



**CESPU**

INSTITUTO UNIVERSITÁRIO  
DE CIÊNCIAS DA SAÚDE

# Influência dos Fotoiniciadores Tipo I e Tipo II na Polimerização das Resinas Compostas

Arianna Miatello

Dissertação conducente ao Grau de Mestre em  
Medicina Dentária (Ciclo Integrado)

Gandra, 30 de junho de 2020



**CESPU**

INSTITUTO UNIVERSITÁRIO  
DE CIÊNCIAS DA SAÚDE

**Arianna Miatello**

Dissertação conducente ao Grau de Mestre em  
Medicina Dentária (Ciclo Integrado)

# **Influência dos Fotoiniciadores Tipo I e Tipo II na Polimerização das Resinas Compostas**

Trabalho realizado sob a Orientação de Prof. Doutora Orlanda Torres  
Co-orientadora Mestre Ana Góis Sá

## Declaração de Integridade

Eu, acima identificado, declaro ter atuado com absoluta integridade na elaboração deste trabalho, confirmo que em todo o trabalho conducente à sua elaboração não recorri a qualquer forma de falsificação de resultados ou à prática de plágio (ato pelo qual um indivíduo, mesmo por omissão, assume a autoria do trabalho intelectual pertencente a outrem, na sua totalidade ou em partes dele). Mais declaro que todas as frases que retirei de trabalhos anteriores pertencentes a outros autores foram referenciadas ou redigidas com novas palavras, tendo neste caso colocado a citação da fonte bibliográfica.



## Declaração do orientador

Eu, “**Orlanda de Araújo Lamas Correia Torres Faria**”, com a categoria profissional de “**Professor Auxiliar**” do Instituto Universitário de Ciências da Saúde, tendo assumido o papel de Orientador da Dissertação intitulada “*Influência dos Fotoiniciadores Tipo I e Tipo II na Polimerização das Resinas Compostas*”, do aluno do Mestrado Integrado em Medicina Dentária, “**Arianna Miatello**”, declaro que sou de parecer favorável para que o Relatório Final de Estágio possa ser presente ao Júri para admissão a provas conducentes à obtenção do Grau de Mestre.

Gandra, 30 de junho de 2020

-----

Orlanda Torres



## Declaração do Co-orientador

Eu, "Ana Góis Sá", com a categoria profissional de "Monitora Clínica" do Instituto Universitário de Ciências da Saúde, tendo assumido o papel de Co-orientador da Dissertação intitulada "*Influência dos Fotoiniciadores Tipo I e Tipo II na Polimerização das Resinas Compostas*", do aluno do Mestrado Integrado em Medicina Dentária, "Arianna Miatello", declaro que sou de parecer favorável para que o Relatório Final de Estágio possa ser presente ao Júri para admissão a provas conducentes à obtenção do Grau de Mestre.

Gandra, 30 de junho de 2020

-----

O Co-orientador





## Agradecimentos

Aos meus pais que me apoiaram na minha escolha para iniciar este curso e que estiveram e estarão sempre ao meu lado, seja qual for a minha decisão e o caminho que percorro.

Ao meu irmão, para que como eu, ele possa encontrar na vida o que deseja e o faça feliz.

À Cristina, a melhor amiga de todos os tempos, que todos os dias me incentiva, me ouve e me aconselha.

Aos colegas de turma que também se tornaram meus amigos, agradeço pela sua paciência, pelas nossas longas conversas e as muitas gargalhadas.

À Professora Orlanda e à Mestre Ana pelo apoio e ajuda no desenvolvimento do meu projeto de tese.

E especialmente ao Mattia, que consegue ser a calma da minha tempestade, que me ajudou neste último ano e nunca me deixou desistir.



## Resumo

**Objetivo:** O objetivo é a abordagem dos diferentes fotoiniciadores e sistematização segundo o seu mecanismo de ação e quanto à estabilidade de cor. Identificar diferentes unidades de fotopolimerização, a sua influência no processo de polimerização e estabilidade da cor.

**Metodologia:** Foi realizada uma pesquisa bibliográfica na base de dados Pubmed e no auxiliar de pesquisa Google Scholar.

**Resultados:** Foram recolhidos 175 artigos, datados entre 2009 e 2019, que após terem sido analisados, resultaram na seleção de 28 artigos. Como auxílio foram também utilizados outros artigos e 2 livros.

**Discussão:** Os fotoiniciadores podem influenciar o processo de fotopolimerização e estabilidade de cor da resina. São divididos em tipo I e tipo II. As diferenças na eficiência de fotopolimerização dos diferentes sistemas fotoiniciadores são o resultado de mecanismos distintos de reação para gerar radicais livres e iniciar a polimerização.

O perfil de emissão da luz que emitem as lâmpadas fotopolimerizadoras é adaptado para obter o pico ideal da excitação e absorção dos diferentes fotoiniciadores para uma melhor polimerização e melhor estabilidade de cor.

Uma boa estabilidade de cor poderá estar relacionada com o número de ligações cruzadas da rede polimérica aos fotoiniciadores. A canforoquinona é responsável por um maior amarelecimento das resinas compostas.

**Conclusão:** Considerando a utilização de lâmpadas fotopolimerizadoras com perfil de emissão de luz específica para os diferentes fotoiniciadores, conclui-se que fotoiniciadores tipo I proporcionam uma maior eficácia de fotopolimerização e estabilidade de cor comparativamente ao tipo II.

**Palavras-chave:** Photoinitiator; Composite Resin; dental; curing light; color; polymerization; efficiency polymerization.



## Abstract

**Objective:** The aim is to approach the different photoinitiators and systematization according to their mechanism of action and color stability. Identify different photopolymerization units, their influence on the polymerization process and color stability.

**Methodology:** The bibliographic search was made through the Pubmed database and the Google Scholar search.

**Results:** 175 articles were selected, published dated between 2009 and 2019, which after being analyzed, resulted on the selection of 28 articles. Other articles and two books were also used.

**Discussion:** The photoinitiators can influence the process of photopolymerization and color stability of the resin. They are divided into type I and type II. The differences in photopolymerization efficiency of the different photoinitiator systems are the result of distinct reaction mechanisms, which generate free radicals and initiate polymerization.

The light emission profile of the light-curing units is modified to obtain the ideal peak of excitation and absorption of the different photoinitiators for better polymerization and color stability.

Good color stability may be related to the number of cross-links between the polymeric network and the photoinitiators. Camphorquinone is responsible for a higher yellowing of the composite resins.

**Conclusion:** By taking into consideration the use of light-curing units with a specific light emission profile across the different photoinitiators, it was concluded that type I photoinitiators provide greater light-curing efficiency and color stability compared to those of type II.

**Keywords:** Photoinitiator; Composite Resin; dental; curing light; color; polymerization; efficiency polymerization.



## Índice

1. Introdução	1
2. Objetivo	2
3. Metodologia	3
4. Resultados	4
5. Discussão	5
5.1. Fotoiniciadores Tipo I e Tipo II	15
5.2. Eficiência da fotopolimerização	16
5.3. Estabilidade da cor e amarelecimento das resinas compostas	18
6. Conclusão	21





## Índice de Acrónimos e Abreviaturas

AAA: Acelerador de envelhecimento artificial

APO: Óxido de acilfosfina

AURA: Dispositivo de iluminação (configuração flexível da fonte de luz)

B: Benzil

BAPO: Óxido Bisacilfosfina / Fenilbis (2,4,6- trimetilbenzoil) - óxido de fosfina

Bis-EMA: Bisfenol-A metacrilato etoxilado

Bis-GMA: Bisfenol-A-glicidilmetacrilato

BTG: Benzoíl - trimetilgermano

CQ: Canforoquinona

DBTG: Dibenzoíl-trimetilgermano

DC: Grau de conversão

DMBZ: 2,2-dimetoxi [1,2] difenilletanona

EDMAB: Etil - 4 - (dimetilamino) benzoato

E: Módulo elasticidade

HEMA: Metacrilato de 2-hidroxietilo

LED: Diodo emissor de luz

MAPO: Óxido de monoacilfosfina

nm: Nanómetro

PPD: Fenilpropanodiona

PQ: 9,10 fenantrenequinona

QTH: Lâmpada halógena de quartzo – tungsténio

RBCs: Compósitos à base de resina

TEGDMA: Dimetacrilato de trietilenoglicol

TPO: Óxido de trimetilbenzoil-difenil-fosfina

UDMA: Uretil Dimetacrilato

%: Percentagem



## 1. Introdução

A modernização e o avanço da medicina dentária levaram à crescente necessidade de procura de materiais restauradores com características mais adequadas como, a eficácia de polimerização, estabilidade de cor e durabilidade, de forma a proporcionar satisfação estética ao paciente e conforto de trabalho ao médico dentista.<sup>1,2</sup>

O desenvolvimento das restaurações dentárias com resina composta continua desde a sua introdução na década de 1960. A introdução das resinas compostas na dentisteria restauradora é um dos grandes avanços verificados nesta área, possibilitando inúmeras vantagens. As resinas compostas são o material de eleição pelo facto de substituírem os tecidos biológicos, tanto em função como em aparência.<sup>3-5</sup>

A crescente utilização deve-se à procura, por parte dos pacientes, para a substituição de restaurações e para melhoria da estética dentária. Estas necessidades levaram a uma massificação no campo da pesquisa moderna de biomateriais e na melhoria das mais diversas propriedades mecânicas, grau de polimerização, resistência à abrasão, estabilidade da cor e afinidade química entre substratos. A compreensão de cada componente, do processo e da dinâmica entre eles, torna-se de fundamental importância para o desenvolvimento das resinas compostas e conseqüentemente longevidade no meio oral.<sup>2-9</sup>

As resinas compostas atuais são constituídas por uma matriz orgânica e por uma carga inorgânica, tendo o silano como o agente de união entre ambas. No caso das resinas fotopolimerizáveis, existem fotoiniciadores que, quando ativados, desencadeiam a reação de polimerização e, uma amina terciária como agente co-iniciador. Os fotoiniciadores podem interferir na cor e na eficiência da polimerização da resina composta.<sup>10-15</sup>

Os fotoiniciadores são moléculas capazes de absorver a luz e formar, de forma direta ou indireta, espécies reativas que podem iniciar a reação de polimerização.<sup>14,15</sup>

Desde a introdução de resinas compostas ativadas pela luz visível, o fotoiniciador tipo II, formado por dois componentes ou seja canforquinona, o fotoiniciador, e uma amina terciária, co-iniciador, que reage para gerar radicais livres para iniciar a fotopolimerização,

tem sido o sistema mais tradicionalmente usado como fotoiniciador na resina composta.

No entanto apresenta algumas desvantagens.<sup>3,7,14,17-19</sup>

Desta forma, foram incentivados estudos envolvendo fotoiniciadores alternativos, definidos como fotoiniciadores tipo I, como são exemplos o MAPO, PPD e TPO. Estes não necessitam de uma amina como co-iniciador.<sup>3,7,14,15,17-22</sup>

Como fontes de energia para iniciar a reação de fotopolimerização são exemplos as lâmpadas de halogéneo de quartzo-tungsténio, de luz emissor de diodo e AURA.<sup>15-17,27</sup>

A eficiência da polimerização e estabilidade da cor desempenham um papel importante no resultado clínico das resinas compostas.

## 2. Objetivo

O objetivo é a abordagem dos diferentes fotoiniciadores e sistematização segundo o seu mecanismo de ação e quanto à estabilidade de cor. Identificar diferentes unidades de fotopolimerização, a sua influência no processo de polimerização e estabilidade da cor.

### 3. Metodologia

Foi realizada uma pesquisa bibliográfica na base de dados PUBMED (via National Library of Medicine) e no auxiliar de pesquisa Google Scholar, usando as palavras-chave e as suas combinações: Photoinitiator; Composite Resin; dental; curing light; color; polymerization; efficiency polymerization. Para evitar a duplicação e repetição, os artigos foram reordenados pelo gestor de referências bibliográficas Mendeley.

Os artigos elegíveis foram seleccionados com critérios de inclusão, tais como artigos publicados nos últimos 10 anos, idioma inglês, italiano e português, artigos que abordam os fotoiniciadores das resinas compostas, a estabilidade da cor, a eficiência de fotopolimerização, artigos de revisão e artigos contendo estudos experimentais e critérios de exclusão, tais como artigos que abordam os fotoiniciadores, mas não referindo o seu envolvimento na estabilidade da cor e/o na eficiência da fotopolimerização, artigos que não abordam os fotoiniciadores das resinas compostas, artigos que abordam fotoiniciadores dos adesivos, artigos que tenham como objetivo apenas o estudo das diferentes lâmpadas fotopolimerizadoras.

Adicionalmente, realizou-se uma pesquisa manual de artigos elegíveis na bibliografia dos artigos inicialmente seleccionados que abordassem igualmente o tema.

Utilizados também 2 livros, "Dental Composite Materials for Direct Restorations" 12ª edição de Vesna Miletic Editor e "Phillip's – Materiais Dentários" 12ª ed de Kenneth J. Anusavice. (*Figura 1*).

## 4. Resultados

Foram recolhidos no total 175 artigos, datados entre 2009 e 2019, que após terem sido analisados, respeitando os critérios de inclusão e exclusão, somente 28 artigos foram escolhidos e utilizados na realização deste trabalho. Foram selecionados na pesquisa manual, 13 artigos e 2 livros que abordassem igualmente o tema. No total foram incluídos 43 artigos e documentos de apoio à revisão.

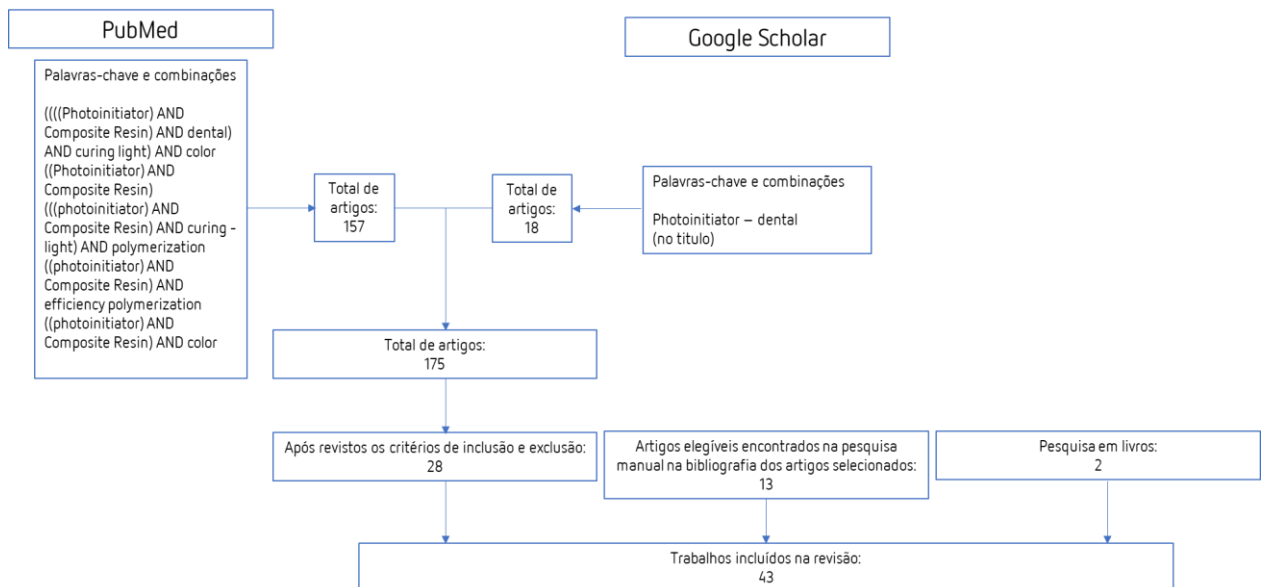


Figura 1. Diagrama de metodologia

## 5. Discussão

A polimerização é iniciada com a excitação de um sistema de fotoiniciadores, rompendo a dupla ligação dos grupos metacrilato e conseqüentemente gerando radicais livres e uma conseqüente reação em cadeia. As condições da fotopolimerização têm impacto nas propriedades mecânicas, físicas e biológicas das resinas compostas.<sup>2,8</sup>

O fotoiniciador é um dos fatores que afeta a eficiência da fotopolimerização. A fotopolimerização das resinas compostas exige a utilização de fotoiniciadores capazes de induzir uma ótima polimerização em toda a profundidade do material, com tempos de irradiação clinicamente compatíveis.<sup>1</sup>

A composição química do fotoiniciador afeta a transmissão da luz, a cinética de polimerização e a conversão global do monômero em polímero, influenciando assim as propriedades do material. A elevada concentração do sistema fotoiniciador pode assegurar uma elevada conversão de monômeros e conseqüentemente maiores propriedades físicas e mecânicas dos compósitos, mas a cor do fotoiniciador coloca limites práticos à concentração de fotoiniciadores utilizáveis, devido às suas propriedades estéticas. É importante encontrar uma concentração ótima do fotoiniciador que assegure uma polimerização adequada e assim melhorar as propriedades químico-mecânicas sem aumentar o amarelecimento das restaurações.<sup>3-11</sup>

Author (YEAR)	Purpose	Photoinitiator	Resin composite	Light curing	Color stability	Photo polymerization efficiency
Mohammed A. et al, (2012) <sup>3</sup>	This work characterizes absorption properties of commonly used photoinitiator and assesses their influence on material discoloration.	diphenyl (2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide (TPO); camphoroquinone (CQ) +amine co-initiator; (dimethylaminoethyl methacrylate), BHT used as inhibitor.	Dimethacrylate resin (50/50 bis-GMA and TEGDMA).	Quartz-tungsten halogen light curing unit (XL2500, 3M) having an irradiance of ~800 mW/cm <sup>2</sup> .	Significant differences between photoinitiator type and concentrations (where TPO resins became yellower when used in high concentration and camphoroquinone resins decrease in yellowing during and following polymerization).	BHT concentration affected the rate of polymerization and produced lower conversion in some of the CQ-based resins.
Julian G. Leprince et al, (2012) <sup>8</sup>	Review the key factors affecting the polymerization efficiency of light-activated resin-based composites.	Camphoroquinone (CQ), Monoacylphosphine oxide (MAPO), bisacylphosphine oxide (BAPO), phenylpropanedione (PPD), benzil (B), benzoyl-trimethylgermane (BTG), dibenzoyl-trimethylgermane (DBTG).	Dimethacrylate – based composites Bis-GMA/TEGDMA.	Halogen and LED lights and 3 <sup>rd</sup> generation (Polywave).	Upon irradiation the photoinitiator will decompose/ photo bleach and thereby increase light transmission as observed for CQ-based systems. MAPO based composites still seem to have overall lower color values than CQ-based ones. Type1 PIS was selected for optimize and improve color stability.	A key factor affecting photopolymerization efficiency of dimethacrylate resins is Photoinitiator concentration. Superiority of other systems, notably phosphine oxides, over CQ systems in terms of polymerization efficiency. Some Photoinitiator systems have intrinsic advantages over the classical CQ system.
Francisca Daniele Jardimino Silami et al, (2013) <sup>10</sup>	Evaluate the color stability of composites containing different photoinitiators submitted to accelerate artificial ageing (AAA).	Camphoroquinone (CQ), phenyl-1,2propanodione (PPD).	30wt% Bis-GMA, 29wt% UDMA, 29wt% Bis-EMA, 8wt% TEGDMA, 0.8wt DMAEMA.	Halogen light appliance.	CQ presents a yellowish color which compromise the aesthetic performance of composite PPD diminishes the yellowing effect of CQ.	



Caio Vinicius Signorelli Grohmann et al, (2017) <sup>11</sup>	Evaluate the influence of different ratio of CQ on FS, EM, DC, YL, WS, WLS.	camphorquinone (CQ).	29.0wt BisGMA, 32.5wt UDMA, 32.5wt BisEMA, 6.0wt TEGDMA.	Single-peak LED curing unit.	Higher concentrations of CQ inducing higher yellowing effect for the experimental composites.	Higher concentrations of CQ promoted higher physical-mechanical properties, higher DC.
Draga Manojlovic et al, (2015) <sup>12</sup>	Study the effect of a low-shrinkage methacrylate monomer and monoacylphosphine oxide photoinitiator on color, translucency and color stability of model RBCs.	camphorquinone (CQ), diphenyl (2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide (TPO).	BisGMA, TEGDMA, FIT-852.	Poly-wave LED light curing unit.	The photoinitiator had no effect on the base-line color. TPO-containing RBCs showed greater color stability in all solutions compared to the CQ-containing RBCs.	
Luc D. Randolph et al, (2016) <sup>13</sup>	Study the kinetics of polymerization of various composite mixtures containing either CQ or MAPO.	Monoacylphosphine oxide (MAPO), camphorquinone (CQ).	Bis-GMA/TEGDMA.	AURA light engine.		CQ-composites exhibited lower polymerization rates than MAPO-composite that have higher efficiency, higher conversions PIS affects the relationship between monomer composition and polymerization efficiency.
Dayane C. R. S. de Oliveira et al, (2015) <sup>18</sup>	Evaluate the effect of photoinitiators and reducing agents on cure efficiency and color stability of resin-based composites using different LED wavelengths.	Camphorquinone (CQ), diphenyl (2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide (TPO), Phenylbis (2,4,6-trimethylbenzoyl) – phosphine oxide (BAPO).	Bis-GMA, Bis-EMA, UDMA, TEGDMA.	LED curing light.	CQ – based composites became more yellow than BAPO and TPO but presents higher color stability.	BAPO and TPO higher cure efficiency when photo-activated with corresponding wavelength range. (Higher monomer conversion for both BAPO and TPO as compared with the CQ-systems when activated by the polywave light).

<p>Vinicius E. Salgado et al, (2014)<sup>19</sup></p>	<p>The aim of this study was to establish a relationship between Photoinitiator system and nanoparticle size on the optical properties and cure efficiency of model dental composites.</p>	<p>CQ associated with EDMAB TPO BAPO.</p>	<p>BisGMA and TEGDMA (60-40 %). 40% of nanoparticles with either 7nm or 16nm in average size.</p>	<p>Large spectrum LED curing unit.</p>	<p>Composites formulated with BAPO and CQ had similar degree of yellowing. TPO presented the lowest degree of yellowing irrespective of the evaluation period its color stability was higher compared with the others.</p>	<p>Larger particles led to higher hardness only for materials with CQ-amine, probably do to lower polymerization efficiency of this binary system. BAPO-based composites were generally harder at the top and bottom surfaced than CQ and TPO-based materials.</p>
<p>Luis Felipe J. Schneider et al, (2012)<sup>20</sup></p>	<p>Characterize the relationship between the photoinitiator absorption spectra and the light spectrum emitted from QTH light; evaluate kinetics of polymerization and the depth of cure.</p>	<p>Camphorquinone (CQ), diphenyl (2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide (TPO). A tertiary amine ethyl 4-dimethylaminobenzoate (EDMAB) was used as co-initiator.</p>	<p>50:50 Bis-GMA/TEGDMA resins.</p>	<p>QTH-light curing unit.</p>	<p>In comparison with CQ, the use of TPO as a photoinitiator represent an improvement for aesthetics and color stability.</p>	<p>TPO is an encouraging alternative to CQ in term of its curing efficiency. The photoinitiator TPO produced higher DC and faster reactions (higher Rpmax) than CQ, regardless of the presence of the amine EDMAB.</p>
<p>Pedro Paulo A.C. Albuquerque et al, (2013)<sup>21</sup></p>	<p>Formulate materials with high color stability and reduced degradation by using photoinitiator systems derived from phosphine oxides alternative to the traditional CQ/amine.</p>	<p>CQ+amine (EDMAB), Phenylbis (2,4,6-trimethylbenzoyl) – phosphine oxide (BAPO), diphenyl (2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide (TPO).</p>	<p>Bis-GMA, TEGDMA.</p>	<p>Quartz-tungsten-halogen curing unit.</p>	<p>The use of a photoinitiator system containing TPO improve the color stability of resin composites compared with the traditional CQ/amine system and/or BAPO. (There were statistical differences only for groups formulated with TPO with or without the addition of amine).</p>	<p>BAPO and TPO generate materials with a degree of conversion similar to composites made with CQ.</p>

<p>W.M.Palin et al, (2014)<sup>22</sup></p>	<p>This study investigates the mechanical properties, the generation of stress from polymerization, tooth cusp deflection and marginal integrity of experimental resin composite that contain different photoinitiators.</p>	<p>Monoacylphosphine oxide (MAPO), camphoroquinone (CQ)</p>	<p>Resin composite 50/50 bis-GMA and TEGDMA.</p>	<p>Halogen Swiss Master Light (EMS).</p>		<p>MAPO- based materials exhibited increased strength and modulus and were less affected by the curing method. The use of a phosphine oxide initiator provided superior mechanical and physical properties for high irradiance curing protocols compared with CQ materials.</p>
<p>Kunio Ikemura and Takeshi Endo (2010)<sup>23</sup></p>	<p>Reviews on radical photopolymerization initiators.</p>	<p>D,L – camphoroquinone (CQ)/amine Acylphosphine oxide (APO), bisacylphosphine oxide (BAPO), 7.7-dimetyl-2.3-dioxobicyclo [2.2.1] heptane -1-carbonyldiphenyl phosphine oxide (DOHC-DPPO = CQ-APO).</p>	<p>Resin composites Composed of bis-GMA and TEGDMA and others elements.</p>	<p>Light-emitting diode (LED), quartz – tungsten halogen lamp (QTH).</p>	<p>CQ-APO – containing reins exhibited excellent color tone stability.</p>	<p>CQ-APO containing reins exhibited good photopolymerization reactivity, high mechanical strength. Statistical analysis showed that there were no differences between the BAPO and CQ/EDAB system among the different concentration of resins.</p>
<p>Dayane C. R. S. de Oliveira et al, (2016)<sup>24</sup></p>	<p>Evaluate the influence of PPD on yellowing and chemical-mechanical properties of experimental resin-based materials photoactivated using different LUCs.</p>	<p>camphorquinone (CQ), phenyl-1.2propanodione (PPD)</p>	<p>60/40 wt BisGMA/TEGDMA</p>	<p>Halogen lamp, monowave LED, polywave LED</p>	<p>PPD (isolated) systems has less yellowing compared with CQ isolated system, regardless of the LUC used</p>	<p>PPD (isolated) system promoted similar or superior chemical and mechanical properties compared with CQ isolated system, regardless of the LUC used.</p>

Tritala K. Vaidyanathn et al, (2016) <sup>25</sup>	Characterize the efficiency of polymerization of Type 1 and 2 initiators for visible light cure of a BisGMA-TEGDMA monomer mixture.	Camphorquinone (CQ), diphenyl (2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide (TPO), amine.	70/30 Bis-GMA/TEGDMA.	Polywave LED.		Photo-polymerization of BisGMA is much more efficient, rapid and with a higher conversion level with TPO than with CQ/amine.
Pedro Paulo A.C. Albuquerque et al, (2015) <sup>26</sup>	Evaluated the applicability of PQ in experimental dental composites.	Camphorquinone (CQ), 9,10-phenanthrenequinone (PQ). EDMAB and DPI are co-initiators.	2,2-bis(4[2-hydroxy-3-methacryloxypropoxy]phenyl)propane and triethylene glycol dimethacrylate 60:40 (Bis-GMA, TEGDMA).	Two-peak-based light emitting diode (LED).	PQ produced greater yellowing and less color stability than traditional combination CQ and amine. The color change observed for the control group (CQ + EDMAB) was statistically lower than those obtained for the other groups.	PQ produced lower depth of cure and efficiency of polymerization than CQ. CQ presented similar DC as PQ when PQ is tested with DPI and/or EDMAB + DPI.
Luc D. Randolph et al, (2014) <sup>27</sup>	To test the null hypotheses that at very short curing times, TPO-based resin composites would not exhibit any difference with regard to (1) DC or (2) monomer elution compared to a conventional CQ based experimental composite.	Lucirin – TPO, camphorquinone CQ / DMAEMA.	70/30 Bis-GMA / TegDMA resin.	AURA light device (Lumencor, USA).		At very short curing times at higher irradiance, TPO-based resin composites exhibited similar or increased DC, and similar or reduced monomer elution compared with the conventional CQ-based experimental composites used as controls.
Adriano Fonseca Lima et al, (2019) <sup>28</sup>	Evaluate the effects of Type I and Type II photoinitiator systems on curing efficiency, degree of conversion (DC) and chemical-physical	Type II camphorquinone (CQ). Type I monoacylphosphine oxide (MAPO) or bis-acylphosphine oxide (BAPO).	bis-GMA-TEGDMA (50-50%).	dual peak light curing unit (LCU).		Ternary Type II systems is an efficient alternative to improve the polymerization of resin materials, promoting similar or even better

	properties of resin based materials.	The Type II system was a binary (1: 2 CQ:amine) or ternary system (1: 2 CQ:amine + 0.5 mol% DPI).				properties than Type I initiators. DPI can increase the reactivity of CQ systems and promote polymerization rates superior than Type I photoinitiators.
Dayane C. R. S. de Oliveira et al, (2016) <sup>29</sup>	Evaluate the effect of combining CQ and TPO on the color and curing profile of resin – based composites.	Camphorquinone (CQ), diphenyl (2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide (TPO).	Bis-GMA, Bis-EMA, UDMA, TEGDMA.	Polywave LED.	Higher TPO concentration reduced initial yellowness and color change after curing. The combination of CQ with TPO added up to 50% reduced the yellowness and color change of composite after curing.	Use of up to 50% TPO in association with CQ presented similar curing profiles up to a depth of 2mm, the combination of CQ with TPO added up to 50% not affect cure efficiency up to a depth of 2mm.
Mariem Bouzrati-Zerelli et al, (2016) <sup>30</sup>	The aim of this study is to find an amine free photoinitiating system (PIS) for the polymerization of representative dental methacrylate resins and evaluate in detail the final polymer color.	Newly camphoroquinone (CQ) / triphenylgermanium hydride/ diphenyl iodonium hexafluorophosphate, CQ/amine.	Bisphenol A-glycidyl methacrylate (Bis-GMA), triethyleneglycol dimethacrylate (TEGDMA) 70-30, urethane dimethacrylate (UDMA).	Commercial blue LED.	Excellent bleaching properties under irradiation in presence of the new PISs.	The CQ/Ph <sub>3</sub> GeH/DPI photoinitiating system very efficiently. The presence of DPI enhances the polymerization initiating ability of the system. The polymerization profiles of samples with DPI are clearly indicating faster polymerization rates and higher final conversion rate than those recorded when using the reference system.

Luis Felipe J. Schneider et al, (2009) <sup>31</sup>	Evaluated the effect of the photoinitiator type on the maximum rate of polymerization, stress development, DC, CLD, of materials with CQ, PPD.	Camphorquinone (CQ), phenylpropanedione (PPD) (EDMAB co-initiator).	50-50 Bis-GMA , TEGDMA.	Quartz-tungsten-halogen light curing unit.		PPD increase the polymerization efficiency. The use of alternative photoinitiator systems (PPD) could be a promising way to reduce the stress developed during the composite polymerization without affecting the final properties.
Vinicius Esteves Salgado et al, (2015) <sup>33</sup>	Determine the influence of photoinitiators combinations on the hardness, depth of cure, and color of model resin composites.	Camphorquinone/amine (CQ), diphenyl (2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide (TPO), bisacylphosphine oxide (BAPO).	40/60 TEGDMA/ Bis-GMA.	Quartz-tungsten-halogen curing unit.	CQ+TPO and CQ+TPO+BAPO presented improved color stability when compared with CQ. TPO and BAPO with CQ decreased the yellow degree of model composites but increased color stability was only observed in association with the presence of TPO.	CQ+TPO and CQ+TPO+BAPO presented improved hardness but not influence the depth of cure when compared with CQ.
Carine T.W. Meereis et al, (2014) <sup>34</sup>	This study evaluated the performance of BAPO as an alternative photoinitiator. BAPO is able to promote satisfactory polymerization and the combination of BAPO and co-initiators may improve the polymerization efficiency?	Phenylbis (2,4,6-trimethylbenzoyl) – phosphine oxide (BAPO), camphorquinone (CQ), ethyl – dimethylamino benzoate (EDAB), diphenyliodonium hexafluorophosphate (DPIHFP).	50-50 Bis-GMA and TEGDMA.	Halogen light curing unit.		BAPO increase in the polymerization rate and higher conversion than CQ + EDAB. BAPO + EDAB + DPIHFP highest polymerization and conversion rate, the addition of onium salt or amine in BAPO improve the polymerization efficiency.

Dragica Manojlovic et al, (2016) <sup>35</sup>	Investigated the degree of conversion, depth of cure, Vickers hardness, flexural strength, flexural modulus and volumetric shrinkage of FIT-852 + TPO compared to BisGMA +CQ.	camphorquinone (CQ) and tertiary amine, diphenyl (2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide (TPO).	FIT-852, TEGDMA, BisGMA.	Monowave LED light-curing, polywave LED unit.		Polymerization of FIT was similar or better with the alternative photoinitiator TPO compared to the conventional CQ amine system TPO initiated with a compatible light source leads to greater curing efficiency and better mechanical properties than conventional CQ.
Tea-Hyung KIM et al, (2013) <sup>36</sup>	Evaluate how the temperature affects the stability of polymerized additional photoinitiator-containing composite resins.	camphorquinone (CQ), phenyl-1,2propanodione (PPD) diphenyl (2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide (TPO), 2,2-dimethoxy [1,2] diphenyletanone (DMBZ).	Bis-EMA, TEGDMA, Bis-GMA, UDMA, GMA.	Quartz-tungsten-halogen, single and dual emission peaks light-emitting diodes (one QTH LUC, two LED LUCs).	The resultant color change was slight, and the degree of color change in API (additional photoinitiator)-containing and only CQ-containing specimen was similar.	API similar or better polymerization compared to that of only CQ-containing composite resins.
Sandro A. de Souza VENTER et al, (2016) <sup>37</sup>	The effects of two different cure protocols upon the properties of composites using a hybrid-polymer as dental resin were evaluated.	Camphorquinone (CQ) with 2-(dimethylamino) ethyl methacrylate (DMAEMA) 2,4,6(trimethylbenzoyl) diphenyl phosphine (lucirin).	Bis-GMA, MEMO, TEGDMA	light-emitting diode (LED) photopolymerization unit.		The samples cured with CQ were observed low values of degree of conversion compared with Lucirin ones. The use of TPO (Lucirin) is a more effective photoinitiator compared to camphorquinone.
FU Jing et al, (2014) <sup>38</sup>	The purpose of this study was to use a three-component photoinitiation system to initiate	CQ-amine (DMAEMA)-Ph <sub>2</sub> I <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> (diphenyliodonium hexafluorophosphate).	bisphenol-S-bis (3-methacrylate-2-hydroxypropyl) ether (Bis-	Light Emitting Diode (LED) light source.		The copolymerization under CQ/DMAEMA/Ph <sub>2</sub> I <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> has better activity and

	the copolymerization of the matrix resins which combine Bis-GMA with MTOSN, for minimizing the volumetric shrinkage that generally occurs during polymerization.		GMA) expanding monomer unsaturated spiro orthoesters 2-methylene-1,4,6-trispiro[4,4]nonane (MTOSN).			the corresponding dental matrix resins have a higher degree of conversion. Dental composites based on the expanding monomer and three-component photoinitiator system engendered a greater decrease of volumetric shrinkage and better mechanical properties.
MG Rocha et al, (2019) <sup>39</sup>	Evaluate the effect of combining CQ and TPO on the depth of cure and polymerization shrinkage stress of bulk-fill composites (BFCs).	CQ-amine CQ-amine/TPO.	Bis-EMA, Exothane 24, TEGDMA.	Multi-wave light-emitting diode (LED).		The presence of TPO has a significant influence on the DC. The combination of CQ-amine and TPO would improve chemical and physical properties of BFCs and increased the rPSS,PSS,FM, the polymerization reaction.
L.Musanje, JL Ferracane and RL Sakaguchi (2009) <sup>40</sup>	Determinate the concentrations of CQ and EDMAB that resulted in maximum conversion but generated minimum contraction stress.	Camphorquinone (CQ), ethyl – 4 – (dimethylamino) benzoate (EDMAB).	TEGDMA : UDMA : bis-GMA.	quartz halogen light.		There are several combinations of CQ and EDMAB that produced optimal polymerization of the studied experimental resin composite.

*Tabela1. Quadro recapitulativo sobre os 28 artigos da revisão.*



## 5.1. Fotoiniciadores Tipo I e Tipo II

O sistema de fotoiniciação nas resinas compostas é composto por um grupo de moléculas com a capacidade de absorção de luz que, direta ou indiretamente, leva ao aparecimento de espécies reativas que, por sua vez, dão início ao processo de polimerização.<sup>27</sup>

É considerada a subdivisão dos fotoiniciadores com base na categorização de Norrish – tipo I e tipo II.<sup>8,13,18,19,21-28</sup>

O tipo I gera radicais livres através de um processo de fotocatalise, não requerendo auxílio de um co-iniciador. O tipo II necessita de uma molécula co-iniciadora para gerar radicais livres a partir do deslocamento de um átomo de hidrogénio do fotoiniciador. Exemplos de fotoiniciadores do tipo I são TPO (trimetilbenzoil-difenil-fosfina), MAPO (óxido de monoacilfosfina), BAPO (óxido bisacilfosfina), PPD (fenilpropanodiona), B (benzil), BTG (benzoil-trimetilgermano), DBTG (dibenzoil-trimetilgermano), APO (óxido de acilfosfina), DMBZ (2,2-dimetoxi [1,2] difeniletanona), PQ (fenantrenequinona). Fotoiniciador do tipo II é a CQ (canforoquinona).<sup>8,13,18,19,21-28</sup>

A maioria dos fotoiniciadores utilizados nas resinas compostas são formulados contendo basicamente dois componentes, o próprio fotoiniciador, capaz de absorver a luz emitida durante o processo de ativação, e um co-iniciador, geralmente uma amina, que não absorve luz, mas interage com o fotoiniciador excitado, gerando um radical livre reativo, para iniciar a polimerização do compósito.<sup>10,41</sup>

A CQ, o fotoiniciador comumente mais usado, é um substrato amarelo sólido de dicetona com um grupo cromóforo. Apesar da sua eficiência, os sistemas fotoiniciadores à base de CQ são maioritariamente responsáveis pelo amarelecimento dos materiais à base de resina composta. Como fotoiniciador tipo II, a CQ precisa de um agente redutor para reagir efetivamente e iniciar a polimerização de materiais de resina fotoativada.<sup>10,11,18,19,21,24,32,42</sup>

Quando as concentrações de CQ/amina são aumentadas observa-se um aumento do amarelecimento e a redução da DC e dureza, provavelmente devido a uma absorção excessiva de luz nas regiões superficiais, resultando numa menor transmissão de luz para as camadas mais profundas. O tipo de co-iniciador bem como a sua relação com o fotoiniciador influenciarão a qualidade de polimerização resultante e o amarelecimento do material.<sup>8,11</sup>

Surgiram assim sistemas de fotoiniciadores alternativos, com a capacidade de funcionamento independente do auxílio de um co-iniciador e de maneira a reduzirem o efeito de amarelecimento e a melhorar a eficiência da polimerização.<sup>8,24</sup>

Os fotoiniciadores tipo I, TPO, MAPO, BAPO, PPD, proporcionam maior estabilidade da cor após fotopolimerização comparativamente ao fotoiniciador clássico tipo II CQ.<sup>8,10,12,18-21,24,29,30</sup>

Os fotoiniciadores tipo I das resinas compostas proporcionam uma maior eficiência de fotopolimerização e um maior grau de conversão monomérica comparativamente aos fotoiniciadores tipo II.<sup>3,8,13,18-20,22,24,25,27,30,31,34-37</sup>

Alguns estudos indicam que a adição de outro fotoiniciador, o sal iodônio, aos sistemas de canforoquinona, é benéfica no comportamento dos monómeros nas propriedades mecânicas, velocidade e na eficiência da polimerização, podendo até promover o grau de conversão.<sup>26,28,30,33,34,38,39</sup>

## 5.2. Eficiência da fotopolimerização

A base química do sistema de fotoiniciadores, usados nas resinas dentárias, é uma influência direta na eficiência de polimerização e nas propriedades mecânicas e físicas do polímero.<sup>41</sup>

A fotopolimerização dos RBCs é uma reação desencadeada por radicais livres, gerados pela irradiação de um iniciador sensível à luz que rompe a dupla ligação do grupo metacrilato (C = C), gerando uma reação em cadeia. Convencionalmente, a extensão da polimerização é quantificada comparando a quantidade de ligações duplas restantes na estrutura do

polímero com a quantidade inicial. Essa proporção, expressa em %, é denominada grau de conversão. DC, que pode ser definido como o grau de conversão de monómeros transformados, é um parâmetro muito importante usado para medir o desempenho e a eficácia da polimerização. No caso da fotopolimerização, o DC está correlacionado com as propriedades físicas das resinas fotopolimerizáveis e também é influenciado por vários fatores tais como, a atividade de fotopolimerização dos fotoiniciadores, monómeros de resinas fotossensíveis, o comprimento de onda e a intensidade.<sup>8,23</sup>

As diferenças entre a eficiência de fotopolimerização dos diversos sistemas fotoiniciadores são esperadas como resultado de mecanismos distintos de reação para gerar radicais livres e iniciar a polimerização.<sup>18,37</sup>

A CQ produz apenas um radical livre ativo. O TPO, tal como o MAPO, produz dois, que se traduzem em uma maior eficiência da polimerização, e o BAPO apresenta quatro radicais potencialmente ativos para cada molécula.<sup>20,22,33</sup>

Os fotoiniciadores tipo I proporcionam maior eficácia na fotopolimerização do que a CQ.  
20,22,24,25,27,30,31,34-37

Os fotoiniciadores tipo I têm sido considerados como sistemas alternativos devido a uma melhoria da qualidade estética, pela redução de CQ e do seu amarelecimento ou por um aumento significativo da absorção molar e portanto, uma melhor eficiência de polimerização comparativamente à CQ. Desta forma, foi verificado que a probabilidade da CQ absorver luz no seu pico de absorção é menor. Alguns dos fotoiniciadores alternativos têm também um rendimento de conversão quântica significativamente mais elevada, o que corresponde ao rendimento quântico da fase inicial. Isto é o *ratio* entre o número de fotoiniciadores convertidos, ou seja, aqueles que perderam as suas propriedades de absorção e o número de fótons absorvidos.<sup>8,20,22,27</sup>

O sal iodônio é igualmente tido em conta na análise da eficiência dos fotoiniciadores, atuando como co-iniciador e promovendo a decomposição e a formação de radicais livres, sendo, portanto possível que este sal também possa agir na polimerização radical dos RBCs. A adição de sal iodônio a um sistema fotoiniciador resulta em um aumento substancial na taxa de polimerização e DC superior. Além da adição do sal iodônio, também a adição de

fotoiniciador tipo I com fotoiniciador tipo II pode ser benéfico, no comportamento das propriedades mecânicas dos monômeros.<sup>8,26,28,30,33,34,38,39</sup>

Também a concentração de fotoiniciador e co-iniciador é um fator que influencia a fotopolimerização das resinas compostas, onde concentrações geralmente mais altas levam a uma melhor conversão. A concentração elevada de fotoiniciadores aumenta a probabilidade de excitação.<sup>3,8,11</sup>

Com a presença de mais moléculas fotoiniciadoras, a energia luminosa absorvida aumenta proporcionalmente, independentemente do tipo de fotoiniciador.<sup>3</sup>

Alguns estudos defendem que para obtenção de uma mais correta e eficaz polimerização, a CQ deverá ser calibrada e modulada.<sup>3,8,11,40</sup>

### 5.3. Estabilidade da cor e amarelecimento das resinas compostas

Idealmente, a cor da resina composta utilizada para a restauração estética não deve ser influenciada pela polimerização mas, como concluído em vários estudos, há alteração cromática após a polimerização, dependente de diferentes fatores e do tipo de fotoiniciador.<sup>8,12</sup>

A mudança de cor nos materiais de resina composta cujo fotoiniciador é a CQ ocorre porque as aminas têm ligações duplas, capazes de absorver a luz UV e de criar moléculas com estados energéticos elevados. Essas moléculas podem reagir com o oxigênio, monômeros não reativos ou outros grupos aromáticos e formar sistemas conjugados, também chamados centros cromóforos, aumentando a absorção da luz visível, especialmente na região azul do espectro eletromagnético (420-490nm). O amarelecimento presente nas resinas com CQ é devido ao seu grupo cromóforo. No entanto, alguns dos fotoiniciadores têm a capacidade de agrupar este grupo cromóforo após fotossensibilização, diminuindo a sua cor amarela. A CQ não possui essa capacidade mantendo assim a cor amarela característica.<sup>10,18,29,43</sup>

As aminas usadas como co-iniciadores geram subprodutos que tendem a causar descoloração do amarelo para o castanho, dependendo do tipo e quantidade da amina, promovendo a coloração intrínseca das restaurações e comprometendo o seu resultado estético.<sup>10,19,43</sup>

Os sistemas fotoiniciadores alternativos derivados dos óxidos de acilfosfina não requerem um co-iniciador para iniciar a polimerização, reduzindo potencialmente o efeito de amarelecimento a longo prazo causado pela oxidação das aminas terciárias.<sup>18,24,42</sup>

Os fotoiniciadores tipo I isolados, ou em conjunto com a CQ, reduzem o amarelecimento após a polimerização, proporcionando estabilidade de cor e, assim, mantendo a resina em um bom nível estético.<sup>8,12,19-21,23,29,33</sup>

A associação dos fotoiniciadores pode levar a uma boa estabilidade de cor, porque consegue obter uma rede polimérica de ligações cruzadas. Quanto menores forem as alterações promovidas pela hidrólise dos componentes químicos, maior será a estabilidade da cor. A adição de um ou mais fotoiniciadores tipo I, levará à diminuição na quantidade de CQ e conseqüentemente a um menor amarelecimento da resina.<sup>23,29,33</sup>

Comparando os diferentes fotoiniciadores tipo I, isolados e quando adicionados à CQ, o TPO, com um comprimento de onda entre os 380-470 nm, demonstrou ser a primeira escolha para obtenção de uma maior estabilidade da cor após a fotopolimerização, quando usada a unidade de luz LED ( 1100-1200 mW/cm<sup>2</sup> ), a unidade de luz QTH (600 mW/cm<sup>2</sup>) e a unidade de luz AURA (500-2000 mW/cm<sup>2</sup>).<sup>12,19-21,27,29,33</sup>

O TPO absorve a luz de maneira mais eficaz no espectro de luz mais baixo, apresentando um pico de absorção em torno de 380 nm e é capaz de funcionar independentemente de um co-iniciador tipo amina.<sup>20,29,33</sup>

As resinas compostas contendo TPO demonstram uma maior estabilidade de cor comparativamente às que contêm CQ. Sabe-se que CQ e TPO têm um início diferente de polimerização por radicais livres, ocorrendo uma polimerização mais rápida em resina composta contendo TPO. Diferenças na cinética inicial da polimerização podem levar a diferenças estruturais do polímero final, afetando a estabilidade das cores de RBCs contendo TPO.<sup>12,18,21,26</sup>

A absorção de luz da CQ é diferente dos fotoiniciadores tipo I, o que torna fundamental reconhecer o fotoiniciador existente na resina composta e assim selecionar o perfil de emissão de luz para uma melhor polimerização e também uma melhor estabilidade de cor. Esta é a razão pela qual foi desenvolvidas novas lâmpadas fotopolimerizadora a LED para estender o perfil de emissão para além da luz azul do comprimento de onda para uma melhor polimerização. Os tipo I têm um máximo de picos de absorção próximos da radiação UV, embora os seus perfis de absorção se estendam até à região de luz visível do espectro electromagnético. Estas novas lâmpadas são capazes de ativar resinas compostas contendo diferentes fotoiniciadores.<sup>19,20,29</sup>

A CQ somado à amina leva a um maior amarelecimento do compósito em comparação com os fotoiniciadores tipo I. No entanto, não é possível verificar uma supremacia dentro do grupo dos fotoiniciadores tipo I. Certamente TPO, PPD, MAPO e BAPO são fotoiniciadores que tornam a resina menos amarela que a CQ.<sup>8,10,11,18-21,24,29,30,32</sup>

Um aumento na concentração do fotoiniciador CQ é diretamente proporcional a uma menor estética da resina composta. Desta forma, torna-se fundamental analisar a quantidade e a percentagem de fotoiniciadores presentes nas amostras de resina composta.<sup>3,8,10,11,29</sup>

Deve-se ter em consideração que todos os tipos de fotoiniciadores podem estar sujeitos tanto a fatores intrínsecos como extrínsecos. Os primeiros são as reações químicas como a lixiviação de monómeros não reagidos por reação de hidrólise e componentes do fotoiniciador que não tenham sido reagidos durante a exposição à luz. Os segundos, são os efeitos do tempo e absorção de pigmentos de algumas soluções.<sup>8,10,33</sup>

## 6. Conclusão

Segundo a categorização de Norrish é possível a subdivisão dos fotoiniciadores em tipo I e tipo II, consoante o seu mecanismo de ação e necessidade de auxílio de co-iniciador. Os fotoiniciadores tipo I aparecem como sistemas alternativos de forma a colmatar as falhas apresentadas pelo fotoiniciador tipo II mais comum, a canforoquinona.

Paralelamente ao desenvolvimento das resinas compostas, verificou-se uma tentativa de aperfeiçoamento dos sistemas de fotoiniciadores com o objetivo de melhorar as propriedades físicas, mecânicas e o processo de fotopolimerização.

Com o uso das diferentes unidades de luz LED, QTH e AURA, o sistema de fotoiniciadores tipo I demonstrou uma melhor eficiência do processo de polimerização e uma melhor estabilidade de cor, com um perfil de emissão de luz específico para os diferentes fotoiniciadores aproximadamente entre os 380-420 nm para o tipo I e 420-490 nm para tipo II.

Maior estabilidade da cor das resinas compostas é obtida se o TPO for usado como fotoiniciador.

## Bibliografia

1. Vesna Miletic. Development of Dental Composites. Luc D. Randolph, William M. Palin, and Julian G. Leprince Composition of Dental Resin- Based Composites for Direct Restorations. Zrinka Tarle and Matej Par Degree of Conversion. Dayane Oliveira Esthetics of Dental Composites. Olga Polydorou Elution of Substances from Dental Composite Materials. Neslihan Arhun and Duygu Tuncer Repair of Direct Resin Composite Restorations. Rafael R. Moraes, Maximiliano S. Cenci, and Luis Felipe J. Schneide Clinical Longevity of Direct Resin Composite Restorations. In: Dental Composite Materials for Direct Restorations. *Springer International Publishing AG*; 2018. p. 3-10; 11-26; 155-178; 179-198; 245-268; 269-290.
2. Poggio C, Beltrami R, Scribante A, Colombo M, Chiesa M. Surface discoloration of composite resins: Effects of staining and bleaching. *Dent Res J (Isfahan)*. 2012 Sep;9(5):567-73.
3. Hadis, M. A., Shortall, A. C., & Palin, W. M. (2012). Competitive light absorbers in photoactive dental resin-based materials. *Dental Materials: Official Publication of the Academy of Dental Materials*, 28(8), 831–841. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2012.04.029>
4. Fortin D., Vargas MA. The spectrum of composites: new techniques and materials. *J Am Dent Assoc*. 2000; 131; 26S-30S.
5. Cramer NB, Stansbury JW, Bowman C N. Recent advances and developments in composite dental restorative materials. *J Dent Res*. 2011; 90: 402-416
6. Burke, F.J.T. (2004). Amalgam to tooth-coloured materials--implications for clinical practice and dental education: governmental restrictions and amalgam-usage survey results. *Journal of Dentistry*, 32, 343–350. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15193781>
7. Ferracane, J. L. (2011, January). Resin composite - State of the art. *Dental Materials, Vol. 27*, pp. 29–38. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2010.10.020>



8. Leprince, J. G., Palin, W. M., Hadis, M. A., Devaux, J., & Leloup, G. (2013). Progress in dimethacrylate-based dental composite technology and curing efficiency. *Dental Materials: Official Publication of the Academy of Dental Materials*, 29(2), 139–156. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2012.11.005>
9. Van Meerbeek, B., Yoshihara, K., Yoshida, Y., Mine, A., De Munck, J., & Van Landuyt, K. L. (2011). State of the art of self-etch adhesives. *Dental Materials*, 27(1), 17–28. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2010.10.023>
10. Silami, F. D. J., Mundim, F. M., Garcia, L. D. F. R., Sinhoreti, M. A. C., & Pires-De-Souza, F. D. C. P. (2013). Color stability of experimental composites containing different photoinitiators. *Journal of Dentistry*, 41(SUPPL. 3), 62–66. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2012.10.009>
11. Vinícius, C., Grohmann, S., Soares, E. F., José, E., Souza-junior, C., Brandt, W. C., ... Sinhoreti, C. (2017). Influence of Different Concentration and Ratio of a Photoinitiator System on the Properties of Experimental Resin Composites. *Brazilian Dental Journal*, 28(6), 726–730.
12. Manojlovic, D., Dramićanin, M. D., Lezaja, M., Pongprueksa, P., Van Meerbeek, B., & Miletic, V. (2016). Effect of resin and photoinitiator on color, translucency and color stability of conventional and low-shrinkage model composites. *Dental Materials*, 32(2), 183–191. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2015.11.027>
13. Randolph, L. D., Steinhaus, J., Möglinger, B., Gallez, B., Stansbury, J., Palin, W. M., ... Leprince, J. G. (2016). Photopolymerization of highly filled dimethacrylate-based composites using Type I or Type II photoinitiators and varying co-monomer ratios. *Dental Materials*, 32(2), 136–148. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2015.11.032>
14. Stansbury, J. W. (2000). Curing dental resins and composites by photopolymerization. *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry*, 12(6), 300–308. <https://doi.org/10.1111/j.1708-8240.2000.tb00239.x>
15. Anusavice KJ, Shen C, Rawls HR. Resin-Based Composites. In: Phillips Science of Dental Materials. 12<sup>o</sup>ed. Elsevier; 2013. p. 275–306.

16. Puckett AD, Fitchie JG, Kirk PC, Gamblin J. Direct composite restorative materials. *Dent Clin North Am.*2007;51:659-675.
17. Kramer N, Lohbauer U, Garcia-Godoy F, Frankenberger R. Light curing of resin based composites in the LED era. *Am J Dent.* 2008;21: 135-142.
18. De Oliveira, D. C. R. S., Rocha, M. G., Gatti, A., Correr, A. B., Ferracane, J. L., & Sinhoret, M. A. C. (2015). Effect of different photoinitiators and reducing agents on cure efficiency and color stability of resin-based composites using different LED wavelengths. *Journal of Dentistry, 43*(12), 1565–1572. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2015.08.015>
19. Salgado, V. E., Albuquerque, P. P. A. C., Cavalcante, L. M., Pfeifer, C. S., Moraes, R. R., & Schneider, L. F. J. (2014). Influence of photoinitiator system and nanofiller size on the optical properties and cure efficiency of model composites. *Dental Materials, 30*(10), e264–e271. PubMed PMID: 24985934 DOI: 10.1016/j.dental.2014.05.019
20. Schneider, L. F. J., Cavalcante, L. M., Pahl, S. A., Pfeifer, C. S., & Ferracane, J. L. (2012). Curing efficiency of dental resin composites formulated with camphorquinone or trimethylbenzoyl-diphenyl-phosphine oxide. *Dental Materials, 28*(4), 392–397. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2011.11.014>
21. Albuquerque, P. P. A. C., Moreira, A. D. L., Moraes, R. R., Cavalcante, L. M., & Schneider, L. F. J. (2013). Color stability, conversion, water sorption and solubility of dental composites formulated with different photoinitiator systems. *Journal of Dentistry, 41 Suppl 3*, e67-72. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2012.11.020>
22. Palin, W. M., Hadis, M. A., Leprince, J. G., Leloup, G., Boland, L., Fleming, G. J. P., ... Watts, D. C. (2014). Reduced polymerization stress of MAPO-containing resin composites with increased curing speed, degree of conversion and mechanical properties. *Dental Materials, 30*(5), 507–516. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2014.02.003>
23. Ikemura, K., & Endo, T. (2010). A review of the development of radical photopolymerization initiators used for designing light-curing dental adhesives and resin composites. *Dental Materials Journal, 29*(5), 481–501. <https://doi.org/10.4012/dmj.2009-137>

24. de Oliveira, D. C. R. S., Souza-Junior, E. J., Dobson, A., Correr, A. R. C., Brandt, W. C., & Sinhoreti, M. A. C. (2016). Evaluation of phenyl-propanedione on yellowing and chemical-mechanical properties of experimental dental resin-based materials. *Journal of Applied Oral Science*, 24(6), 555–560. <https://doi.org/10.1590/1678-775720160058>
25. Vaidyanathan, T. K., Vaidyanathan, J., Lizymol, P. P., Ariya, S., & Krishnan, K. V. (2017). Study of visible light activated polymerization in BisGMA-TEGDMA monomers with Type 1 and Type 2 photoinitiators using Raman spectroscopy. *Dental Materials*, 33(1), 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2016.09.002>
26. Albuquerque, P. P. A. C., Bertolo, M. L., Cavalcante, L. M. A., Pfeifer, C., & Schneider, L. F. S. (2015). Degree of conversion, depth of cure, and color stability of experimental dental composite formulated with camphorquinone and phenanthrenequinone photoinitiators. *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry: Official Publication of the American Academy of Esthetic Dentistry ... [et Al.]*, 27 Suppl 1, S49-57. <https://doi.org/10.1111/jerd.12131>
27. Randolph, L. D., Palin, W. M., Bebelman, S., Devaux, J., Gallez, B., Leloup, G., & Leprince, J. G. (2014). Ultra-fast light-curing resin composite with increased conversion and reduced monomer elution. *Dental Materials*, 30(5), 594–604. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2014.02.023>
28. Lima, A. F., Salvador, M. V. O., Dressano, D., Saraceni, C. H. C., Gonçalves, L. S., Hadis, M., & Palin, W. M. (2019). Increased rates of photopolymerisation by ternary type II photoinitiator systems in dental resins. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 98, 71–78.
29. de Oliveira, D. C. R. S., Rocha, M. G., Correa, I. C., Correr, A. B., Ferracane, J. L., & Sinhoreti, M. A. C. (2016). The effect of combining photoinitiator systems on the color and curing profile of resin-based composites. *Dental Materials*, 32(10), 1209–1217. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2016.06.010>

30. Bouzrati-Zerelli, M., Maier, M., Dietlin, C., Fabrice, M.-S., Fouassier, J. P., Klee, J. E., & Lalevée, J. (2016). A novel photoinitiating system producing germyl radicals for the polymerization of representative methacrylate resins: Camphorquinone/R3GeH/iodonium salt. *Dental Materials: Official Publication of the Academy of Dental Materials*, 32(10), 1226–1234. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2016.07.006>
31. Schneider, L. F. J., Consani, S., Sakaguchi, R. L., & Ferracane, J. L. (2009). Alternative photoinitiator system reduces the rate of stress development without compromising the final properties of the dental composite. *Dental Materials*, 25(5), 566–572. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2008.10.0074>:
32. Studer K, Koniger R. Initial photoyellowing of photocrosslinked coatings. *European Coatings Journal* 2001;1:26–37.
33. Salgado, V. E., Borba, M. M., Cavalcante, L. M., Moraes, R. R. de, & Schneider, L. F. (2015). Effect of photoinitiator combinations on hardness, depth of cure, and color of model resin composites. *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry: Official Publication of the American Academy of Esthetic Dentistry ... [et Al.]*, 27 Suppl 1, S41-8. <https://doi.org/10.1111/jerd.12146>
34. Meereis, C. T. W., Leal, F. B., Lima, G. S., De Carvalho, R. V., Piva, E., & Ogliari, F. A. (2014). BAPO as an alternative photoinitiator for the radical polymerization of dental resins. *Dental Materials*, 30(9), 945–953. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2014.05.020>
35. Manojlovic, D., Dramićanin, M. D., Milosevic, M., Zeković, I., Cvijović-Alagić, I., Mitrovic, N., & Miletic, V. (2016). Effects of a low-shrinkage methacrylate monomer and monoacylphosphine oxide photoinitiator on curing efficiency and mechanical properties of experimental resin-based composites. *Materials Science and Engineering C*, 58, 487–494. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.08.054>
36. Kim, T.-H., Garcia-Godoy, F., Ko, C.-C., Park, J.-K., Kim, H.-I., & Kwon, Y.-H. (2013). Effect of temperature on the mass and color stability of additional photoinitiatorcontaining

- composite resins. *Dental Materials Journal*, 32(4), 628–636.  
<https://doi.org/10.4012/dmj.2013-087>
37. Venter, S. A. de S., Martim, G. C., Santos, A. Dos, Detomini, T. R., Radovanovic, E., & Giroto, E. M. (2016). Effect of the photoinitiator system on the properties of a dental material based on a hybrid polymer. *Brazilian Dental Science*, 19(1), 96.
38. Fu, J., Liu, W., Liu, X., Tuladhar, S. L., Wan, Q., & Wang, H. (2014). Properties of a new dental photocurable resin based on the expanding monomer and three-component photoinitiator system. *Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*, 29(2), 384–390.
39. Rocha, M. G., De Oliveira, D. C. R. S., Sinhoreti, M. A. C., Roulet, J. F., & Correr, A. B. (2019). The combination of CQ-amine and TPO increases the polymerization shrinkage stress and does not improve the depth of cure of bulk-fill composites. *Operative Dentistry*, 44(5), 499–509. PubMed PMID: 30702413 DOI: 10.2341/18-234-L
40. Musanje, L., Ferracane, J. L., & Sakaguchi, R. L. (2009). Determination of the optimal photoinitiator concentration in dental composites based on essential material properties. *Dental Materials*, 25(8), 994–1000.  
<https://doi.org/10.1016/j.dental.2009.02.010>
41. Park, J., Ye, Q., Topp, E. M., Misra, A., Kieweg, S. L., & Spencer, P. (2009). Effect of photoinitiator system and water content on dynamic mechanical properties of a light-cured bisGMA/HEMA dental resin. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 9999A, NA-NA. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.32617>
42. Neumann MG, Miranda WG, JR., Schmitt CC, Rueggeberg FA e Correa IC. Molar extinction coefficients and the photon absorption efficiency of dental photoinitiators and light curing units. *Journal of Dentistry* 2005;33:525-532
43. Alvim HH, Alecio AC, Vasconcellos WA, Furlan M, de Oliveira JE, Saad JRC. Analysis of camphorquinone in composite resins as a function of shade - *Dental Materials*, 2007; 23:1245-9