATRAVÉS DE TÉCNICAS FOTOACÚSTICAS

Fernanda Roberta Marciano*

*Bolsista UNIVAP

Relatório Final de Projeto de Iniciação Científica (PIBIC/CNPq/INPE), orientado pelo
Dr. Marcos Dias da Silva

INPE
São José dos Campos
2005



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

ANÁLISE DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO DE RESINAS ODONTOLÓGICAS ATRAVÉS DE TÉCNICAS FOTOACÚSTICAS

RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA (PIBIC/CNPq/INPE)

Fernanda Roberta Marciano (UNIVAP, Bolsista PIBIC/CNPq)
E-mail: fernanda@las.inpe.br

Dr. Marcos Dias da Silva (CEP/INPE, Orientador)
E-mail: marcosd@dir.inpe.br

Dr. Daniel Acosta Avalos (IP&D/UNIVAP)
E-mail: dacosta@univap.br

Maio de 2005

| | |
|---|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 3 |
| <hr/> | |
| 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 4 |
| <hr/> | |
| 2.1. CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E FÍSICAS DAS RESINAS COMPOSTAS DENTAIS | 4 |
| 2.1.1. COMPOSIÇÃO DAS RESINAS COMPOSTAS | 4 |
| 2.1.1. GRAU DE CONVERSÃO | 7 |
| 2.1.2. A REAÇÃO QUÍMICA FOTOINICIADA | 8 |
| 2.1.3. RESINA FILTEK Z250 (3M DENTAL) | 9 |
| 2.2. FONTE DE FOTOPOLIMERIZAÇÃO: LÂMPADA HALÓGENA | 9 |
| 2.3. TÉCNICAS FOTOACÚSTICAS | 10 |
| 2.3.1. EFUSIVIDADE TÉRMICA | 12 |
| 2.3.2. DIFUSIVIDADE TÉRMICA | 14 |
| <hr/> | |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS | 16 |
| <hr/> | |
| 3.1. EFUSIVIDADE TÉRMICA | 16 |
| 3.2. DIFUSIVIDADE TÉRMICA | 17 |
| <hr/> | |
| 4. RESULTADOS E ANÁLISES | 17 |
| <hr/> | |
| 4.1. EVOLUÇÃO TEMPORAL | 17 |
| 4.2. EFUSIVIDADE TÉRMICA | 20 |
| 4.3. DIFUSIVIDADE TÉRMICA | 24 |
| <hr/> | |
| 5. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS | 27 |
| <hr/> | |
| 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 27 |
| <hr/> | |

1. INTRODUÇÃO

O interesse na Fotoquímica de Polímeros tem crescido nas últimas décadas devido não somente ao grande número de novas aplicações como também à repercussão do ponto de vista econômico, técnico e ecológico. A fotopolimerização ou fotocura tem recebido atenção especial devido às incontáveis aplicações e a sua importância na área dos Novos Materiais (Rodrigues e Neumann, 2003).

As resinas fotopolimerizáveis para restaurações odontológicas foram desenvolvidas com a finalidade de suprir a principal desvantagem dos sistemas de polimerização quimicamente induzidos: a falta de controle sobre o tempo de reação. As resinas ativadas por luz visível iniciam o processo de polimerização através da absorção de luz por um iniciador, que uma vez ativado reage com um agente redutor para produzir radicais livres. A partir daí ocorre a polimerização dos monômeros metacrílicos que formam uma matriz polimérica com ligações cruzadas (Baratieri, 1995; Dietliker, 1991).

A energia aplicada é quantificada em termos de tempo de aplicação da radiação, não havendo um controle rigoroso sobre a intensidade da radiação aplicada (que depende do posicionamento do aparelho fotopolimerizador) e da profundidade alcançada (Coloiano, 2002).

Um parâmetro importante para determinar se uma dada resina foi corretamente polimerizada é o grau de conversão. Um alto grau de conversão significa menor quantidade de radicais livres e portanto, melhores propriedades físicas e menor dano à camada pulpar do dente (Coloiano, 2002).

Dentre as principais técnicas convencionais para estudar a cinética de polimerização em resina podemos citar a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC-Differential Scanning Calorimetry) pela qual podemos observar perfis de cura de sistemas reagentes, temperatura de transição vítrea e a determinação das melhores condições de preparação de compósitos (Costa, M.L.; Rezende, M.C.; Pardini, L.C., 1999). Uma outra técnica é a medição das propriedades reológicas. A reologia é a ciência que estuda o escoamento da matéria, pois apesar de um líquido em repouso não suportar tensões de cisalhamento, a maioria deles, quando colocada em movimento, resiste às forças que tentam movê-los. Esta resistência é chamada de viscosidade e deve ser visualizada como resultado de forças fricção interna, ou seja, no interior do líquido. Por isto, diferentes materiais apresentam viscosidades diversas (Phillips, 1993). Estes

métodos são trabalhosos e muitas vezes demandam um tempo notável para serem realizados. A busca de uma nova técnica que estude a cinética de polimerização de maneira mais rápida e menos trabalhosa é de extrema importância. Nesse caminho, Coloiano et al. em 2002, utilizaram a técnica fotoacústica para o monitoramento da polimerização de resinas quimicamente ativadas, propondo um estudo em resinas fotopolimerizáveis, visto que essa técnica permite o emprego de vários tipos de fonte de luz e o processo de medida não interfere na fotopolimerização e vice-versa, constituindo também uma novidade na área.

O objetivo deste trabalho é estudar o comportamento das resinas Filtek Z250 (3M Dental), aplicadas em odontologia, utilizando técnicas fotoacústicas para o monitoramento da evolução da polimerização com o tempo, bem como calcular a efusividade e difusividade térmica das mesmas antes e depois de serem fotopolimerizadas.

Na fotoacústica, o calor gerado na reação exotérmica de polimerização e os efeitos da luz indutora da fotopolimerização, não interferem na medida, pois o sinal fotoacústico é medido por detecção síncrona. A técnica fotoacústica é sensível às mudanças das propriedades térmicas da amostra durante o processo de polimerização. Essa técnica possui algumas peculiaridades que podem representar vantagens para o monitoramento da polimerização, em relação às técnicas convencionais, por permitir o acompanhamento do processo completo de polimerização e pelo fato de poder ser empregada tanto para resinas quimicamente ativadas quanto para as fotopolimerizáveis (Coloiano, 2002).

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Características químicas e físicas das resinas compostas dentais

2.1.1. Composição das resinas compostas

As resinas compostas dentais compreendem uma mistura de partículas duras, inorgânicas, unidas por uma matriz de resina macia, as quais geralmente são constituídas de três componentes principais: (1) a *matriz de resina* incluindo: (a) um sistema de monômero; (b) um sistema iniciador para polimerização de radicais livres; e

(c) estabilizadores para maximizar a estabilidade de armazenamento das resinas compostas não-polimerizadas e a estabilidade química da resina polimerizada; (2) *partículas inorgânicas*, constituído de partículas como vidro, quartzo e/ou sílica fundida; e, finalmente, (3) o agente de união, usualmente um silano-organo, que se une quimicamente, reforçando a ligação da partícula com a matriz de resina (Peutzfeldt, 1997).

O componente resinoso de um compósito dental polimerizado é a matriz polimérica. Um polímero é uma grande molécula, constituída por uniões repetitivas próximas de várias unidades pequenas chamadas monômeros. Os utilizados na Odontologia são geralmente líquidos, sendo que durante o processo de polimerização eles se convertem em sólidos. A extensão na qual o monômero é transformado em polímero é chamada de **grau de conversão** (Peutzfeldt, 1997).

As resinas sintéticas são utilizadas como materiais restauradores porque são insolúveis na saliva ou em outros fluídos orais presentes na cavidade bucal, são estéticas, possuem baixo custo e são de fácil manipulação (Phillips, 1993). Entretanto, as primeiras resinas produzidas apresentaram sucesso parcial, devido principalmente ao elevado índice de contração de polimerização e ao seu alto coeficiente de expansão térmica. Estes dois fatores resultam em deficiências clínicas tais como, infiltração marginal e uma inadequada resistência ao desgaste (com perda da forma anatômica) sob ação mastigatória (Anusavice, 1996).

Para minimizar esses problemas, partículas de preenchimento inertes foram adicionadas para reduzir o volume do componente resinoso. Partículas de preenchimento são produzidas moendo quartzo ou vidro para formarem partículas que variam em tamanho de 0,1 a 100 μm . Partículas de sílica de tamanho coloidal (aproximadamente 0,04 μm) são obtidas por um processo pirolítico ou de precipitação. O maior avanço ocorreu quando Bowen, em 1956, desenvolveu um novo tipo de compósito, o **Bisfenol A-glicidil metacrilato (Bis-GMA[®])**, uma resina do tipo dimetacrilato, usando o silano (um agente de união) para cobrir as partículas unidas quimicamente com a resina (Anusavice, 1996).

Os materiais compósitos atuais apresentam um grande número de componentes. Os principais constituintes são a matriz da resina e as partículas inorgânicas de preenchimento (Anusavice, 1996).

São partículas de preenchimento o quartzo, a sílica, o silicato de alumínio de lítio, o vidro de bário, o vidro de estrôncio, ou uma mistura destes. Outros componentes são necessários para melhorar a efetividade e a durabilidade do material. Um agente de união (silano) é necessário para promover uma união entre as partículas de preenchimento inorgânicas e a matriz da resina (Bis-GMA[®] e Trietilenoglicol dimetacrilato - TEGDMA[®]), e um ativador-iniciador é necessário para polimerizar a resina. Pequenas quantidades de outros aditivos melhoram a estabilidade da cor e previnem a polimerização prematura (inibidores como hidroquinona) (Anusavice, 1996).

A maioria dos compósitos dentais possuem monômeros que são diacrilatos aromáticos ou alifáticos. O Bis-GMA[®], o uretano dimetacrilato (UEDMA[®]) e o TEGDMA[®] são os dimetacrilatos mais comumente usados nas resinas compostas (Anusavice, 1996).

As duas resinas Bis-GMA[®] e UEDMA[®] são usadas como base para resinas, enquanto que o TEGDMA[®] é usado como um diluente para reduzir a viscosidade da resina base, particularmente o Bis-GMA[®] (Anusavice, 1996).

O sistema de radicais livres, ativador da polimerização, consiste de uma molécula de fotoiniciador e de uma amina ativadora, estando contido nesta pasta. Quando estes dois componentes são deixados sem exposição à luz, eles não interagem. Entretanto, exposição à luz com um correto comprimento de onda (aproximadamente 468 nm) produz um estado excitado e uma interação com a amina para formar radicais livres que iniciam a polimerização (Genestra et al., 2000).

Normalmente os compósitos ativados por luz visível contêm como iniciadores da reação de fotopolimerização a dicetona **canforoquinona** e um agente redutor, como uma amina terciária para produzir íons radicais, após a irradiação controlada por luz visível, para iniciar a polimerização. A canforoquinona é ativada por luz com comprimentos de onda que variam entre 400-500 nm, na região do espectro visível (FAN et al., 1985).

Um fator que altera as propriedades físicas dos materiais, como a força de adesão e a resistência, é a intensidade da luz, que é medida em mW/cm². Recentemente, a intensidade de luz emitida pelos aparelhos fotopolimerizadores tem sido considerada como sendo primordial na determinação do desempenho dessas unidades, uma vez que

a variação dos valores de intensidade poderia resultar em alterações significantes na profundidade de polimerização das resinas (Araújo et al., 1996).

A polimerização do monômero Bis-GMA ocorre através das ligações duplas de carbono dos grupos metacrilato. Este monômero volumoso, é superior ao metilmetacrilato devido ao seu grande tamanho molecular e estrutura química, promovendo menor volatilidade, menor contração de polimerização, e a produção de resinas mais resistentes (Peutzfeldt, 1997).

A alta viscosidade do Bis-GMA é reduzida pela mistura com monômeros de dimetacrilato de baixo peso molecular para alcançar uma viscosidade suficiente para a incorporação das partículas de preenchimento. Entretanto, a diluição do Bis-GMA possui também efeitos negativos como uma contração de polimerização aumentada (Peutzfeldt, 1997).

Como uma consequência da polimerização, os sistemas de resinas contraem principalmente devido à formação de uma cadeia macromolecular de espécies descontínuas de monômeros envolvendo a conversão de distâncias intermoleculares de 0,3-0,4 nm em ligações covalentes primárias com comprimentos de aproximadamente 0,15 nm. A extensão da contração de polimerização depende, dentre outros fatores, do peso molecular e da funcionalidade dos monômeros (Peutzfeldt, 1997).

Assim, comparando monômeros de pesos moleculares semelhantes, a contração de polimerização aumenta quando a funcionalidade aumenta. Comparando monômeros da mesma funcionalidade, a contração de polimerização aumenta quando o peso molecular diminui. Consequentemente diluições de Bis-GMA aumentam a contração de polimerização (Peutzfeldt, 1997).

2.1.1. Grau de conversão

Um fator importante a ser considerado no processo de fotopolimerização das resinas compostas é o **grau de conversão** obtido pelas unidades fotopolimerizadas. O grau de conversão é a medida da porcentagem de ligações duplas de carbono consumidas. Em outras palavras, um grau de conversão de 50 a 60%, o qual é típico dos compósitos com base de Bis-GMA, significa que houve a conversão desta porcentagem. Entretanto, isto não implica que 40 a 50% das moléculas de monômero são deixadas na resina, porque um dos dois grupos de metacrilato por molécula de dimetacrilato pode ter

reagido e sido covalentemente ligado à estrutura do polímero (Anusavice, 1996; Genestra et al., 2000).

2.1.2. A reação química fotoiniciada

As resinas compostas utilizadas em Odontologia possuem um mecanismo de polimerização por radicais livres. Nos sistemas autopolimerizáveis, os radicais livres geralmente são gerados pela reação química do peróxido de benzoíla com uma amina terciária que, por sua vez, dá início à polimerização dos grupos metacrilatos, formando assim, uma matriz polimérica de matriz cruzada. Já as resinas compostas, ativadas por luz visível, iniciam o processo de polimerização por absorção de luz numa faixa específica de comprimento de onda, através de um componente alfadiquetina, geralmente uma canforoquinona que, uma vez ativada, reage com um agente redutor (amina alifática) para reduzir os radicais livres (Baratieri et al., 1995).

A partir daí, a reação é muito similar aquela dos sistemas autopolimerizáveis. O fator de maior importância neste fenômeno consiste no fato de que a cadeia formada nesta reação química de adição necessita de um radical livre. O grau de conversão, portanto, não é somente dependente da formulação química do material, mas também da quantidade de luz apropriada que ativa o catalisador. Ao contrário das resinas compostas autopolimerizáveis, que se polimerizam de forma uniforme desde que a mistura seja eficiente, as resinas fotopolimerizáveis polimerizam-se somente onde a luz alcança. Isso significa dizer que a luz é absorvida, dispersa e, conseqüentemente, atenuada durante a sua passagem através do material. Estes efeitos fazem com que superfícies mais próximas à fonte de irradiação de luz sejam polimerizadas mais eficientemente do que as mais profundas. Criam-se, com isso, camadas não-polimerizadas ou parcialmente polimerizadas, o que acarreta inúmeros prejuízos à restauração, principalmente nas suas propriedades mecânicas (Baratieri et al., 1995).

Assim, a qualidade de cura ou polimerização é determinada pelo grau de conversão do monômero em polímero, indicando a quantidade de grupos metacrilatos reativos que reagiram uns com os outros. Conseqüentemente, existe um alto grau de dependência entre o sucesso da restauração e a capacidade de polimerização da luz visível irradiada dentro de um determinado período de tempo e a presença de oxigênio durante a polimerização (Baratieri et al., 1995).

2.1.3. Resina Filtek Z250 (3M Dental)

O 3M Filtek Z250 Restaurador Universal para dentes anteriores e posteriores é um compósito fotopolimerizável e radiopaco. Foi desenvolvido para uso em restaurações anteriores e posteriores. Sua carga inorgânica é formada por zircônia/sílica. A quantidade de partículas inorgânicas é 60% em volume (sem tratamento com silano) com tamanhos de partículas variáveis entre 0,01 e 3,5 µm. O 3M Filtek Z250 contém as resinas Bis-GMA, UDMA e Bis-EMA (Bisfenol A-polietileno glicol dieter dimetacrilato). Sua polimerização máxima é obtida para um incremento de até 2,5 mm de espessura. Cada camada é polimerizada durante 20 segundos (3M, 2005).

2.2. Fonte de fotopolimerização: lâmpada halógena

Uma unidade de luz fotoativadora, ou um aparelho de luz de polimerização dental, geralmente consiste de uma fonte de luz, um filtro para selecionar o comprimento de onda e um tubo de luz para transmitir o feixe de luz para a área de aplicação. A fonte de luz é normalmente um bulbo de luz halógena de Tugstênio. A luz branca gerada pelo bulbo passa através de um filtro que remove o espectro visível e o infravermelho para comprimentos de onda maiores do que 500 nm (Anusavice, 1996).

Fontes de luz geram diferentes intensidades com o decorrer dos anos, dependendo da qualidade e da idade da lâmpada, da presença de contaminação, como resíduos de material compósito na ponta do aparelho, e da distância entre a ponta da luz e a restauração. Consequentemente, a fonte de luz deve ser aferida regularmente, e o operador deve sempre posicionar a ponta da luz o mais próximo possível do material restaurador (Anusavice, 1996).

As unidades de luz visível fotoativadoras normalmente emitem um espectro no comprimento de onda entre 400 e 550 nm. Existem diferenças na distribuição espectral, na intensidade luminosa e na intensidade de radiação entre os diversos tipos de aparelhos. Para avaliar a eficiência dos aparelhos fotopolimerizadores, diversos estudos são relatados na literatura, onde os autores analisaram o grau de conversão e a dureza das resinas compostas odontológicas, proporcionadas pelas fontes de luz halógena (Soares, 2002).

Com relação à intensidade da luz de ativação, foi investigada a interdependência do tempo de exposição e da intensidade de uma fonte de luz halógena. Foi observado o grau de polimerização das resinas compostas quando empregadas em espessuras de camadas de 1, 2 e 3 mm e fotopolimerizadas por 20, 40, 60 e 80 segundos. Os resultados mostraram que: (a) tempos de exposição de 60 segundos são ideais para uma intensidade de luz de pelo menos 400 mW/cm^2 , (b) as camadas incrementais de material não devem exceder à espessura de 2 mm, com 1 mm sendo ideal e (c) fontes de luz com intensidades menores do que 233 mW/cm^2 não devem ser utilizadas devido às suas características de cura inadequadas (Rueggberg et al., 1994).

2.3. Técnicas fotoacústicas

As técnicas fotoacústicas emergiram como um valioso método para a caracterização de vários tipos de materiais, oferecendo, em muitos casos, significantes vantagens sobre técnicas tradicionais (Delgado-Vasallo, 1998). O efeito consiste na geração de ondas acústicas e outros efeitos termoelásticos por qualquer tipo de material, sobre o qual incide um pulso energético, que pode ser radiação eletromagnética (desde ondas de rádio a raios-X), elétrons, prótons e ultrassom, entre outros. A determinação fotoacústica das propriedades térmicas e outras propriedades físicas dos materiais pode ser obtida através da geração óptica de ondas térmicas ou ondas acústicas. Tal informação inclui a velocidade do som, elasticidade, temperatura, difusividade e efusividade térmicas, entre outras (Rosencwaig, 1976).

O modelo aceito para explicar o efeito fotoacústico em sólidos é o modelo do “pistão acústico” proposto por Rosencwaig e Gersho em 1976, e que é conhecido como o modelo Rosencwaig-Gersho. Neste modelo, a luz absorvida pela matéria é transformada em calor, que produz aumentos de temperatura na interface entre a superfície do sólido e o gás adjacente. Como a intensidade da luz esta modulada, também o aumento de temperatura estará modulado. Numa câmara fechada, estes aumentos modulados de temperatura produzirão uma modulação na pressão interna da câmara, o que se traduz num som, o qual pode ser captado por qualquer tipo de transdutor de pressão.

A solução matemática para as variações de temperatura no material absorvedor e na camada de ar adjacente mostra que ela se comporta como uma onda evanescente

espacial, o que significa que ela diminui exponencialmente com a distancia relativa ao ponto de absorção da luz. O fato da existência deste decremento permite a definição de um comprimento de difusão térmica e de dois regimes térmicos: se o comprimento de difusão térmica for maior que a espessura do material se diz que o regime é termicamente fino, caso contrário estamos no regime termicamente grosso. Este comprimento de difusão térmica depende da frequência de modulação da luz. Assim sendo, o aumento da frequência de modulação permite passar do regime termicamente fino ao termicamente grosso (Rosencwaig, 1976).

Na solução matemática ao modelo de Rosencwaig-Gersho, a expressão para a amplitude complexa da temperatura é a seguinte:

$$Q = \frac{\beta I_0 \gamma P_0}{2\sqrt{2}k_s l_g a_g T_0 (\beta^2 - \sigma^2)} \left(\frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma s l} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma s l} + 2(b-r)e^{-\beta l}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma s l} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma s l}} \right)$$

Nesta expressão, β é o coeficiente de absorção óptica do sólido analisado, I_0 é intensidade da radiação incidente, γ é o quociente dos calores específicos, P_0 é a pressão atmosférica, k_i é a condutividade térmica do material i , l_i é a espessura do material i , T_0 é a temperatura ambiente, $\sigma_i = (1+i) a_i$, $a_i = (\omega / 2\alpha_i)^{1/2}$ é o coeficiente de difusão térmica do material i , $b = k_b a_b / k_s a_s$, $g = k_g a_g / k_s a_s$, $r = (1-i)(\beta/2\alpha_s)$. Os índices s , g e b são usados para amostra sólida, gás da câmara e base da câmara, respectivamente. Esta expressão é muito complexa. Uma análise das aproximações para diferentes configurações experimentais mostra que o sinal é proporcional ao coeficiente de absorção, o que permite obter espectros de absorção simplesmente pela análise do sinal fotoacústico como função do comprimento de onda da luz pulsada incidente. Porém, no caso de um material opaco e no regime termicamente fino podemos observar que o sinal fotoacústico é aproximadamente igual a:

$$Q \approx \frac{(1-i)}{2a_g} \left(\frac{1}{a_b k_b} \right) Y$$

Aqui pode-se observar que o sinal depende das propriedades térmicas do material que estiver por baixo do sólido absorvendo a luz. Em particular, pode-se

mostrar que o produto $a_b k_b$ é proporcional à efusividade térmica do material na base (e_b).

2.3.1. Efusividade térmica

A efusividade térmica é, essencialmente, a impedância térmica da amostra, ou seja, a habilidade que a amostra tem de trocar calor com o meio ambiente (Bein, 1989). Para o cálculo desse parâmetro, pode-se utilizar uma célula fotoacústica com duas faces, sendo a incidência de luz de forma dianteira, chamada de “convencional”.

A figura 1 mostra uma típica célula fotoacústica com duas faces na configuração de incidência dianteira, onde se observa que a amostra encontra-se acima da câmara fotoacústica e o feixe de luz atravessa primeiro a camada de gás dentro da câmara até alcançar o alumínio. Nesta câmara é gerada a onda acústica, a qual é transmitida por um canal de ar até o microfone, e este gera uma tensão que é detectada apropriadamente. Esta célula deve permanecer fechada para manter estável o sinal acústico dentro da câmara (Rosencwaig, 1976).

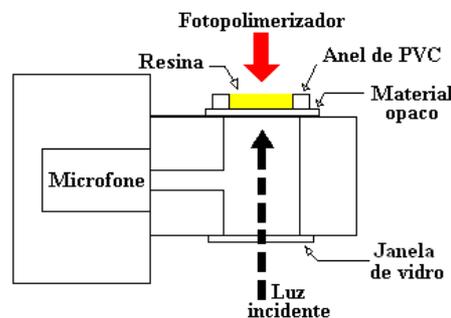


Figura 1. Corte transversal de uma célula fotoacústica com duas faces. A luz modulada incide sob a câmara fotoacústica. Um disco de vidro fecha, inferiormente, a câmara. A amostra (resina) encontra-se acima da câmara, sobre o material opaco (folha de alumínio), cercada por um anel de PVC, que determina a espessura da resina. A câmara fotoacústica contém ar, o qual transmite a onda de pressão até o microfone. O fotopolimerizador foi posicionado perpendicularmente a 5,0 mm da resina.

Assumindo uma difusão de calor unidimensional, com uma fonte de radiação periódica modulada, e considerando a superfície limite de absorção e que a amostra

absorve no regime termicamente fino, o sinal fotoacústico pelo modelo de Rosencwaig-Gersho (Rosencwaig, 1976) pode ser reduzido para a equação

$$Q \approx \frac{Y(1-i)\beta}{2a_s a_g (\beta^2 - 2ia_s^2)} \left(\frac{1+ibx}{b+ix} \right) \quad (1)$$

Nesta equação, Y é um coeficiente independente da frequência dos pulsos de luz; $a_i = \sqrt{\frac{\alpha_i}{\pi f}}$, onde α_i é a difusividade térmica da amostra i ; $b = \frac{e_b}{e_s}$ é o quociente entre as efusividades térmicas da base b e do absorvedor s , e a quantidade adimensional x é definida por $x = (f/f_c)^{1/2}$ onde f e f_c são, respectivamente, a frequência da luz modulada e a frequência de corte. A frequência de corte é onde encontra-se a transição do regime termicamente fino para o termicamente grosso. Ela é definida pela relação $f_c = \frac{\alpha_i}{\pi l_s^2}$, onde l_s é a espessura da amostra.

Do mesmo jeito, se na base só existir ar e ignorando a correspondente taxa de efusividade térmica $b = g = e_g/e_s$ (e_g é a efusividade térmica do ar), a equação 1 pode ser reduzida a

$$Q_{REF} \approx \frac{Y(1-i)\beta}{2ia_g a_s^2 l_s (\beta^2 - 2ia_s^2)} \quad (2)$$

A equação 2 indica que o sinal fotoacústico se comporta como $f^{-3/2}$ com a frequência do chopper.

Assim, obtém-se

$$\left| \frac{Q_{REF}}{Q} \right|^2 \approx \frac{1}{f} \cdot \frac{\alpha_s b^2}{\pi l_s^2} + 1 \quad (3)$$

A partir desta última equação obtém-se a taxa de efusividade térmica b que pode ser obtida como um parâmetro ajustado de um arranjo dos dados experimentais (Marciano, 2005).

2.3.2. Difusividade térmica

Para o cálculo da difusividade térmica existe uma variedade de métodos na fotoacústica. Um em especial utiliza a descontinuidade do logaritmo da fase predita pelo modelo de Rosecwaig-Gersho (Balderaz-Lopez, 1999). Para isso, utiliza-se uma célula fotoacústica aberta (OPC).

A configuração da OPC (figura 2) consiste na montagem da amostra diretamente sobre o microfone de eletreto circular (Perondi, 1987 e Marquezini, 1991). Sua vantagem sobre os detectores fotoacústicos convencionais está no uso de uma câmara de gás de volume mínimo e sem nenhuma manufatura extra requerida sobre a célula, além de ser de baixo custo (Marquezini et al., 1991).

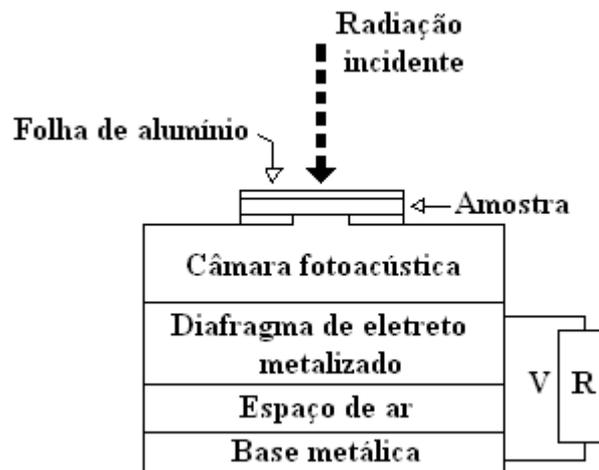


Figura 2. Secção transversal da célula fotoacústica aberta. Como se observa, a radiação modulada incide primeiro sobre a superfície da amostra que fecha a câmara de gás. A este tipo de incidência chama-se incidência traseira, ao contrário da incidência dianteira da célula fotoacústica fechada.

O volume efetivo da célula é definido por um espaço que separa o diafragma metalizado e uma lâmina traseira de metal separada do diafragma por uma camada de ar (45 μm de espessura). A camada metálica e a lâmina traseira são conectadas através de um resistor R. A entrada do som fica numa cavidade circular de 3 mm de diâmetro e a câmara de ar (adjacente à face metalizada do diafragma) tem diâmetro de 7 mm e aproximadamente 1 mm de espessura. Como resultado do aquecimento periódico da amostra pela absorção de luz modulada, a pressão na frente da câmara oscila na

freqüência do chopper, causando deflecção no diafragma que gera uma tensão V através do resistor R da figura 2 (Marquezini, 1991).

Para encontrar a flutuação de pressão δP na câmara de ar da OPC, assume-se o modelo de Rosencwaig-Gersho para a produção do sinal fotoacústico. De acordo com esse modelo, a flutuação da pressão no efeito fotoacústico é devido à flutuação do calor (resultado da absorção da luz) dentro da câmara fotoacústica. Esta flutuação da temperatura é obtida pela solução da equação de difusão térmica para a câmara do sistema amostra-ar (Balderas-López, 1995).

Para amostras no regime opticamente opaco, o sinal é dado pela expressão:

$$S_D = \frac{Y}{\sigma_g \sigma_s} \frac{1}{\sinh(l_s \sigma_s)} \quad (4)$$

Na equação 4, Y é um coeficiente envolvendo parâmetros ópticos, térmicos e geométricos, l_s é a espessura da amostra, $\sigma_j = (1+i)\sqrt{\frac{\alpha_j}{\pi f}}$, $j = g, s$, ($i = (-1)^{1/2}$ é o número imaginário), onde f é a freqüência de pulsos da radiação e α_j é a difusividade térmica da amostra j . A letra g refere-se ao gás dentro da câmara fotoacústica e s à amostra absorvedora.

De acordo com a expressão 4 de amplitude do sinal, a fase é obtida pela forma:

$$S_D = \frac{Y \sqrt{\alpha_g \alpha_s}}{2\pi f} \left(\frac{1}{\sqrt{[\cos(x) \sinh(x)]^2 + [\sin(x) \cosh(x)]^2}} \right) \exp \left[i \left(-\frac{\pi}{2} - \arctan \left(\frac{\tan(x)}{\tanh(x)} \right) \right) \right]$$

onde $x = (f/f_c)^{1/2}$ e $f_c = \alpha_s / (\pi l_s^2)$ é a freqüência de corte.

A fase deve apresentar uma descontinuidade por causa da sua dependência com a função $\tan(x)$, cujos valores em f devem ser:

$$f = (2n+1)^2 \frac{\pi^2}{4} f_c \quad (5)$$

onde n é um número inteiro. Dessa maneira, os pontos de descontinuidade estão relacionados com a freqüência de corte.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A luz emitida por uma lâmpada de Tungstênio (Remari, 24V-250W) foi focada por uma lente de vidro (Schneider-Kreuznach), passando por um modulador mecânico (Stanford Research Systems, modelo SR540). A luz pulsada foi posteriormente focalizada numa célula fotoacústica. O modulador mecânico e o microfone da célula fotoacústica foram conectados a um amplificador síncrono ou *lock-in* (Stanford Research Systems, modelo SR530), que recebeu as informações sobre a frequência de referência e o sinal fotoacústico. O amplificador síncrono mediu simultaneamente a amplitude e a defasagem do sinal do microfone. O amplificador *lock-in* foi conectado a um microcomputador (via porta serial RS232) para aquisição dos dados experimentais.

O fotopolimerizador utilizado (Gnatus Optilight 600), frequentemente utilizado na odontologia, apresentava potência de 110 mW, num diâmetro de 1,0 cm, dando densidade de potência de 140 mW/cm².

Os dados gerados foram analisados através do software Microcal Origin®.

3.1. Efusividade térmica

Foi utilizada uma célula fotoacústica de duas faces, onde foi colocada uma folha de alumínio (25 µm de espessura) e por cima desta um anel de PVC, com o mesmo diâmetro interno da câmara da célula. Ambos foram fixados com graxa de silicone, cuja finalidade, além da fixação, foi a vedação.

Primeiramente, fez-se uma varredura de frequência (250 Hz a 350 Hz) na célula só com o alumínio. Então, colocou-se a resina dentro do orifício de um anel de PVC, e esses, em cima do alumínio, realizando-se assim, uma nova varredura de frequência, com os mesmos parâmetros da anterior. Esse procedimento foi realizado para o cálculo da efusividade térmica da resina pré-polimerizada.

A seguir, realizou-se uma aquisição temporal do sinal durante 2 minutos, onde a resina era fotopolimerizada por 20 segundos durante a aquisição do sinal. Essa medida foi realizada para a análise da cinética de polimerização da resina, e por isso, a frequência foi fixada anteriormente (17 Hz).

Após a polimerização da resina, foi realizada uma nova varredura de frequência, utilizando-se os mesmos parâmetros da anterior. Isso foi feito para o cálculo da efusividade térmica da resina já polimerizada.

Esse procedimento foi repetido por 7 (sete) vezes. A seguir, variou-se a espessura do anel de PVC (e conseqüentemente a espessura da amostra de resina) e repetiu-se a sequência de medidas. As espessuras utilizadas no experimento foram: 0,8 mm, 1,3 mm, 1,8 mm, 2,3 mm e 2,8 mm.

3.2. Difusividade térmica

Utilizou-se uma célula fotoacústica aberta (OPC), onde foi colocada a resina fotopolimerizada (lixada até 250 μm de espessura), colada na célula com graxa de silicone. Como a resina não é totalmente opaca, foi colada uma folha de alumínio (25 μm de espessura), colada com óleo de bomba difusora na resina, para que a mesma estivesse no regime opticamente opaco.

Fez-se uma varredura de frequência (10 Hz a 350 Hz), com o sinal da fase zerada no *lock-in*. Identificou-se a frequência da primeira descontinuidade ($n=0$ na equação 5), para obter a frequência de corte correspondente. A partir desse parâmetro, a difusividade térmica foi calculada.

Esse procedimento foi repetido para todas as resinas já polimerizadas, de todas as espessuras, que já identificadas e lixadas até atingir a espessura de 250 μm .

4. RESULTADOS E ANÁLISES

Nesse capítulo serão abordados os resultados e as análises fotoacústicos das amostras de resinas Filtek Z250 (3M Dental).

4.1. Evolução temporal

Um exemplo de gráfico de sinal fotoacústico em função do tempo é mostrado na figura 3, onde é possível observar a queda do sinal no tempo de 50 segundos quando a

resina foi fotopolimerizada, e também a presença de dois patamares distintos (antes e depois da polimerização).

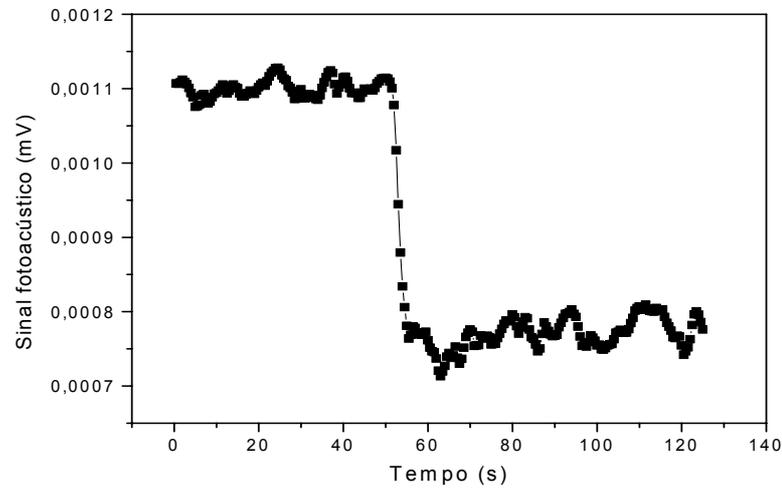


Figura 3. Gráfico do sinal fotoacústico versus tempo de uma amostra de 0,8 mm de resina Filtek Z250 (3M Dental).

As médias dos quocientes entre os patamares depois e antes da fotopolimerização foram colocados na tabela 1, em função das espessuras das amostras, e plotados no gráfico da figura 4. Esses quocientes estão relacionados com o grau de polimerização da resina.

Tabela 1. Médias dos quocientes entre os patamares ($P_{\text{depois}} / P_{\text{antes}}$) das curvas de fotopolimerização de acordo com as espessuras das amostras. Os valores correspondem com a média de 7 medições. O erro mostrado nos valores médios corresponde ao desvio padrão.

| Espessura (mm) | Quociente dos patamares |
|----------------|-------------------------|
| 0,8 | $0,86 \pm 0,03$ |
| 1,3 | $0,84 \pm 0,05$ |
| 1,8 | $0,85 \pm 0,02$ |
| 2,3 | $0,83 \pm 0,06$ |
| 2,8 | $0,76 \pm 0,02$ |

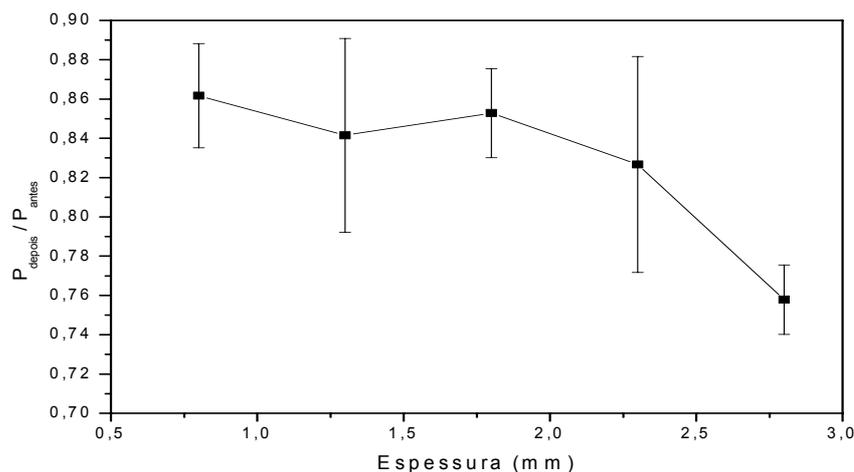


Figura 4. Médias dos quocientes entre os patamares depois (P_{depois}) e antes (P_{antes}) da fotopolimerização de acordo com as espessuras das amostras, conforme a Tabela 1. As linhas em cada ponto médio representam o desvio padrão em cada caso.

Observando-se a figura 4, nota-se uma queda dos quocientes após 2,3 mm de espessura, ou seja, o sinal fotoacústico do material polimerizado decresce mais para espessuras da amostra maiores que 2,3 mm.

Na configuração experimental utilizada o sinal fotoacústico deve decrescer com o aumento da dissipação térmica na amostra, uma vez que o fluxo de calor gerado pela luz modulada na folha de alumínio se divide entre a amostra e a camada de ar adjacente ao alumínio no interior da célula fotoacústica. Portanto, quanto mais calor vai para o lado da amostra, menos calor sobra para a geração do sinal fotoacústico.

Nas amostras poliméricas, a condutividade térmica deve aumentar com o grau de polimerização. Para as resinas fotopolimerizáveis estudadas espera-se que, quanto maior a espessura, menor seja o grau de polimerização devido à dificuldade de penetração da luz. No entanto, o que se observa na figura 4 é que a proporção na diminuição do sinal é mantida até uma espessura de 2,3 mm, o que indicaria que o grau de polimerização é semelhante para espessuras menores. Ou seja, para espessuras menores que 2,3 mm a luz do fotopolimerizador consegue atingir os fotoreceptores na resina em sua totalidade. Porém, para 2,8 mm o sinal fotoacústico decresceu mais do que o esperado. Se a queda no sinal estiver relacionado com o grau de polimerização, então o que seria esperado é que a queda do sinal fosse menor cada vez que o grau de polimerização diminui, e não ao contrário. Dessa forma, no momento não podemos inferir uma relação entre o grau

de polimerização e a queda do sinal fotoacústico. Assim, atribuímos o decréscimo do sinal ao aumento da dissipação térmica na amostra em função, simplesmente, do aumento de espessura. Uma possível explicação é que com o aumento da espessura da resina, após o processo de fotopolimerização, estejam ainda em andamento outros mecanismos de polimerização residual, que absorvem calor do ambiente num processo do tipo endotérmico.

4.2. Efusividade térmica

A amplitude do sinal fotoacústico do alumínio obtido com a célula fotoacústica de duas faces é mostrada na figura 5. A inclinação da reta obtida pelo gráfico logarítmico é da ordem de $-1,5$ (conforme representa a linha vermelha de acordo com a equação 2).

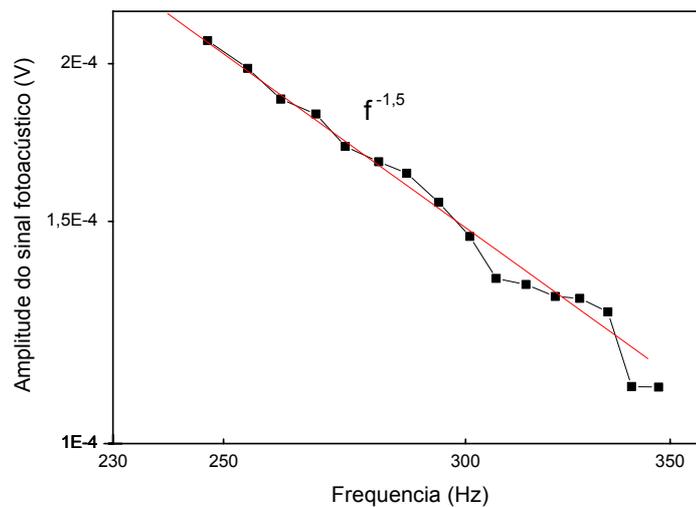


Figura 5. Amplitude do sinal fotoacústico do alumínio obtido com a célula fotoacústica de duas faces. A linha vermelha representa o melhor ajuste da equação 2.

A amplitude do sinal fotoacústico da resina antes de ser polimerizada, colocada em cima da folha de alumínio, obtida com a configuração tradicional é mostrada na figura 6. A inclinação da reta obtida pelo gráfico logarítmico é da ordem de $-1,0$ (conforme representa a linha vermelha de acordo com a equação 1).

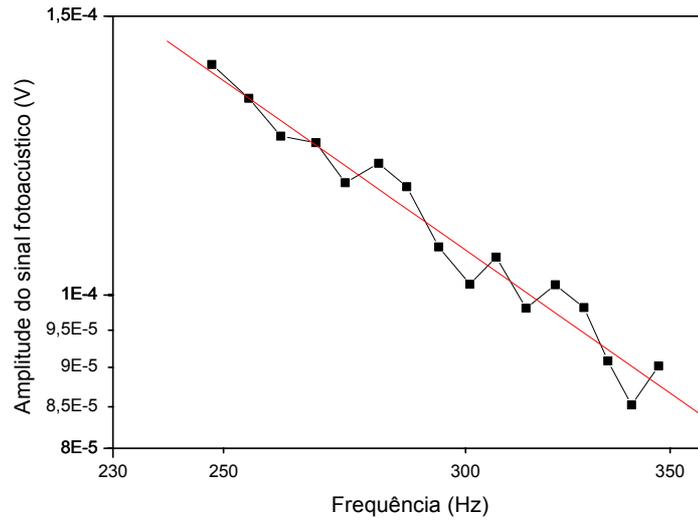


Figura 6. Amplitude do sinal fotoacústico da resina (espessura de 0,8 mm) antes da polimerização em cima da folha de alumínio obtida com a configuração tradicional. A linha vermelha representa o melhor ajuste da equação 1.

A amplitude do sinal fotoacústico da resina depois de ser polimerizada, em cima da folha de alumínio, obtida com a configuração tradicional é mostrada na figura 7. A inclinação da reta obtida pelo gráfico logarítmico é da ordem de $-1,0$ (conforme representa a linha vermelha de acordo com a equação 1).

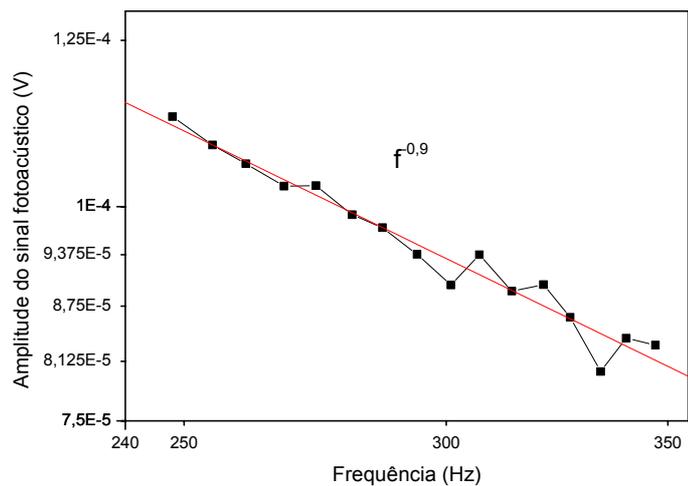


Figura 7. Amplitude do sinal fotoacústico da resina (espessura de 0,8 mm) depois da polimerização em cima da folha de alumínio obtida com a configuração tradicional. A linha vermelha representa o melhor ajuste da equação 2.

As figuras 8 e 9 mostram os gráficos dos quocientes entre os sinais do alumínio e das resinas antes e depois da polimerização respectivamente.

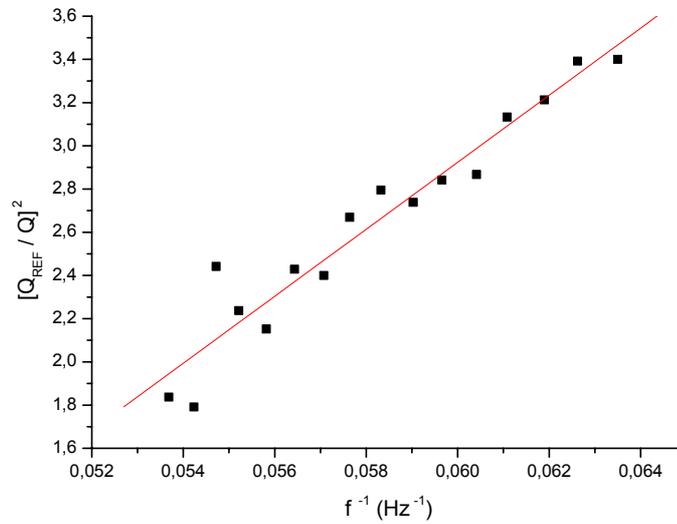


Figura 8. Quociente entre a amplitude do sinal fotoacústico do alumínio e da resina (espessura de 0,8 mm) antes da polimerização. A linha vermelha representa o melhor ajuste da equação 3.

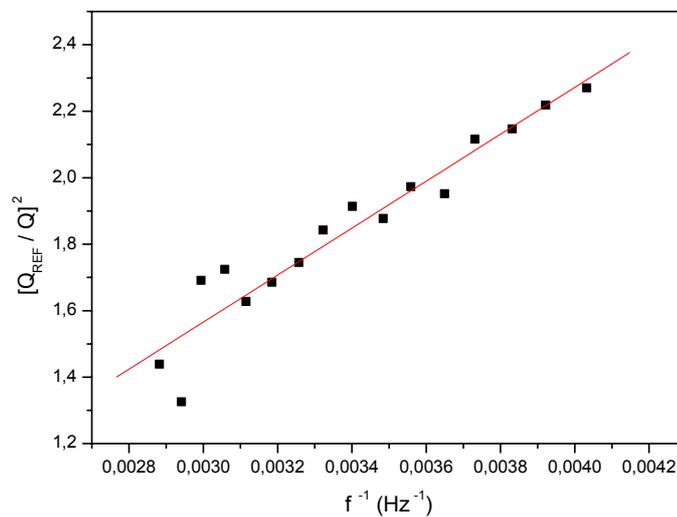


Figura 9. Quociente entre a amplitude do sinal fotoacústico do alumínio e da resina (espessura de 0,8 mm) depois da polimerização. A linha vermelha representa o melhor ajuste da equação 3.

De acordo com o modelo teórico descrito anteriormente, os valores das efusividades térmicas medidos experimentalmente para a resina antes e depois da polimerização foram colocados na tabela 2. Nota-se que para todas as espessuras, os valores das efusividades aumentaram após a polimerização. Isso ocorre porque quando a resina é polimerizada, aumenta a capacidade da resina de trocar (ou absorver) calor com o meio ambiente, fazendo com que o sinal caísse.

Tabela 2. Valores das efusividades térmicas das resinas antes e depois da polimerização de acordo com as espessuras das amostras. Os valores correspondem com a média de 7 medições. O erro mostrado nos valores médios corresponde ao desvio padrão.

| Espessura (mm) | Antes ($W.s^{1/2}.K^{-1}.cm^{-2}$) | Depois ($W.s^{1/2}.K^{-1}.cm^{-2}$) |
|-----------------------|--|---|
| 0,8 | $0,146 \pm 0,028$ | $0,270 \pm 0,052$ |
| 1,3 | $0,268 \pm 0,058$ | $0,433 \pm 0,056$ |
| 1,8 | $0,181 \pm 0,038$ | $0,298 \pm 0,041$ |
| 2,3 | $0,193 \pm 0,027$ | $0,327 \pm 0,070$ |
| 2,8 | $0,259 \pm 0,032$ | $0,412 \pm 0,054$ |

Comparando-se os valores da tabela 2 com valores de efusividade térmica de materiais acrílicos $0,05 W.s^{1/2}.K^{-1}.cm^{-2}$, percebe-se que eles estão relativamente altos. Mas quando os mesmos valores são comparados aos da carga, cristais de vidro no caso, $0,0135 W.s^{1/2}.K^{-1}.cm^{-2}$, nota-se que os mesmos são de mesma ordem (Rosencwaig, 1980).

A figura 10 mostra os valores das efusividades térmicas encontradas após a polimerização em função das espessuras.

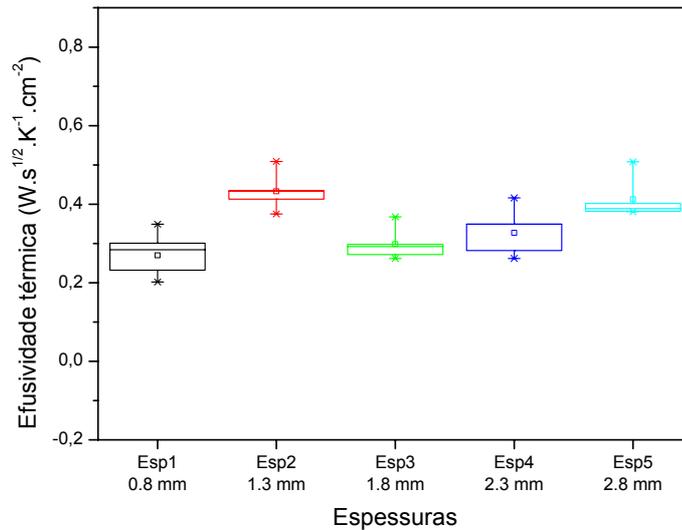


Figura 10. Box plot das efusividades térmicas encontradas após a polimerização de acordo com as espessuras.

Observando-se o a figura 10, nota-se que os valores das efusividades térmicas tendem a subir conforme o aumento da espessura.

4.3. Difusividade térmica

Um exemplo de gráfico da fase pela frequência é mostrado na figura 11. Nele, percebe-se a descontinuidade da fase na frequência de 77,9 Hz. Os valores das frequências de descontinuidade encontrados experimentalmente foram utilizados para encontrar as respectivas frequências de corte de acordo com a equação 5. As médias das frequências de corte de acordo com as espessuras são mostradas na tabela 3.

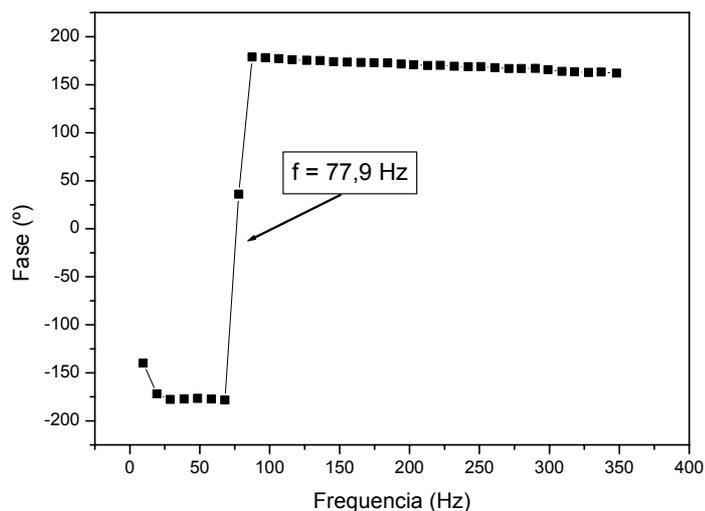


Figura 11. Fase do sinal fotoacústico da resina com espessura de 2,3 mm. Percebe-se a descontinuidade do sinal na frequência de 77,9 Hz.

Tabela 3. Valores das frequências de corte das resinas depois da polimerização de acordo com as espessuras de polimerização das amostras. Quando o experimento foi realizado, todas as amostras estavam lixadas com espessura de 250 μm . Os valores correspondem com a média de 7 medições para cada espessura. O erro mostrado nos valores médios corresponde ao desvio padrão.

| Espessura de polimerização (mm) | Frequências de corte (Hz) |
|---------------------------------|---------------------------|
| 0,8 | $19,37 \pm 5,19$ |
| 1,3 | $32,13 \pm 5,69$ |
| 1,8 | $23,94 \pm 18,06$ |
| 2,3 | $41,90 \pm 19,96$ |
| 2,8 | $38,65 \pm 22,22$ |

A tabela 4 e o gráfico da figura 12 mostram os valores das difusividades térmicas das resinas já polimerizadas de acordo com as espessuras de polimerização das mesmas.

Tabela 4. Valores das difusividades térmicas das resinas depois da polimerização de acordo com as espessuras de polimerização das amostras. Quando o experimento foi realizado, todas as amostras estavam lixadas com espessura de 250 μm . Os valores correspondem com a média de 7 medições para cada espessura. O erro mostrado nos valores médios corresponde ao desvio padrão.

| Espessura (mm) | Difusividade térmica (cm^2/s) |
|----------------|---|
| 0,8 | $0,0154 \pm 0,0041$ |
| 1,3 | $0,0255 \pm 0,0045$ |
| 1,8 | $0,0190 \pm 0,0143$ |
| 2,3 | $0,0332 \pm 0,0158$ |
| 2,8 | $0,0307 \pm 0,0176$ |

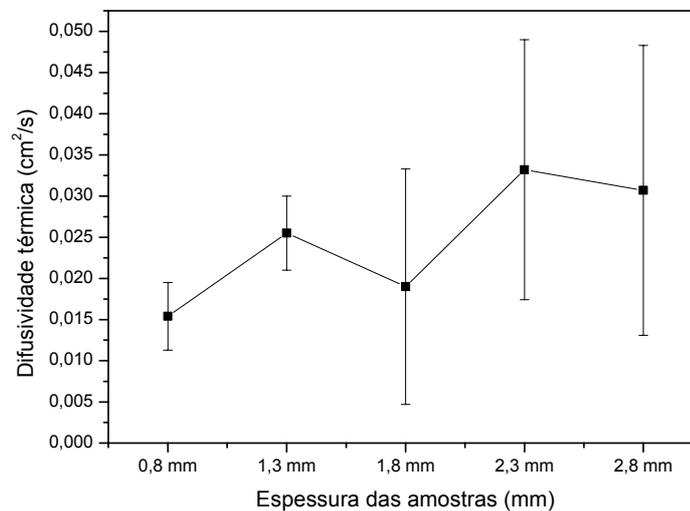


Figura 12. Valores médios das difusividades térmicas encontradas após a polimerização de acordo com as espessuras de polimerização.

Observando-se o gráfico da figura 12, nota-se que as difusividades térmicas têm uma tendência a aumentar seus valores de acordo com o aumento da espessura, assim como a efusividade térmica. O espalhamento dos dados (verificado no alto valor de desvio padrão) deve estar relacionado com a constituição heterogênea da resina. Os altos valores do espalhamento não permitem diferenciar os valores médios entre as diferentes espessuras e unicamente pode-se afirmar que a tendência dos valores da difusividade é aumentar até 2,3 mm e depois a tendência é estabilizar.

5. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos durante o desenvolvimento deste projeto nos permitem afirmar o seguinte: a mudança no sinal fotoacústico após a fotopolimerização não está totalmente relacionado com o grau de polimerização da resina fotopolimerizável. Até a espessura de 2,3 mm o comportamento térmico da resina é semelhante e após esta espessura os parâmetros térmicos aumentam. Este comportamento está de acordo com o comentado pela 3M (3M Dental, 2005), onde é dito que a fotopolimerização atinge seus maiores graus de polimerização até uma espessura de 2,5 mm. O aumento na efusividade térmica após a fotopolimerização explica a queda no sinal fotoacústico após a iluminação da resina. O aumento na difusividade térmica observado implica então que a condutividade térmica aumenta com o aumento da espessura do disco de resina após a irradiação, pois $\kappa = e\sqrt{\alpha}$. Assim, o aumento na condutividade térmica também explica a menor queda do sinal fotoacústico para as espessuras acima de 2,8 mm. Porém, não é possível explicar o porque do aumento nos parâmetros térmicos com o aumento da espessura. Possivelmente esteja relacionado com outras ligações químicas entre os monômeros, diferentes dos polímeros, que favorecem a condução do calor através da resina.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

3M DENTAL (2005). FILTEK Z250 - **Restaurador Universal para Dentes Anteriores e Posteriores**. Perfil técnico do produto. Disponível em: <<http://www.3m.com/intl/br/espe/links.jhtml?link=catalogos>>. Acesso em: 15 jan 2005.

ANUSAVICE, J. K. (1996) **Phillips' science of dental materials**. 10ed. Pennsylvania: W. B. Saunders Company.

ARAÚJO, R. M. et al. (1996) **Influencia da intensidade de luz de fotopolimerizadores na infiltração marginal**. Revista da APCD. V. 50, n. 5.

BALDERAS-LÓPEZ, J. A. et al. (1999) **Measurements of thermal effusivity of liquids using a conventional photoacoustic cell**. Rev. Sci. Instrum. **70**, 2069-2071.

BALDERAS-LÓPEZ, J. A. et al. (1995) **Photoacoustic measurements of transparent liquid samples: thermal effusivity**. Meas. Sci. Technol. **6**, 1163-1168.

BARATIERI, L.B. (1995) **Estética - Restaurações Adesivas Diretas em Dentes Anteriores Fraturados**. Santos Livraria Editora – Quintessence Books –São Paulo.

BEIN, B. K.; PELZL, J. (1976) **Analysis of surfaces exposed to plasmas by nondestructive photoacoustic and photothermal techniques**. Plasma Diagnostics **6**, 211-326.

COLOIANO, E. C. R. (2002) **Técnicas fotoacústicas aplicadas ao estudo da cinética de polimerização de resinas odontológicas**. Dissertação de Mestrado apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Biomédica, Universidade do vale do Paraíba (Univap).

COSTA, M.L.; REZENDE, M.C.; PARDINI, L.C. (1999) **Métodos de estudo da cinética de cura de resina epóxi**. Polímeros, Ciência e Tecnologia, Abr/Jun, p. 37-49.

DELGADO-VASALLO, O.; MARÍN, E. (1998) **The application of the photoacoustic technique to the measurement of the thermal effusivity of liquids**. J. Phys. D: Appl. Phys. **32**, 593-597.

DIETLIKER, R.K. (1991) **Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coating, Inks, and Paints**. v.3, SITA Technology Ltd., London.

FAN, L. P. et al. (1985) **Visible light – cured composites and activating units**. JADA, v. 110, p. 100-103.

GENESTRA, M. et al. (2000) **Aspectos bioquímicos e biofísicos da utilização de resinas fotopolimerizáveis**. Ver. Cons. Reg. Odontol. Pernambuco. V. 3, n. 2, p. 71-79.

MARCIANO, F. R.; BARJA, P. R.; ACOSTA-AVALOS, D.; SILVA, M. D. (2005) **Measuring thermal effusivity of liquids using a closed photoacoustic cell.** Enviado para publicação.

MARQUEZINI, M. V.; CELLA, N.; MANZANARES, A. M.; VARGAS, H.; MIRANDA, L. C. M. (1991) **Open photoacoustic cell spectroscopy.** Meas. Sci. Technol. **2**, 396-401.

PEUTZFELDT, A. (1997) **Resins Composites in Dentistry: the monomer systems.** Eur. J. Oral Sci., v. 105, p. 97-116.

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

PHILLIPS, R. W. (1993) **Skiners Materiais Dentarios.** 9 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan. 25, 91-107p.

RODRIGUES, M. R.; NEUMANN, M. G. (2003) **Photopolymerization: principles and methods.** *Polimeros*, Oct./Dec. 2003, v.13, n.4, 276-286.

ROSENCWAIG, A.; GERSHO, A. (1976) **Theory of the photoacoustic effect with solids.** J. Appl. Phys. **47**, 64-69

ROSENCWAIG, A. (1980) **Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy.** New York: Wiley. P.96

RUEGGBERG, F. A. (1994) **Effect of light intensity and exposure duration on cure of resin composite.** Operative dentistry. v. 19, p. 26-32.

SOARES, L. E. S. (2002) **Espectroscopia Raman no Infra Vermelho Próximo (IVP) e Microdureza Vickers no Estudo do Grau de Conversão de Resinas Compostas Polimerizadas com Laser de Argônio e Lâmpada Halógena.** Dissertação de

Mestrado apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Biomédica,
Universidade do vale do Paraíba (Univap).