



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE PIRACICABA

DIOGO BONAZZI DRESSANO

**INFLUÊNCIA DO DIFENILIODONIO NAS PROPRIEDADES
FÍSICO-QUÍMICAS DE CIMENTOS EXPERIMENTAIS COM
CONCENTRAÇÕES VARIÁVEIS DE CANFOROQUINONA**

PIRACICABA
2019

DIOGO BONAZZI DRESSANO

**INFLUÊNCIA DO DIFENILIODONIO NAS PROPRIEDADES
FÍSICO-QUÍMICAS DE CIMENTOS EXPERIMENTAIS COM
CONCENTRAÇÕES VARIÁVEIS DE CANFOROQUINONA**

Tese apresentada à Faculdade de Odontologia de Piracicaba da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Clínica Odontológica, na área de Dentística.

Orientadora: Profa. Dra. Giselle Maria Marchi Baron

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA PELO ALUNO DIOGO BONAZZI DRESSANO, E ORIENTADO PELA PROFA. DRA. GISELLE MARIA MARCHI BARON.

PIRACICABA
2019

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CAPES, 1507302/2015
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0583-5747>

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Faculdade de Odontologia de Piracicaba
Marilene Girello - CRB 8/6159

D817i Dressano, Diogo, 1986-
Influência do difeniliodônio nas propriedades físico-químicas de cimentos experimentais com concentrações variáveis de canforoquinona / Diogo Bonazzi Dressano. – Piracicaba, SP : [s.n.], 2019.

Orientador: Giselle Maria Marchi Baron.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Odontologia de Piracicaba.

1. Cimentos dentários. 2. Cinética. 3. Termodinâmica. 4. Propriedades físicas e químicas. I. Marchi, Giselle Maria, 1970-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Odontologia de Piracicaba. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Influence of diphenyliodonium on the physical-chemical properties of experimental cement with different concentrations of camphorquinone

Palavras-chave em inglês:

Dental cements

Kinetics

Thermodynamics

Physical and chemical properties

Área de concentração: Dentística

Titulação: Doutor em Clínica Odontológica

Banca examinadora:

Giselle Maria Marchi Baron [Orientador]

Vanessa Cavalli Gobbo

William Cunha Brandt

Anderson Catelan

Daniel Sundfeld Neto

Data de defesa: 15-02-2019

Programa de Pós-Graduação: Clínica Odontológica

Identificação e informações acadêmicas e profissionais do(a) aluno(a)

- **ORCID:** <https://orcid.org/0000-0003-0583-5747>

- **Currículo Lattes:** <http://lattes.cnpq.br/5590630446459792>



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Odontologia de Piracicaba



A Comissão Julgadora dos trabalhos de Defesa de Tese de Doutorado, em sessão pública realizada em 15 de Fevereiro de 2019, considerou o candidato DIOGO BONAZZI DRESSANO aprovado.

PROF^a. DR^a. GISELLE MARIA MARCHI BARON

PROF. DR. WILLIAM CUNHA BRANDT

PROF. DR. ANDERSON CATELAN

PROF. DR. DANIEL SUNDFELD NETO

PROF^a. DR^a. VANESSA CAVALLI GOBBO

A Ata da defesa, assinada pelos membros da Comissão Examinadora, consta no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

DEDICATÓRIA

A **Deus**, nosso pai maior, criador e criativo, que me deu a serenidade necessária para questionar realidades, aceitar as coisas que não posso modificar, coragem para as passíveis de mudança, e sabedoria para distinguir umas das outras.

Ao meu pai **José Valdir**, por tudo. Pela minha vida, amor, educação, disciplina e amizade. Todo trabalho, ensinamento e exemplo de homem, são essenciais para meu crescimento profissional e pessoal. Obrigado por ser meu professor e pela paciência. Obrigado por ser meu pai, e me dar o exemplo.

À minha mãe **Páscoa**, por tudo. Pela minha vida, amor, educação, disciplina e amizade. Seu papel de mãezona, sempre exaltando meu trabalho, é um incentivo essencial no meu crescimento humano, e na formação do meu caráter. Obrigado por todo o suporte na vida, e pela paciência no nosso cotidiano profissional. Tenho orgulho de ser seu filho.

Ao meu irmão **Danilo**, meu primeiro e melhor amigo. Parceiro profissional, que abraça os novos projetos, dando-me toda a segurança e suporte. Também um exemplo, mostrando-me a humildade, a ética e a excelência com que devemos seguir na nossa profissão, sem você não estaria aqui hoje. Obrigado por nossa amizade.

A minha noiva Bruna, por todo o amor e parceria. Minha conselheira e parceira, que me apoia e ajuda de corpo e alma em todos os meus projetos, sendo meu suporte em casa, nos cursos, nos momentos difíceis desse trabalho, enfim, na nossa vida. Muito obrigado pelo seu amor sincero. Te amo!

Amo vocês!

AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

A minha orientadora e amiga **Professora Doutora Giselle Maria Marchi Baron**. Exemplo de educadora, sempre compromissada em fazer de tudo pelos seus orientados e alunos, com ética e respeito. Sou eternamente grato por todas as oportunidades que a senhora me deu e dá, possibilitando fazer aquilo que mais gosto dentro da pós-graduação: Lecionar! Muito obrigado por confiar em mim, e me deixar confiante. Obrigado por me escolher como orientado, a senhora será sempre um espelho na minha carreira. Meu sincero agradecimento!

Ao meu amigo **Professor Doutor Adriano Fonseca de Lima**, meu orientador de mestrado, e que considero meu co-orientador de doutorado. Agradeço ao senhor toda a confiança e parceria. Me ajuda dando suporte e aconselhando nas minhas duvidas dentro da vida acadêmica. Obrigado pela imensa ajuda nesse trabalho, e pelas oportunidades profissionais. Sua ânsia na busca de novos desafios, unicamente pelo seu mérito, me orienta e me serve de incentivo.

Aos professores da área de dentística, em especial:

Prof. Dr. Luís Roberto M. Martins: Obrigado pela confiança no meu trabalho e parceria, a qual resultou no meu primeiro curso como coordenador. Sou eternamente grato ao senhor por meu crescimento profissional e pela ajuda.

Profa. Dra. Vanessa Cavalli Gobbo: Agradeço a senhora por todos os ensinamentos, pela confiança e pela oportunidade em fazer parte do corpo docente do curso de atualização junto a FOP.

Prof. Dr. Flávio H. Baggio Aguiar: Obrigado pelos ensinamentos, pela amizade e pela parceria nos cursos de extensão junto a FOP.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), na pessoa do Magnífico Reitor, **Prof. Dr. Marcelo Knobel**.

À direção da Faculdade de Odontologia de Piracicaba da Universidade Estadual de Campinas, na pessoa do Diretor **Prof. Dr. Francisco Haiter Neto** e do Diretor Associado **Prof. Dr. Flávio H. Baggio Aguiar**.

À **Profa. Dra. Karina Gonzales Silvério Ruiz**, coordenadora dos cursos de Pós-Graduação e ao **Prof. Dr. Valentim Adelino Ricardo Barão**, coordenador do Programa de Pós-Graduação em Clínica Odontológica;

Aos Professores **Mário Alexandre Coelho Sinhoreti, Flávio H. Baggio Aguiar e Américo Bortolazzo Correr** pela importante colaboração na qualificação deste trabalho.

Aos Professores da Área de Dentística, **Profa. Dra. Giselle Maria Marchi, Profa. Dra. Débora Alves Nunes Leite Lima, Prof. Dr. Flávio H. Baggio Aguiar, Prof. Dr. Luis Alexandre M. S. Paullilo, Prof. Dr. Luís Roberto M. Martins, Profa. Dra. Vanessa Cavalli Gobbo e Prof. Dr. Marcelo Giannini**, pelos conhecimentos transmitidos que contribuíram para meu crescimento profissional;

Aos familiares que sempre torceram por mim.

Aos colegas de mestrado e doutorado deste e de outros programas.

A todos os funcionários da limpeza que contribuíram por manter o ambiente de trabalho agradável e em ordem.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 1507302/2015. Agradeço a CAPES pela concessão da bolsa de doutorado, durante a vigência deste.

“Não espere, o momento perfeito nunca chegará. Comece de onde está e com as ferramentas que você tem nas mãos. Você encontrará ferramentas melhores pelo caminho”

Napoleon Hill

RESUMO

O objetivo neste trabalho foi avaliar as propriedades químicas e físicas de cimentos resinosos odontológicos experimentais, contendo o iniciador hexafluorofosfato de difeniliodônio (DFI) com diferentes concentrações de canforoquinona (CQ). Cimentos resinosos experimentais foram manipulados contendo uma base monomérica de BisGMA e TEGDMA na proporção de 1:1 em peso, juntamente com partículas de carga de Bário-alumínio-silicato. Os cimentos foram divididos em 10 grupos de acordo com a concentração dos sistemas iniciadores CQ/amina na razão 1:2 (0,125:0,25mol%; 0,25:0,5mol%; 0,5:1,0mol%; 0,75:1,5mol%; 1,0:2,0mol%) sendo 5 grupos com DFI (0,5mol%) e 5 grupos na sua ausência. Foram mensurados o grau de conversão (GC), cinética de polimerização (CP) e transmissão de luz (TL) (n=5), através de um espectrômetro de infra-vermelho transformado de Fourier; contração volumétrica (CV) e cinética de contração volumétrica (CCV), por meio de um transformador de deslocamento variável linear (n=5); e termocinética (TC) da polimerização (n=5). Para a fotoativação de todos os testes foi utilizado o aparelho A análise estatística realizada foi ANOVA dois fatores e teste de Tukey's ($\alpha=0,05$). A adição do sal DFI, assim como o aumento da concentração CQ/amina, influenciou em todas as propriedades avaliadas, sendo visto aumento nos valores de GC, CP, CV, CCV e TC. Para a TL a adição do DFI uniformizou a absorção de fótons para os grupos na sua presença. Pode-se concluir que o sal de DFI aumentou a reatividade do sistema, e consequentemente aumentou todos os valores das propriedades avaliadas, podendo compensar a redução dos demais componentes do sistema iniciador. Embora um aumento considerável da taxa de contração tenha sido observado nos cimentos contendo DFI, a contração final também foi influenciada pelas concentrações de CQ e amina.

Palavras-chave: Cimentos Dentários, Cinética, Termodinâmica, Propriedades Físicas e Químicas.

ABSTRACT

The aim of this work was to evaluate the chemical and physical properties of experimental dental resin cements containing diphenyliodonium hexafluorophosphate (DPI) with different concentrations of Canphorquinone (CQ). Experimental resin cements were formulated containing 1:1 by weight of bisphenol A diglycidildimethacrylate (Bis-GMA), triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA) with Barium-aluminum-silicate filler particles. The cements were divided into 10 groups according to the initiator systems concentration CQ/EDAB in ratio 1:2 (0.125:0.25mol%; 0.25:0.5mol%; 0.5:1.0mol%; 0.75:1.5mol%; 1.0:2.0mol%), being 5 groups with DPI (0.5 mol%) and 5 groups in its absence. Was evaluated the degree of conversion, kinetics of polymerization and light transmission (n=5) using a Fourier Transform near infrared spectroscopy; shrinkage strain and kinetics of shrinkage strain, by means of a Linear Variable Displacement Transformer (n=5); and thermokinetic polymerization (n=5). The statistical analysis performed was ANOVA two way and Tukey's test ($\alpha=0.05$). The addition of the DPI salt positively influenced the conversion values and the majority of properties evaluated, but an increase in the shrinkage strain and in the thermokinetic of DFI - containing cements was also observed. It can be concluded that the DFI salt increased the reactivity of the system and most of the evaluated properties, being able to compensate the reduction of the other initiator system components. Although a considerable increase in the rate of contraction was observed in the DFI-containing cements, the final shrinkage was also influenced by the concentrations of CQ and amine. The temperature variation in all groups was higher as the concentration of CQ / amine increased, as well as the presence of DFI.

Keywords: Dental Cements, Kinetics, Thermodynamics, Physical and Chemical Properties.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 REVISÃO DA LITERATURA	15
3 PROPOSIÇÃO	33
4 MATERIAL E MÉTODOS	34
5 RESULTADOS	40
6 DISCUSSÃO	51
7 CONCLUSÃO	57
REFERÊNCIAS	58
ANEXO 1 – Relatório de originalidade	64

1. INTRODUÇÃO

É notável os constantes avanços da Odontologia Restauradora na busca de materiais dentários capazes de devolver harmonia e função ao elemento dental. Esse progresso fez surgirem novas cerâmicas livres de metal capazes de mimetizarem-se com o remanescente dental e, ainda, devolver mais naturalmente suas características funcionais pela similaridade de suas propriedades com os substratos esmalte e dentina.

Porém, para o sucesso dessas restaurações é necessária a criação de um corpo único de forças, o qual deve ser capaz de absorver e dissipar tensões, em similaridade com o que acontece entre esmalte/dentina (Angeletaki et al., 2016; Carrilho et al., 2004; Lovell et al., 1999; Nunes et al., 2005), garantido a longevidade do tratamento. Esse sistema é formado por: cerâmica, sistema adesivo e cimento resinoso.

Cada um desses elementos tem papel fundamental na longevidade do tratamento. As cerâmicas, como já dito, protegem o elemento dental remanescente pelas suas boas propriedades mecânicas; os sistemas adesivos por sua vez, ligam-se química e/ou mecanicamente aos substratos dentais garantindo a união do dente com o material restaurador (Atall et al., 1994; Feitosa et al., 2012; Kalliyana Krishnan & Yamuna, 1998; Leprince, 2013); e, no caso dos tratamentos indiretos, o cimento resinoso é o elo que une o sistema adesivo com as próteses que serão cimentadas (Angeletaki et al., 2016). Todavia, esse corpo único de união pode enfrentar alguns reveses como a incidência de tensões não uniformes e ainda, variação da profundidade de polimerização, seja por uma cerâmica mais espessa ou pela dificuldade da incidência de luz em preparos mais profundos (Rueggberg et al., 1994; Knezevic et al., 2001).

Tais agravantes impedem a correta chegada de luz, interferindo diretamente no grau de conversão (GC) do sistema adesivo e/ou cimento resinoso. O GC é uma propriedade que

corresponde à conversão dos monômeros em polímeros, que se dá por meio da quebra de duplas ligações de carbono presentes nos monômeros pelos radicais livres liberados do sistema ativador/iniciador (Kalliyana Krishnan & Yamuna, 1998). Os agentes iniciadores são responsáveis não só pela conversão monomérica, mas também pelo tipo de cadeia polimérica formada (Brandt et. al, 2011) e, conseqüentemente, as propriedades físico-químicas do polímero.

Grau de conversão, resistência mecânica, sorção de água, são propriedades que dizem respeito ao sistema restaurador, composto por agente adesivo e compósito/cimento resinoso, e são extremamente importantes para a manutenção do sistema único de forças formado após a polimerização (Lovell et al., 1999; Carrilho et al., 2004; Nunes et al., 2005; Angeletaki et al., 2016). Dessa maneira, é evidente que todos os componentes pertencentes a esse sistema são cruciais para seu sucesso, tais como a base monomérica, quantidade e tipo de carga, e as características dos reagentes de seu sistema iniciador.

Muitos trabalhos mostram a eficiência do sistema iniciador ternário contendo o acelerador hexafluorofosfato de difeniliodônio (DFI), canforoquinona (CQ) e a amina dimetilaminoetil benzoato (EDAB), com aumento no GC e, conseqüentemente nas propriedades do polímero (Ogliari, et al., 2007; Van Landuyt KL et al., 2007; Guo et al., 2008; Gonçalves et al., 2013; Andrade KM et al., 2016; Dressano et al. 2016).

É sabido que em determinadas concentrações o DFI melhora as propriedades físico-químicas do polímero (Ogliari, et al., 2007, Gonçalves et al., 2013; Dressano et al. 2016) porém a variação da concentração de CQ/amina nesses sistemas ainda não foi avaliada. Esse é um dado interessante, já que uma menor quantidade de CQ poderia diminuir a probabilidade de ciclização primária, promovida por esse iniciador em ampla concentração, que diminui a resistência mecânica do polímero (Elliott et al., 2001). Além disso, a

diminuição do amarelamento do polímero formado, pela menor concentração de CQ/amina, é um fator essencial para restaurações em dentes clareados, assim como para a cimentação das cerâmicas ultra-finas capazes de transparecer a cor do agente cimentante.

2. REVISÃO DA LITERATURA

A variedade da odontologia é infinita e incessante, e seus avanços são constantes, haja vista as mudanças de paradigmas nas mais variadas especialidades. Dentro da odontologia restauradora os conceitos baseados exclusivamente em retenção, deram espaço àqueles baseados em adesão, em que os novos materiais sintetizados possuem propriedades químicas, físicas, e sobretudo, adesivas que são capazes de, após sua polimerização, formar uma estrutura única de forças apta a absorver e dissipar tensões mastigatórias, similar aos substratos esmalte e dentina, que garante longevidade do trabalho restaurador e proteção do remanescente dental (Lovell LG et al., 1999; Carrilho MR. et al., 2004; Nunes TG et al., 2005; Angeletaki F. et al., 2016)

As concepções restauradoras indiretas difundidas por Shillenburg em 1981, foram uma das pioneiras em abordar um meio de fixar as próteses no remanescente dental. Sua linha baseava-se exclusivamente no conceito da retenção, em que afirmava que a rigidez de um sistema depende unicamente da natureza intrínseca do material restaurador e, ainda, dizia que nenhum cimento possui propriedades de adesão suficientes para manter uma restauração no lugar, unicamente mediante à adesão.

Tais afirmações resumem exatamente a fase em que a odontologia restauradora encontrava-se naquela época, ou seja, a compreensão adesiva ainda não era precisamente entendida ou aplicada na prática clínica. Porém muito antes desses achados, Buonocore (1955) apresentou a técnica do condicionamento ácido em esmalte, a qual baseava-se na aplicação de ácido fosfórico a 85% durante 30 segundos nesse substrato e, após a secagem, ocorria o aumento da resistência de união da resina acrílica à superfície de esmalte. A explicação desse autor se dava ao aumento da área de superfície e de sua capacidade de

molhamento, em virtude da ação do condicionamento ácido, permitindo assim, contato íntimo da resina acrílica com o esmalte.

Infelizmente a utilização das resinas ainda não era uma vantagem, em decorrência da sua alta contração de polimerização. Esse fato foi contornado por Bowen, em 1963, enquanto estudava métodos para aumentar a união entre a fase orgânica e inorgânica de polímeros odontológicos. Conforme esse autor combinou partículas vítreas de sílica tratadas com vinilsilano, de tamanho variando em torno de 150 μm cujas superfícies, com um copolímero de Bis-GMA (metacrilato de glicidila ao bis-fenol A, catalisado por 0,5% de N,N-dimetil-p-toluidina), ele observou que o material resultante contendo 70% em peso de sílica vítrea tratada, garantiu uma redução na contração de polimerização e no coeficiente de expansão térmica, aumento da resistência à compressão e do módulo de elasticidade, além de uma baixa sorção de água e solubilidade, quando comparada à resina com sílica sem tratamento de superfície.

Tais funções do agente de união silano foram discutidas por Rosen, em 1978, o qual expôs a teoria da união química e do umedecimento da superfície. Nesse trabalho a ação química bifuncional do silano foi descrita pela reação do seu grupo organofuncional com as moléculas orgânicas da resina, assim como pela reação de seus grupos hidrolisados com o vidro ou a superfície da partícula inorgânica da resina, resultando em valores de união interfacial entre 50 a 100 Kcal/mol. A teoria do umedecimento define que o silano diminui a tensão superficial das superfícies inorgânicas, fato esse que favorece um melhor molhamento da resina, aumentando a resistência adesiva.

Os avanços das resinas odontológicas, com consequente aumento de sua resistência adesiva, acenderam novos estudos envolvendo conceitos adesivos. Fusayama et al., em 1979, foram os pioneiros em realizar o condicionamento ácido em ambos os substratos

esmalte e dentina. Nesse trabalho foram avaliadas as propriedades de adesão do Clearfil Bond System-f (Kuraray) comparando-as com as das resinas Adaptic Total System (Johnson & Johnson), Concise Enamel Bond (3M) e Palakav. Dentes humanos recém extraídos tiveram as superfícies de esmalte e dentina desgastadas e aplanadas para, em seguida, serem condicionadas com ácido fosfórico a 40% por 60 segundos, lavadas e secas. Logo após, em sua superfície foi posicionada uma matriz cilíndrica com 5 mm de diâmetro e 4 mm de altura, a qual foi preenchida com os materiais testados, e fixada uma alça no interior da resina, para posterior polimerização. As amostras tiveram tempo de armazenamento em água 37°C de uma semana, um mês ou três meses. Os autores concluíram que a resina Clearfil teve maior resistência de união com o esmalte, e o dado mais promissor foi o do condicionamento de ambos os substratos aumentar os valores de resistência de união em todas as amostras.

Os achados de Fusayama foram o ponto chave para Nakabayashi et al., 1982, que avaliando a eficiência da resina à base de 4-META na resistência de união, com diferentes condicionadores ácidos, constataram a ocorrência de infiltração nos substratos desse monômero, com conseqüente polimerização *in situ* dentro dos tecidos, fato esse que promoveu melhora na união com o substrato dentinário. Nesse sentido, lançaram mão da microscopia eletrônica de varredura, na qual foi possível observar a presença monomérica na rede de fibrilas colágenas expostas durante o condicionamento, e para esse híbrido de resina/fibrilas colágenas os autores deram o nome de camada híbrida. Esse novo achado, mudou o cenário da odontologia restauradora da época, a qual começou a basear-se nos conceitos adesivos, deixando de lado aqueles puramente retentivos.

Smith DC, em 1989, fez uma revisão a respeito dos agentes cimentantes da época, para isso, se baseou nos cimentos de fosfatos, fenolatos, policarboxilato, e polimetacrilato.

Nessa revisão, o autor relata que os cimentos resinosos de polimetacrilato, são baseados no monômero Bis-GMA, que garante uma superioridade frente aos outros cimentos no que se refere à sua solubilidade no ambiente bucal. Porém, tais cimentos mostram-se eficazes apenas para cimentação provisória, uma vez que dependem de muitos fatores, como sua composição química, capacidade molhamento, viscosidade, quantidade de carga e tratamento de superfície da restauração e do remanescente dental. Ainda, foi relatado que as inovações que permeiam os cimentos a base de metacrilato, seriam promissoras, haja visto a adesão química, com aumento da resistência de união, junto a dentina daquelas resinas baseadas em 4-META, e nas resinas compostas por monômeros uretano que apresentam melhora na sua solubilidade e resistência a compressão.

Peutzfeldt, em 1997, traz uma revisão de literatura sobre monômeros utilizados em resinas odontológicas, mostrando que esses materiais apresentavam três componentes básicos responsáveis pela propriedade do material: 1- Matriz resinosa baseada em monômeros, sistema fotoiniciador, inibidores e estabilizadores de reação; 2- Partículas de carga inorgânica como vidros, quartzo ou sílica coloidal; 3- Agentes de união, normalmente organo-silano, capaz de unir a fase orgânica e inorgânica da resina. O autor relatou que os trabalhos da época se concentravam no aprimoramento da carga inorgânica, sendo sua composição muito similar entre eles.

Como visto, o Bis-GMA é o principal monômero utilizado nas resinas odontológicas pelo seu elevado peso molecular e consequente aumento da viscosidade, fato esse que demanda um monômero diluente, normalmente o TEGDMA, capaz de incorporar mais carga e garantir melhor mobilidade das moléculas durante a reação, com aumento no seu GC. O aumento no GC permite maior formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, aumentando as propriedades físico-químicas do polímero e diminuindo os espaços por onde

a água possa penetrar e lixiviar o material. Esse fato é muito importante, já que muitos monômeros possuem natureza polar, com afinidade à água, principalmente os que contêm éter.

Groten & Probster (1997), avaliaram a resistência à fratura de coroas de cerâmica pura com diferentes agentes cimentantes. Foram confeccionadas cento e vinte coroas cerâmicas prensadas e cimentadas a troquês metálicos de seis maneiras distintas: 1) cimento de fosfato de zinco sem condicionamento da cerâmica e do preparo, 2) cimento de fosfato de zinco com condicionamento de ácido fluorídrico, silano e adesivo na cerâmica, e sem tratamento do preparo, 3) cimento de ionômero de vidro sem condicionamento da cerâmica e do preparo, 4) cimento de ionômero de vidro com condicionamento de ácido fluorídrico, silano e adesivo na cerâmica, e sem tratamento do preparo, 5) cimento resinoso com condicionamento de ácido fluorídrico, silano e adesivo na cerâmica, e sem tratamento do preparo e 6) cimento resinoso com condicionamento de ácido fluorídrico, silano e adesivo na cerâmica, e com o preparo tratado com Rocatec e silano. A carga foi aplicada na borda incisal das cerâmicas com velocidade constante de 0,5 mm/minuto, e angulação de 45 graus até sua fratura catastrófica. Os maiores valores de carga de fratura se deram para as amostras cimentadas com cimento resinoso e, principalmente, quando o Rocatec e o silano foram aplicados no preparo. A conclusão dada pelos autores foi a de que o módulo de elasticidade do cimento resinoso é mais eficiente em transmitir as tensões geradas pela aplicação da carga. Os achados desses autores sintetizam uma das principais vantagens do uso de cimentos resinosos na atualidade, isto é, o módulo de elasticidade desses agentes mais compatível com o substrato dental, proporcionam, quando polimerizados, a transmissão da carga mastigatória ao longo eixo do dente, similar ao que acontece entre esmalte e dentina.

Watts & Marouf (2000) avaliaram o efeito nos valores de CV aparente em discos de compósitos resinosos. O procedimento chamado de disco colado consistiu em um suporte de alumínio e uma mesa horizontal onde se fixou um Transformador de Deslocamento Variável Linear. Uma amostra de cada grupo foi colocada no centro de um anel de bronze e sobre e sob ele foi fixada uma lamínula de vidro, e polimerizado. O deslocamento da lamínula foi determinado através do coeficiente de calibração de deslocamento/tensão. Para cada material não houve diferença estatisticamente significativa entre os dados obtidos com amostras de 7 e 9 mm de diâmetro e espessuras de disco de 1 mm. Esses autores concluíram que tal método promove valores de tensão de contração volumétricos precisos, como aqueles obtidos por dilatométrica.

A fim de avaliar a dose de energia, isto é, a relação entre a irradiância e o tempo de aplicação, de 4 compósitos restauradores sobre seu GC, Halvorson e colaboradores (2002) confeccionaram películas entre 50 μm e 75 μm com auxílio de uma tira de poliéster e uma placa de KBr. Filtros foram utilizados para limitar o comprimento de onda emitido da fonte de luz entre 400nm e 500nm. Os dados da espectroscopia foram registrados com 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} . Observou-se diminuição gradual na conversão quando ocorreu diminuição do fornecimento de energia e, quando doses similares de energia eram propostas, os resultados de conversão também se mantinham semelhantes, comprovando a relação direta entre a irradiância com o tempo de exposição à fonte de luz.

Piowarczyk & Lauer, em 2003, estudaram a relação da armazenagem em água frente a resistência à flexão e compressão de 12 cimentos odontológico. Foram analisados dois cimentos de fosfato de zinco (Havard cement e Fleck's zinc cement), dois cimentos de ionômero de vidro (Fuji I e Ketac-Cem); três cimentos de ionômero de vidro modificado com resina (Fuji Plus, Fuji Cem e RelyX); quatro cimentos resinosos (RelyX ARC, Panavia F,

Variolink II e Compolute) e um cimento resinoso universal (RelyX Unicem). Todas as amostras foram confeccionadas seguindo as normas da ISO 4049, e armazenadas em água destilada a 37°C durante 24 horas e 150 dias. Uma carga constante foi aplicada com velocidade de 1mm/min até a fratura catastrófica do material. Como resultado foi mostrado que o cimento resinoso apresentou os melhores valores de resistência à flexão e compressão quando comparado aos outros cimentos, e concluíram que esta diferença se deve a degradação hidrolítica dos materiais estudados.

Watts (2005) em seu trabalho estudou a relação entre a formação das cadeias poliméricas durante a reação de polimerização, a cinética de polimerização e o comportamento mecânico na transmissão da tensão gerada pela contração de polimerização. Um fato muito importante evidenciado por esse autor é de que a mudança de fase durante a conversão de monômeros em polímeros é dependente da temperatura de transição vítrea pela alta mobilidade das moléculas, módulo de elasticidade e outras propriedades visco-elásticas. Esse autor ainda, por meio de equações matemáticas, conseguiu quantificar o número de fótons por segundo que atingiu o compósito, assim como a quantidade de canforoquinona por unidade de área. Com essa análise foi possível definir a relação direta entre a intensidade de luz absorvida, a concentração de iniciadores no compósito e, ainda, a íntima influência do GC com a contração volumétrica. Esses achados mostraram que apesar do aumento do GC promover, na maioria das vezes, melhores propriedades mecânicas do polímero, acarreta negativamente no aumento da contração volumétrica, devido ao comportamento inerente da formação de cadeias durante a reação, a qual tem comportamento não uniforme, com sítios não polimerizados de padrão visco-elástico, semelhante ao estágio inicial da polimerização. Como conclusão, o autor afirmou

que o módulo de elasticidade é essencial para a transferência da tensão e longevidade da restauração.

Em 2006, Ferracane publicou uma extensa revisão de literatura com publicações de abrangência de 30 anos, evidenciando os efeitos higroscópicos e hidrolíticos dos compósitos odontológicos. Nesse trabalho o autor afirmou que as características hidrófilas e hidrófobas dos polímeros são dependentes da sua composição. Os monômeros que comumente compõem os polímeros odontológicos são baseados em agentes com características hidrófilas com grupamentos hidroxila e éster. Esses materiais, como por exemplo o TEGDMA, devem ser colocados para garantir a mobilidade das cadeias durante a reação de polimerização e possibilitar melhor GC, aumentando assim a formação de ligações cruzadas, e estas por sua vez, garantem melhores propriedades físico-químicas, com diminuição dos espaços por onde a água possa penetrar e lixiviar o material. O autor ainda, considera que o tipo e a quantidade de carga inorgânica também exercem grandes influências sobre as propriedades hidrodinâmicas.

Outro estudo que vai de encontro aos achados de Ferracane (2006) é o de Hahnel e colaboradores (2010), os quais realizaram um trabalho *in vitro*, para estudar o efeito do armazenamento sobre a rugosidade de superfície, dureza Vickers e resistência à flexão de compósitos odontológicos. Para isso, confeccionaram cento e sessenta e cinco corpos-de-prova em forma de barra (2 x 2 x 25 mm), com cinco compósitos restauradores distintos. O armazenamento das amostras ocorreu em água destilada, saliva artificial ou etanol 96% durante 7, 90 ou 365 dias. Um dos grupos foi armazenado em água destilada, e submetido a 2 x 3000 ciclos térmicos com banhos de 5 minutos na temperatura de 5°C e 55°C. Foi realizado teste de rugosidade através do exame em três áreas superficiais aleatórias, resistência à flexão pelo teste de três pontos conforme ISO 4049, e sua dureza Vickers foi

realizada com uma carga de 500g durante 60 segundos. Esses autores observaram que o envelhecimento a longo prazo e o ciclo térmico influenciaram negativamente nas propriedades dos compósitos; porém, em médio prazo, a rugosidade de superfície foi a única a mostrar consequências negativas. Assim como observou Ferracane, a diferença no comportamento dos compósitos foi atribuída às suas composições distintas, as quais exercem influência nas propriedades físico-químicas do polímero, pela quantidade de ligações cruzadas formadas ao final da reação de polimerização.

Gonçalves e colaboradores (2010) estudaram a incorporação de diferentes concentrações dos monômeros TEGDMA à compósitos experimentais baseados em Bis-GMA ou UDMA. Realizaram testes de tensão de polimerização através de um extensômetro, grau de conversão e taxa máxima de polimerização com espectroscopia infravermelha próxima, módulo de elasticidade e relaxamento da tensão pelo teste de flexão de três pontos, e viscosidade por meio de um viscosímetro. Os compósitos continham Bis-GMA/TEGDMA ou UDMA/TEGDMA nas proporções de 20:80, 30:70, 40:60, 50:50, 60:40, 70:30 e 80:20 mols%. Foi observada relação direta entre a diminuição da tensão de polimerização, contração volumétrica, módulo de elasticidade e grau de conversão e com o aumento da viscosidade e a taxa máxima de polimerização quando ocorreu aumento dos monômeros base Bis-GMA ou UDMA. Os autores concluíram que o relaxamento da tensão tem relação com a contração volumétrica, grau de conversão e viscosidade, já o aumento do módulo de elasticidade é devido às altas concentrações de TEGDMA dos compósitos, o qual está relacionado com o aumento na densidade de ligações cruzadas gerada pela utilização desse monômero.

Sideridou & Karabela (2011) estudaram o processo de sorção e solubilidade de água, etanol, e etanol mais água a 50% (v / v) ou 75% (v / v) de resinas odontológicas experimentais confeccionadas com Bis-GMA, bisfenol A glicidil dimetacrilato etoxilado (Bis-

EMA), Uretano dimetacrilato (UDMA), TEGDMA ou decanodiol dimetacrilato (D₃MA). Discos de resina foram colocados em armazenamento para obter a curva de sorção em relação ao tempo. Os discos foram então removidos dos líquidos e sofreram processo de dessecação até alcançar uma massa constante, resultando numa curva de dessecação. Estas curvas experimentais auxiliam na determinação da quantidade de líquido sorvido e solubilizado. A maior absorção de líquidos se deu pelas resinas odontológicas a base de Bis-GMA imersas em etanol (13,3% em peso), seguida pelas resinas de UDMA imersas em etanol (12,0% em peso), resinas TEGDMA imersas em etano/água (10,10% em peso), resinas a base de D₃MA em etanol (7,34% em peso) e aquelas contendo Bis-EMA armazenadas em etanol (6,61% em peso). O coeficiente de difusão para todas as resinas foi maior na água que na solução etanol/água ou etanol. A resina Bis-GMA apresentou o maior coeficiente de difusão, seguida por resina Bis-EMA, resina UDMA, resina D₃MA e finalmente por resina TEGDMA. A conclusão chegada por esses autores diz que a quantidade de líquido sorvido e solubilizado, expressa pelo coeficiente de difusão, depende da estrutura da resina e do líquido.

Feitosa e colaboradores (2012) avaliaram os efeitos de quatro diferentes protocolos de fotopolimerização sobre a resistência de união (RU), resistência à microtração (RM), microdureza Knoop (MK) e densidade de ligação cruzada (DLC) da resina nanoparticulada Filtek Supreme XT (3M-ESPE). Foi realizado quatro métodos de fotopolimerização: irradiância padrão (IP), alta irradiância (AI), pulse delay (PD), e soft start (SS). Os espécimes foram submetidos a diferentes períodos de armazenamento (24 horas ou 6 meses), cortados em palitos e, posteriormente, submetidos ao teste de resistência de união. Para o teste de resistência à microtração e dureza, espécimes em forma de ampolheta foram confeccionados. Para a densidade de ligação cruzada, os espécimes em formato cilíndrico foram imersos em etanol absoluto durante 24 horas, antes de serem colocados em análise.

Os resultados mostrados desses autores foram a de que a RM e MK, o método de fotoativação PD e SS induziram resultados estatisticamente superiores ($p < 0,05$) tanto após 24 horas e 6 meses de armazenamento em água em comparação aos grupos IP e AI. No entanto, uma queda na RM e MK foi obtida após 6 meses em todos os grupos. A RU não foi afetada pelas diferentes técnicas de fotopolimerização e não houve diferenças estatísticas ($p > 0,05$) entre os períodos de 24 e 6 meses de armazenamento. A avaliação de DL mostrou uma queda estatística na MK após 24 h de armazenamento de etanol para PD e SS em comparação com aqueles obtidos no modo contínuo (IP e AI). Concluíram que o modo soft-start pode melhorar a RM e o MK dos compostos de resina nanoparticuladas sem comprometer a resistência de união no substrato dentinário. No entanto, ambos os protocolos de polimerização podem reduzir a densidade de ligações cruzadas da rede polimérica composta. E ainda, o método de alta irradiância pode ser adequado para restaurações estéticas diretas, facetas e *onlays*. Entretanto, o protocolo de SS parece mais apropriado para a foto-polimerização de restaurações de classe I e II com alto fator C.

Também em 2012 Hadis e colaboradores testaram a influência das dimensões das amostras nas propriedades de transmissão de luz e de contração volumétrica de resinas odontológicas. Foi utilizado espécimes cilíndricas de resinas experimentais fotopolimerizáveis (Bis-GMA/TEGDMA) com diferentes áreas: 4mm × 2mm; 4 mm x 1 mm; 8 mm x 2 mm; 8 mm x 1 mm; 12 mm x 1 mm; 12 mm x 0,5 mm). Dados de transmissão de luz e de contração volumétrica foram registrados durante em tempo real, e medições de dureza superficial superior e inferior foram realizadas após a cura. Como resultado, a transmissão de luz foi significativamente alterada pela razão da área dos espécimes. Ao comparar a transmissão de luz através de uma resina de controle negativo sem fotoiniciador, mostraram um aumento relativo na transmissão durante a cura, que foi causada pela contração do

espécime. A extensão da cura da superfície inferior (avaliada pelo aumento da dureza) foi afetada principalmente pela altura da cavidade e diminuiu para espécimes mais espessos. A tensão de encolhimento total aumentou e a tensão de encolhimento por unidade de massa diminuiu com o aumento da área. Os autores concluíram que a contração das amostras de menor área compromete mais a transmissão de luz, pois variações inesperadas da intensidade luminosa podem ocorrer, o que acaba afetando a profundidade de polimerização.

Em 2016, Al Sunbul e colaboradores analisaram os efeitos da composição de 18 resinas compostas odontológicas quanto as suas propriedades de tensão de contração (TC) de polimerização e cinética de tensão, contração volumétrica (CV) e o módulo de elasticidade. O método do disco colado foi usado para medir a contração volumétrica e o instrumento de Bioman foi usado para medir o estresse de contração. A cinética de tensão de contração a 23°C foi monitorada por 60 min. Como resultado os autores observaram que os valores de tensão de contração variaram de 1,83 (0,09)% para o Tetric Evoceram (TEC) para 4,68 (0,04)% para o Beautifil flow plus (BFP). A taxa de deformação do encolhimento variou de 0,11 (0,01% s⁻¹) para posterior Gaenial (GA-P) a 0,59 (0,07)% s⁻¹ para o BFP. Os valores de tensão de contração variaram de 3,94 (0,40) MPa para TET a 10,45 (0,41) MPa para BFP. O módulo elástico aparente variou de 153,56 (18,7) MPa para o fluxo Ever X posterior (EVX) para 277,34 (25,5) MPa para o fluxo Grandio SO heavy (GSO). Como conclusão foi afirmado que a natureza monomérica e da carga do sistema determina a quantidade e a taxa de contração de polimerização. As resinas Bulk-fill apresentaram os menores valores de contração volumétrica e tensão de polimerização, diferente das resinas fluidas com a maior variação nos resultados de TC e CV, com exceção da resina Grandio SO que apesar de fluida mostrou o maior modulo elástico dos materiais analisados.

Com o objetivo de avaliar o efeito da concentração de canforoquinona nas propriedades físico-mecânicas de compósitos resinosos fluidos Maciel e colaboradores (2018) confeccionaram compósitos baseados em BISGMA / TEGDMA com 70% de carga contendo concentrações diferentes de canforoquinona (CQ) (0,25%, 0,50%, 1%, 1,50% e 2% em peso). Foi mensurado o grau de conversão (GC) por espectrômetro de infra-vermelho próximo de Fourier - FTIR. A dureza superficial foi avaliada antes e após 24 h de armazenamento e taxa de amaciamento foi determinada. A profundidade de cura foi determinada pela avaliação da dureza Knoop em diferentes profundidades. A cor foi avaliada por espectrofotômetro, empregando o sistema CIE-Lab. A resistência à flexão e módulo de elasticidade foram determinados pelo teste de flexão de 3 pontos. A contração de polimerização foi determinada em Máquina Universal de Ensaio. Os resultados observados foram que o aumento na concentração de CQ causou um aumento significativo na força estrutural e luminosidade de compósitos, além disso, a dureza superficial não foi afetada pela concentração de CQ, e aqueles compósito contendo 0,25% em peso de CQ mostraram o menor módulo de elasticidade e tensão de contração quando comparado a outros. A profundidade de cura foi de 3 mm para o composto contendo 1% CQ e 2 mm para os outros compósitos testados. O grau de conversão foi inversamente correlacionado com a taxa de amaciamento e correlacionada com o módulo elástico e a tensão de contração. Em conclusão, a concentração de CQ afeta as características de polimerização e resistência mecânica dos compósitos. A concentração de CQ em Compósito fluidos para otimizar a polimerização e suas propriedades foi de 1%, o que permite adequado equilíbrio entre grau de conversão, profundidade de cura, propriedades mecânicas e características de cor destes materiais.

2.1 Sais de ônio

Os compósitos odontológicos baseados em resina possuem dois tipos de polimerização: química, iniciada pela ação de peróxidos, quando misturados um agente base e outro catalisador; e fotoiniciada, sendo necessária uma fonte de luz para que os agentes iniciadores produzam radicais livres, dando início à reação. Um melhor grau de conversão (GC), ou seja, uma maior quantidade de cadeias cruzadas poliméricas formadas ao final da reação, garante melhores propriedades físico-químicas para o polímero.

Para essa melhora, alguns métodos são propostos na literatura, entre eles a elaboração de novos iniciadores e/ou sistemas iniciadores, afim de aumentar o GC dos compósitos resinosos. Os sais de ônio são aceleradores de reação adicionados ao sistema iniciador desses compósitos que visam a melhora dessas propriedades. Esses sais foram sintetizados primeiramente por Crivello & Lam em 1977, e seus estudos revelaram melhora na reação para uma gama de monômeros polimerizados cationicamente (olefinas, ésteres cíclicos, sulfetos cíclicos, acetais cíclicos e lactonas). Possuem caráter bivalente, ou seja, iniciam a reação pelo meio catiônico, com a geração de ácido de Brønsted, como radicalar, pela produção de radical aril e a reciclagem de moléculas inativas de outros iniciadores utilizados em conjunto.

Timpe e colaboradores (1993) compararam sistemas iniciadores comerciais com sistemas iniciadores na presença de um sal de ônio em compostos monoméricos acrilatos baseados em Metil Metacrilato (MMA) + acetonitrilo (MeCN), e Bisfenol A Glicidil Ester diacrilato (EA) + hexanediol diacrilato (HDDA) fotoativados com luz ultravioleta. A cinética da polimerização foi monitorada por espectroscopia infravermelha em tempo real. Os autores observaram que a elaboração de um sistema ternário contendo sal de ônio com o sistema fotoiniciador comumente comercializado é mais efetiva para a geração de radicais livres

reativos na polimerização. Outro fato observado neste estudo foi a de que monômeros não polares são mais efetivos na reação com o sal de ônio.

Em outro estudo que comprova a eficiência reacional dos sais de ônio, Kim e Scranton (2004) avaliaram a absorbância, taxa de polimerização e a cinética de polimerização de um composto formado pelo monômero 2-hidroxietila (HEMA), e o sistema iniciador ternário azul de metileno (AM) + amina + o sal de ônio Difeniliodônio Clorado (DFIC). A comparação desse compósito com outro na ausência do DFIC mostrou, através da espectroscopia, que o DFIC aumentou em mais de 100% a taxa inicial de polimerização do composto, devido a sua eficiência na transferência de elétrons. Como conclusão observaram que o DFIC aumentou a cinética de polimerização pela reciclagem de moléculas inativas de AM, com a geração de um radical fenil ativo.

A eficiência dos sais de ônio em sistemas adesivos odontológicos também é comprovada na literatura. Ogliari e colaboradores (2007) avaliaram a influência do sal de ônio hexafluorofosfato de difeniliodônio (DFI) na cinética de polimerização de adesivos resinosos experimentais. Para isso utilizaram uma base monomérica composta por Bis-GMA, TEGDMA e HEMA, com as seguintes concentrações de iniciadores: 1mol% de canforoquinona (CQ); 1 mol% CQ + Hexafluorofosfato de Difeniliodônio (DFI) nas concentrações de 0,25; 0,5; 1,0; 2,0 e 4,0 mol%; 1 mol% de CQ + 0,25; 0,5; 1,0; 2,0 e 4,0 mol% de Etil 4- dimetilaminobenzoato (EDAB); e 1 mol% CQ + 2 mol % de EDAB + DFI nas mesmas concentrações anteriores. Os autores avaliaram a cinética de polimerização através do FTNIR em Tempo Real durante a fotoativação. Os resultados encontrados nesse estudo mostraram uma melhora na cinética de polimerização e grau de conversão quando o DFI foi adicionado ao sistema, sendo as concentrações de 2 e 4mol% de DFI aquelas que mostraram os maiores valores. A conclusão para esses achados foi a de que o DFI aumentou a

reatividade do sistema, e reativou moléculas inativas de CQ, além de aumenta a taxa de polimerização em tempos menores de fotoativação.

Fouassier, J. P. & Lalevée, J. (2012) em sua publicação, exibiram com detalhes o funcionamento dos sais de onio, desde a sua reação inicial até a formação de seus produtos e subprodutos. É dito que tais reagentes têm em sua unidade estrutural catiônica um átomo central carregado positivamente, e este está normalmente ligado a grupos aromáticos e um íon, geralmente um haleto organometálico, e um contra-íon. Dessa maneira, apresentam-se estáveis e, quando são expostos à fontes de luz UV, produzem radicais livres, radicais catiônicos e ácido de Brönsted. A transferência eletrônica ocorre entre o halogênio e sua metade catiônica, em processo altamente eficiente resultante da baixa energia de ligação entre o Carbono e Iodo (29-27Kcal/mol). O processo de decomposição envolve a clivagem da ligação Carbono-haleto, com a formação de um par catiônico singleto feniliodo/fenil, e/ou um cátion de fenil iodônio/radical fenil. Outro fato importante relatado por esses autores, é a união dos sais de ônio com cetonas iniciadoras, como é o caso da canforoquinona, os quais produzem radicais difeniliodínio que são clivados em um radical fenil.

Gonçalves e colaboradores (2013) avaliaram o efeito da adição do hexafluorofosfato de difenil-iodônio (DFI) como um terceiro componente no sistema fotoiniciador de radicais livres de cimentos resinosos experimentais, no que se refere a sua cinética de fotopolimerização e tensão, e propriedades físico químicas. Para isso, confeccionaram um cimento resinoso experimental modelo contendo a proporção em massa de 1: 1 de Bis-GMA e TEGDMA, com 60% de carga de vidro silanizadas. Canforquinona (1mol%) e 2-(dimetilamino) etil metacrilato (2mol%) foram os iniciadores adicionados à mistura monomérica. Seis misturas foram obtidas por incorporação de 0 (controle), 0,25, 0,5, 1, 2, ou 4mol% de DFI. Foi realizada a cinética de polimerização (usando espectroscopia de

infravermelho próximo com transformada de Fourier), resistência à flexão e módulo de elasticidade pelo método de três pontos, absorção de água e solubilidade, e estresse de polimerização. Os autores encontraram como resultado que os materiais modificados com DFI tiveram início da auto-desaceleração mais cedo e com maior conversão em comparação com o cimento controle. A adição de DFI também levou a uma polimerização em estágio inicial mais ativa. Porém, ocorreu um aumento significativo da tensão de polimerização para os cimentos contendo 1mol% de DPI em comparação com o cimento controle. A conclusão chegada foi a de que o efeito do DFI na reatividade da fotopolimerização do cimento é dependente da sua concentração, e o uso de DPI pode resultar em melhor eficiência de polimerização de cimentos resinosos, com melhora nas suas propriedades físico-químicas, sem aumento drástico a contração de polimerização do material.

Outro estudo que mostra a eficiência do sal DFI em cimentos odontológicos, foi publicado em 2016, com o trabalho de Andrade e colaboradores, em que esses autores avaliaram a influência do DFI combinado com duas aminas diferentes [4- (dimetilamino) benzoato de etila (EDAB) e metacrilato de 2- (dimetilamino) etila (DMAEMA)] nas propriedades dos cimentos resinosos experimentais. Foi obtida uma base monomérica contendo uma razão de massa de 1: 1 de Bis-GMA) e TEGDMA, e adicionados a dicetona canforoquinona na proporção de 1 mol% e 0,1 mol% de hidroxil butil tolueno, com 60% em peso de carga de vidro silanizada. Para essa base concentrações de co-iniciadores variaram em 0, 0,5 ou 1mol% para DFI e em 1 ou 2mol% para aminas (DMAEMA ou EDAB). A combinação de cada amina e concentração de DFI resultou em 12 formulações, as quais tiveram as seguintes propriedades analisadas: grau de conversão (GC), sorção de água (SA) e solubilidade (SL), resistência à flexão (RF) e módulo de elasticidade (ME). Esse estudo mostrou que o EDAB promoveu um maior GC do que o DMAEMA, no entanto, o DFI

promoveu aumentou no GC para todos os materiais com DMAEMA. As propriedades físicas das formulações de resina contendo EDAB foram significativamente melhores que as dos grupos com DMAEMA; entretanto, o DFI influenciou positivamente nas propriedades químicas e físicas do cimento resinoso experimental contendo DMAEMA, especialmente com maiores concentrações de amina. Conclui-se que o EDAB se mostrou mais reativo que o DMAEMA, sendo menos influenciado pelo DFI, e as resinas contendo uma relação CQ/amina 1:2 apresentaram melhores propriedades do que aquelas com 1: 1.

Em estudo de 2016 envolvendo o sal de ônio DFI, Dressano e colaboradores (2016), avaliaram as consequências desse sal nas propriedades físico-químicas de adesivos experimentais com diferentes iniciadores (canforoquinona, fenilpropanodiona e DFI), baseados nos monômeros Bis-GMA, TEGDMA, GDMA, HEMA. A essa base adicionou-se a amina EDAB e o solvente etanol. Os adesivos foram divididos em 24 grupos teste de acordo com os sistemas iniciadores incorporados (CQ-0,5 ou 1% molar; PPD-0,5 ou 1% molar; CQ + PPD-0,5 ou 1% molar) assim como a presença de DFI (0, 0,5 ou 1% molar). Esses autores analisaram o grau de conversão por espectroscopia de infra-vermelho próximo a transformada de Fourier, resistência à flexão e módulo por flexão de três pontos, resistência coesiva e sorção de água e solubilidade. Ao final do trabalho foi observado que o DFI aumentou o grau de conversão de todos os materiais testados. A canforoquinona promoveu maior grau de conversão do que as resinas contendo apenas PPD ou CQ + PPD, porém não necessariamente com melhores valores nas suas propriedades mecânicas. Geralmente, as resinas contendo PPD + CQ com DFI apresentaram maior resistência à flexão e módulo, resistência coesiva, bem como menor sorção e solubilidade da água.

3. PROPOSIÇÃO

Avaliar a influência da redução da concentração do sistema iniciador CQ/amina em cimentos resinosos experimentais contendo ou DFI na concentração de 0,5mol%, em relação as seguintes propriedades físico-químicas: grau de conversão, cinética de polimerização e transmissão de luz, contração volumétrica e cinética de contração volumétrica, e termocinética.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Delineamento experimental

Unidades experimentais: Corpos de prova de cimentos experimentais contendo Bis-GMA e TEGDMA como base monomérica na proporção de 1:1, com adição de carga de bário alumínio silicato na razão de 60% em peso.

Fatores de estudo: Canforoquinona/EDAB em 5 níveis (0,125:0,25; 0,25:0,5; 0,5:1,0; 0,75:1,5; 1,0:2,0mol%), e sal de ônio (DFI) em 2 níveis (0 e 0,5mol%).

Variáveis de resposta: grau de conversão (%), cinética de polimerização (%/s), transmissão de luz (mw/cm²), contração volumétrica (%), cinética de contração volumétrica (%/s) e termocinética de polimerização (°C /s).

4.2 Formulação dos cimentos

Uma base monomérica contendo bisfenol A glicidil dimetacrilato (BisGMA) e trietilenoglicol dimetacrilato (TEGDMA) em razão de 1:1 em peso (Esstech Inc., Essington, Pensilvânia, EUA) foi manipulada. Partículas silanizadas de vidro de bário-alumínio-silicato, com diâmetro médio de 0,7 µm foram adicionados como carga à mistura (Esstech Inc., Essington, Pensilvânia, EUA) em uma razão de 60% em peso. A partir dessa resina base, dez grupos foram gerados com base na distribuição dos componentes do sistema fotoiniciador canforoquinona (CQ), dimetilamietil benzoato (EDAB), e com a adição ou não do sal de hexafluorofosfato de difeniliodonio (DFI) (Sigma–Aldrich Inc., St. Louis, MO, EUA), como descrito no quadro 1.

A manipulação dos cimentos foi realizada em ambiente com umidade controlada e com luz fluorescente amarela para evitar a ativação precoce do sistema iniciador. A mensuração da quantidade de todos os componentes foi realizada em balança analítica digital de precisão (Shimadzu AUW220D, Kyoto, Japão) com precisão de 0,0001g. A homogeneização dos cimentos, com exceção da carga, foi realizada utilizando um misturador magnético (Modelo M089 Piracicaba, SP, Brasil). Para a homogeneização da carga de bário-alumínio-silicato a mistura, foi utilizado o equipamento Speedmixer DAC 150.1 FVZ-K (FlackTek Inc., Landrum, SC, EUA), para assim incorporar, em alta rotação, as partículas de carga sem a formação de bolhas. O frasco contendo os reagentes já homogeneizados foi então armazenado em ambiente livre de luz sob refrigeração de 4°C.

Os cimentos foram removidos da geladeira uma hora antes da confecção dos espécimes, e novamente misturados em misturador magnético, para que os mesmos estivessem à temperatura ambiente e com seus reagentes corretamente misturados no momento da preparação dos corpos-de-prova.

Em todas as análises a fotoativação foi realizada com um diodo emissor de luz (LED) de terceira geração (Bluephase G2, Ivoclar-Vivadent, Schaan, Liechtenstein) com irradiância de 1200 mW/cm^2 . Para os testes de TL, CV e TC o tempo de ativação foi de 30 segundos (dose de energia = 36 J/cm^2), já para as avaliações de GC, CP e CCV os tempos de ativação foram de 20, 30 e 120s. O espectro de comprimento de onda registrado variou entre 380–420 nm com pico em 400nm e 420–500nm com pico em 460 nm.

Quadro 1. Grupos experimentais estabelecidos de acordo com o sistema iniciador.

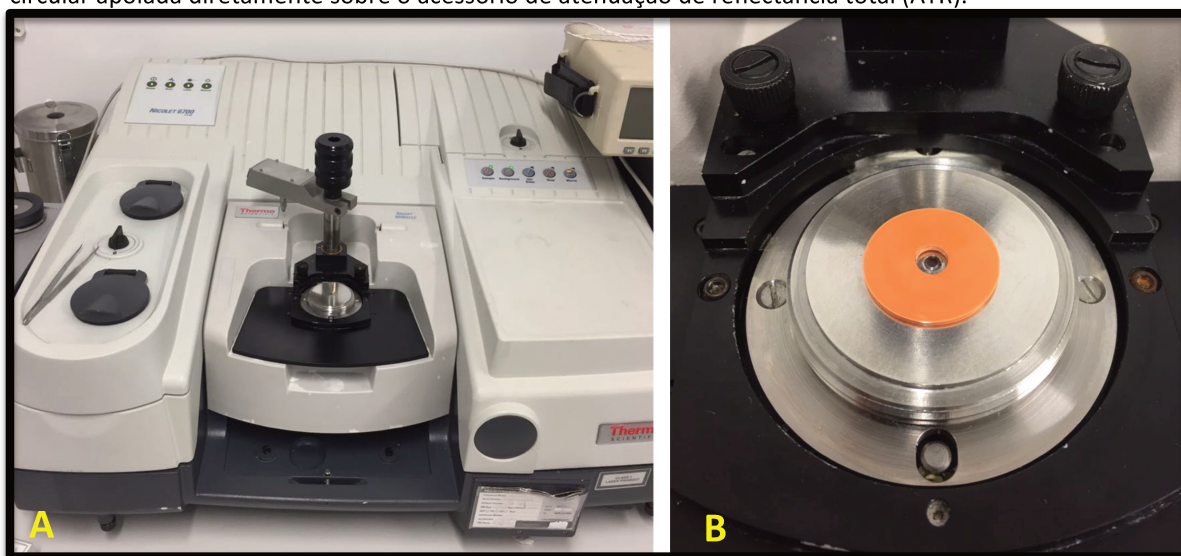
Grupos experimentais	CQ	EDAB	DFI
G1	0,125 mol%	0,25 mol%	-----
G2	0,25 mol%	0,5 mol%	-----
G3	0,5 mol%	1,0 mol%	-----
G4	0,75 mol%	1,5 mol%	-----
G5	1,0 mol%	2,0 mol%	-----
G6	0,125 mol%	0,25 mol%	0,5mol%
G7	0,25 mol%	0,5 mol%	0,5mol%
G8	0,5 mol%	1,0 mol%	0,5mol%
G9	0,75 mol%	1,5 mol%	0,5mol%
G10	1,0 mol%	2,0 mol%	0,5mol%

4.3 Grau de conversão e Cinética de polimerização

O grau de conversão e cinética de polimerização ($n=5$) foram analisados por meio do espectrômetro infra-vermelho transformado de Fourier (FTIR) com um acessório de atenuação de refletância total (ATR) (Nicolet 6700, Thermo Fisher, Madison, USA) (Figura 1A). Os cimentos experimentais não polimerizados foram colocados diretamente sobre o cristal de diamante ATR em uma matriz cilíndrica confeccionada com silicone de adição (1

mm de altura x 8 mm de diâmetro interno), preenchidas em incremento único (Figura 1B). Os espécimes foram cobertos com uma lamínula de vidro para microscopia flexível com 0,1 mm de espessura (Tipo 0, Chance-Propper Ltd, Warley, Reino Unido) e polimerizados nos tempos de 20s, 30s e 120s, com o aparelho LED Bluephase G2 (Ivoclar-Vivadent, Schaan, Liechtenstein). Após feita a análise das duplas ligações iniciais, as amostras foram polimerizadas para em seguida serem realizadas as avaliações das duplas ligações finais. O cálculo foi feito através da avaliação do pico de 6164 cm^{-1} correspondente à absorbância do grupo vinil-CH₂ (Leprince et al., 2011).

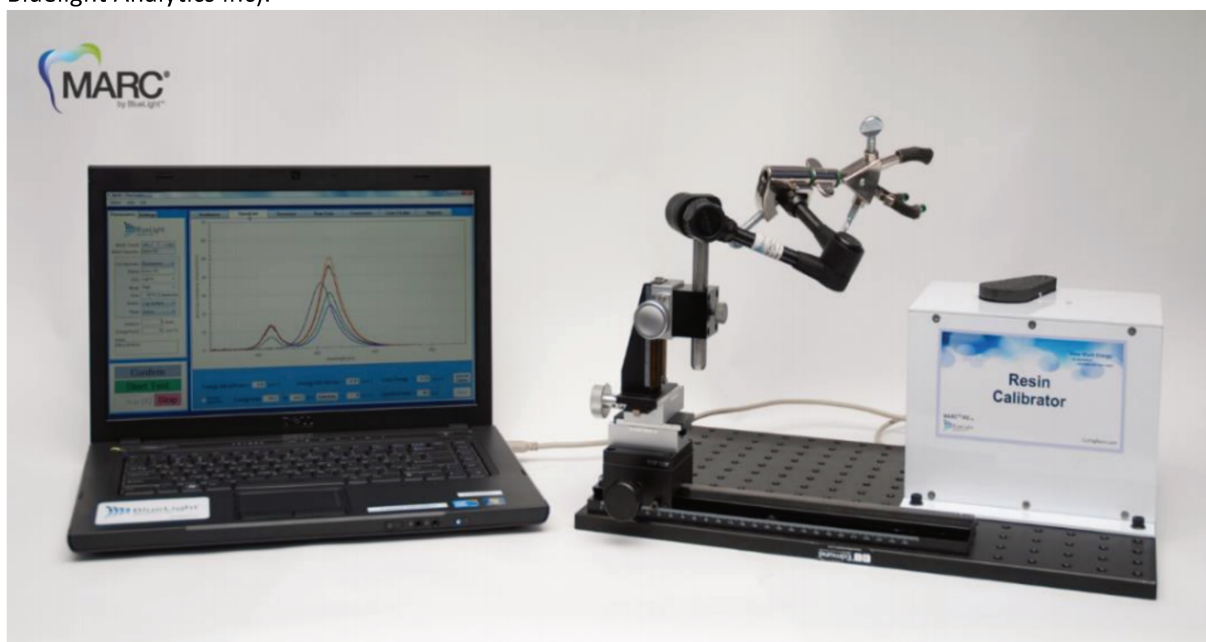
Figura 1. A) Aparelho Espectrômetro infra-vermelho transformado de Fourier (FTIR) Nicolet 6700. **B)** Matriz circular apoiada diretamente sobre o acessório de atenuação de reflectância total (ATR).



4.4 Transmissão de luz

Uma matriz cilíndrica confeccionada com silicone de adição (1 mm de altura x 8 mm de diâmetro interno) foi colocada sobre o leitor de um espectrômetro NIST-referenciado USB4000 (sistema MARC [Managing Accurate Resin Curing] System; Bluelight Analytics Inc). A matriz foi preenchida com os cimentos e sua superfície foi coberta com uma tira de poliéster (n=5). A fonte de luz foi fixada em um dispositivo para evitar movimentações, e posicionada sobre as amostras, em contato com as tiras de poliéster (figura 2). Cada espécime foi irradiado durante 30 segundos, e a transmissão de luz foi mensurada em tempo real usando o software Spectrasuite (Ocean Optics, Duiven, Holanda), varrendo a média de 400nm a 550nm com um tempo de integração de 0,1 s.

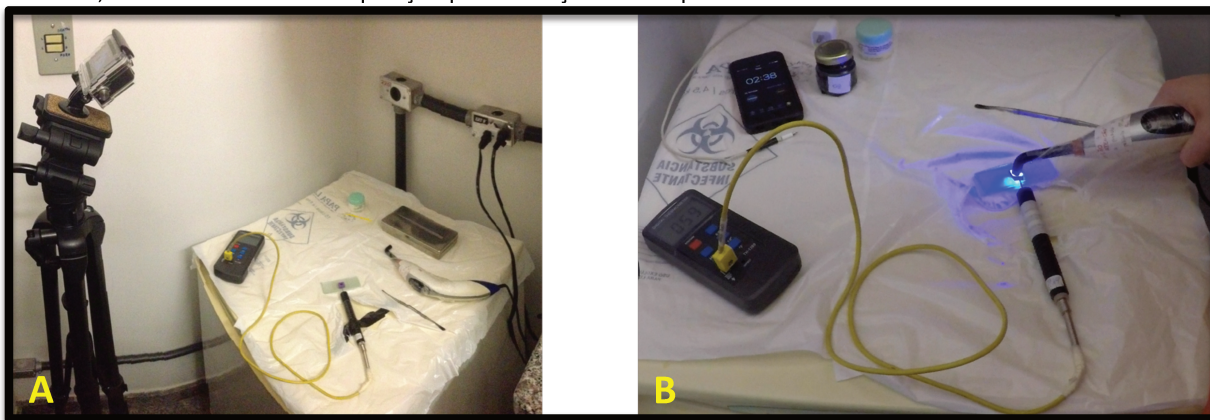
Figura 2. Espectrômetro USB4000 - NIST (sistema MARC [Managing Accurate Resin Curing] System; Bluelight Analytics Inc).



4.5 Termocinética da polimerização

A variação de temperatura durante a polimerização foi mensurada em ambiente com temperatura controlada, através de um termopar tipo-K conectado a um termômetro digital (Iopetherm 46, IOPE, São Paulo), com precisão de $0,1^{\circ}\text{C}$. Uma filmadora foi posicionada para gravar a variação de temperatura de cada espécime, em tempo real (Figura 3A). A ponta do termopar foi introduzida, lateralmente, em uma matriz cilíndrica de silicone ($5,0 \times 5,0 \text{ mm}$), ficando aproximadamente no centro do cilindro. Após o preenchimento da matriz ($n=5$) foi realizada a primeira fotoativação do cimento por 30s (Figura 3B). Esperou-se o tempo de 180s para a estabilização da temperatura, e uma segunda fotoativação de 30s foi realizada, afim de estabelecer fielmente a temperatura de polimerização, descartando assim o calor emitido pela fonte de luz. Após outros 180s, a termocinética foi mensurada, correspondendo a taxa mais alta da variação térmica entre as fotoativações. Esse protocolo foi seguido para todos os 10 grupos experimentais.

Figura 3. **A)** Câmera de vídeo posicionada para gravação segundo a segundo da termocinética de polimerização. **B)** Polimerização sendo realizada com o aparelho termopar Tipo-K ligado diretamente a amostra, com o cronômetro em posição para medição do tempo.



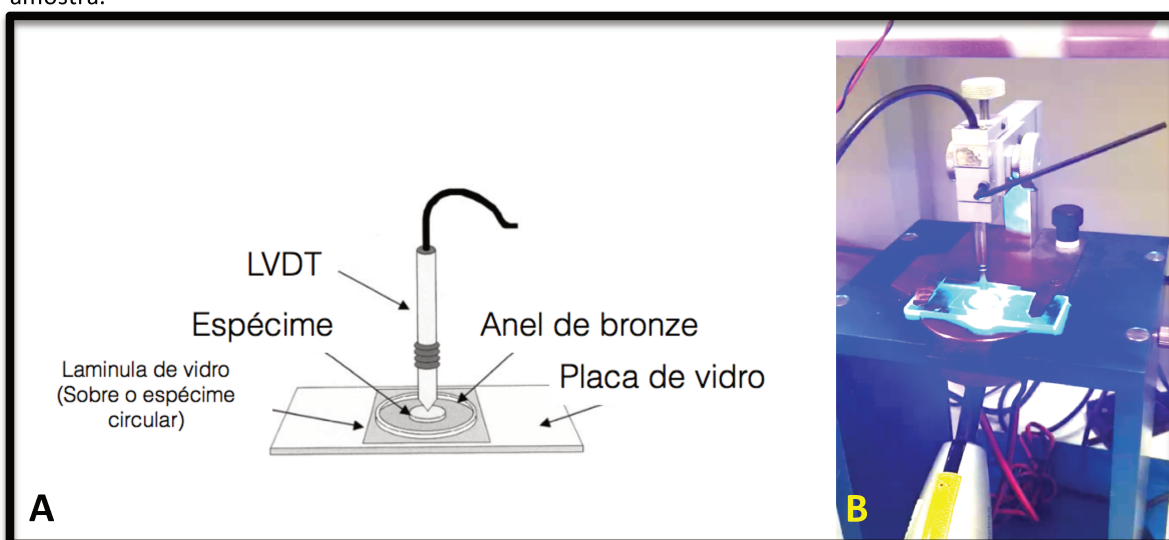
4.6 Contração volumétrica (Deformação de polimerização)

A contração volumétrica de todos os grupos foi medida pelo método do disco colado desenvolvido por Watts e Cash (Watts DC & Cash AJ., 1991). O dispositivo consistiu de um suporte de alumínio e uma mesa horizontal onde se fixou um transformador de deslocamento variável linear (LVDT, GT 2000, RDP Electronics Ltd, Wolverhampton, Reino Unido) (Figura 4B).

Uma amostra de cada grupo experimental ($n=5$) foi colocada no centro de um anel de bronze com 1 mm de espessura e 16 mm de diâmetro interno, o qual estava fixado a uma placa de vidro de 74 mm x 25 mm x 3 mm. Uma lamínula de vidro para microscopia flexível com 0,1 mm de espessura (Tipo 0, Chance-Propper Ltd, Warley, Reino Unido) foi colocada abaixo da amostra e sobre a extremidade superior do anel de bronze, pressionada para garantir seu contato com a superfície superior do anel de bronze e da amostra uniformemente. Cada espécime foi confeccionado com dimensões de 1 mm de espessura de 8 mm de diâmetro. O LVDT, com sensibilidade de menor que 0,1 mm, foi posicionado suavemente e verticalmente no centro da lamínula. O LVDT foi usado sem mola, confiando no próprio peso da sonda (9g) para manter contato com a lamínula (Figura 4A). A lamínula foi desviada à medida que a amostra encolheu durante a polimerização. A deflexão do espécime no centro da lamínula foi monitorada em unidades de tensão pelo LVDT que estava conectado a uma unidade de condicionamento de sinal (Tipo E307-3, RDP Electronics, Wolverhampton, Reino Unido), e registrada em um computador pelo software Picológ (Versão 5.03.2, Pico Technology Ltd, St Neots, Cambridgeshire, Reino Unido). Com o auxílio do

software Fig.P (The Scientific Fig. Processor, Versão 2.98, Fig.P Software Corporation, Durham, NC, EUA), o deslocamento da laminula (isto é, a quantidade de contração linear: $\Delta L = L_0 - L$, onde L_0 é a espessura original da amostra e L a espessura final) foi determinado através do coeficiente de calibração de deslocamento / tensão ($3,4 \times 10^{-6}$ mm / mV). Esse deslocamento (ΔL) foi dividido por 1 mm (L_0), e multiplicado por 100 para obter uma porcentagem de contração-deformação em função do tempo. Toda a medição foi realizada em ambiente com temperatura controlada em 23°C.

Figura 4. A) Esquema de mensuração da contração volumétrica pelo método do disco colado (adaptado de Kim SH & Watts DC., 2004). **B)** Transformador de Deslocamento Variável Linear (LVDT) GT 2000 fixado sobre a amostra.



4.7 Análise estatística

Após a confirmação da homocedasticidade dos dados obtidos, os resultados foram avaliados pela análise de variância a dois critérios (“ausência ou presença de DPI” e “concentração de CQ/amina”). Para comparação entre os grupos em todas as avaliações, foi realizado o Teste de Tukey com nível de significância de 5%, com correlação de Pearson.

5. Resultados

5.1 Grau de conversão

Todos os grupos apresentaram interação significativa ($p < 0,0001$) entre os fatores (“DFI e “concentração de CQ/Amina”). Os grupos contendo DFI apresentaram os maiores valores comparados as mesmas concentrações de CQ/Amina sem o sal em 20 segundos de ativação, com exceção daqueles contendo 0,5, 0,75mol% de CQ, que foram estatisticamente semelhantes àqueles contendo DFI (figuras 5 e 6). Dentre grupos sem DFI, aqueles contendo 0,5mol%, 0,75mol% e 1mol% de CQ apresentaram os maiores valores, sendo que a concentração de 0,125mol% alcançou os menores (figura 5). Os grupos com DFI apresentaram aumento no grau conversão proporcional à quantidade de CQ, com o maior valor para o grupo contendo 1mol% e o menor para 0,125mol%, os demais grupos apresentaram valores intermediários (figura 6).

Para o grau de conversão, a interação entre os fatores foi significativa em todos os tempos avaliados (20s, 30s e 120s) (Tabelas 1, 2 e 3).

Tabela 1. Grau de conversão dos cimentos experimentais (%) de acordo com seu sistema iniciador, no tempo de 20 segundos de fotoativação.

Grau de conversão 20s (%)		
CQ [] (mol%)	Ausência de DFI	DFI 0,5mol%
0,125	44,33 (0,84) Bc	61,15 (0,23) Ad
0,25	58,48 (0,32) Bb	65,46 (0,33) Ac
0,5	66,64 (0,73) Aa	67,28 (0,53) Ab
0,75	68,11 (0,3) Aa	68,31 (0,35) Ab
1,0	67,42 (0,99) Ba	70,73 (0,52) Aa

Letras diferentes indicam diferenças estatísticas. As letras maiúsculas comparam a presença de DFI e as letras minúsculas comparam diferentes quantidades de CQ. ANOVA dois fatores e teste de Tukey ($\alpha = 0,05$).

Tabela 2. Grau de conversão dos cimentos experimentais (%) de acordo com seu sistema iniciador, no tempo de 30 segundos de fotoativação.

Grau de conversão 30s (%)		
CQ [] (mol%)	Ausência de DFI	DFI 0,5mol%
0,125	55,59 (0,67) Bb	65,54 (0,4) Ad
0,25	64,73 (0,29) Bb	68,6 (0,73) Ac
0,5	69,69 (0,67) Aa	69,32 (0,5) Abc
0,75	71,14 (0,39) Aa	70,21 (0,38) Ab
1,0	70,35 (1,13) Ba	72,72 (0,32) Aa

Letras diferentes indicam diferenças estatísticas. As letras maiúsculas comparam a presença de DFI e as letras minúsculas comparam diferentes quantidades de CQ. ANOVA dois fatores e teste de Tukey ($\alpha = 0,05$).

Tabela 3. Grau de conversão dos cimentos experimentais (%) de acordo com seu sistema iniciador, no tempo de 120 segundos de fotoativação.

CQ [] (mol%)	Grau de conversão 120s (%)	
	Ausência de DFI	DFI 0,5mol%
0,125	62,87 (0,55) Bc	68,65 (0,29) Ad
0,25	68,73 (0,44) Bb	71,12 (0,59) Ac
0,5	72,59 (0,25) Aa	72,1 (0,5) Abc
0,75	73,89 (0,34) Aa	72,3 (0,27) Ab
1,0	73,14 (1,04) Ba	74,79 (0,42) Aa

Letras diferentes indicam diferenças estatísticas. As letras maiúsculas comparam a presença de DPI e as letras minúsculas comparam diferentes quantidades de CQ. ANOVA dois fatores e teste de Tukey ($\alpha = 0,05$).

Figura 5. Gráfico representativo do grau de conversão dos cimentos experimentais ausentes de DFI, em relação ao tempo de exposição de luz.

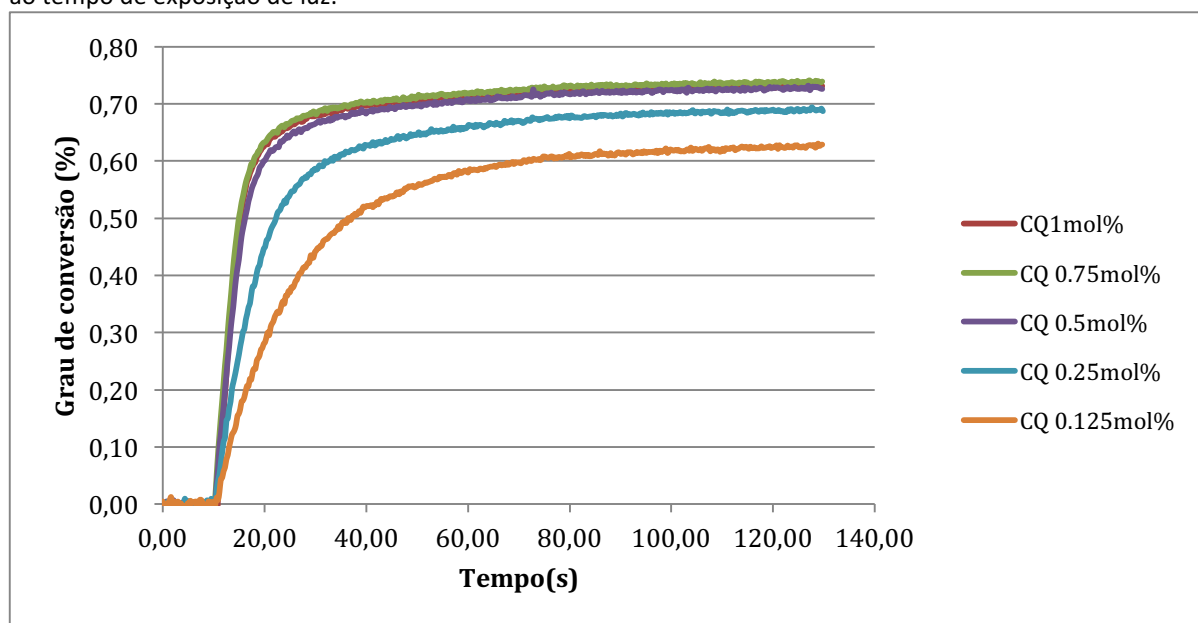
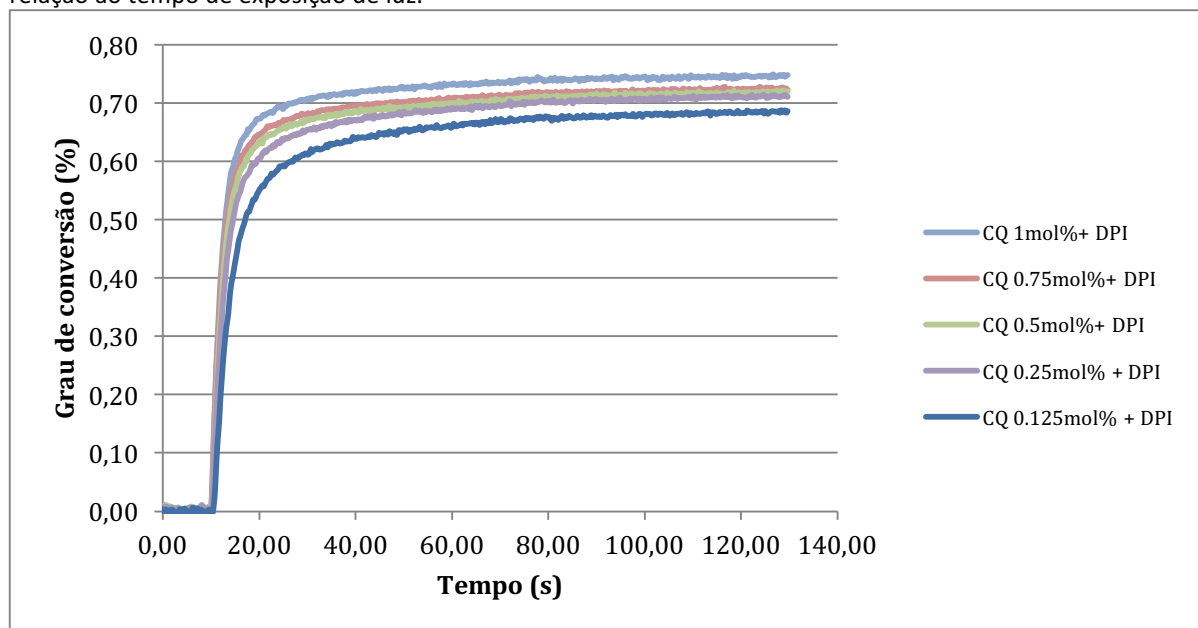


Figura 6. Gráfico representativo do grau de conversão dos cimentos experimentais na presença de DFI, em relação ao tempo de exposição de luz.



5.2 Transmissão de luz

Para os cimentos na ausência de DFI observou-se uma diminuição da transmissão de luz, nos segundos iniciais, a medida que se aumentava a concentração de CQ (figura 7). Essa característica também foi observada para aqueles cimentos contendo DFI, os quais tiveram sua transmissão de luz inversamente proporcional à medida que se aumentava a concentração desse sal (Figura 8). Conforme se teve uma menor transmissão de luz, maior foi a opacidade dos cimentos experimentais.

Figura 7. Gráfico representativo da transmissão de luz dos cimentos experimentais sem DFI.

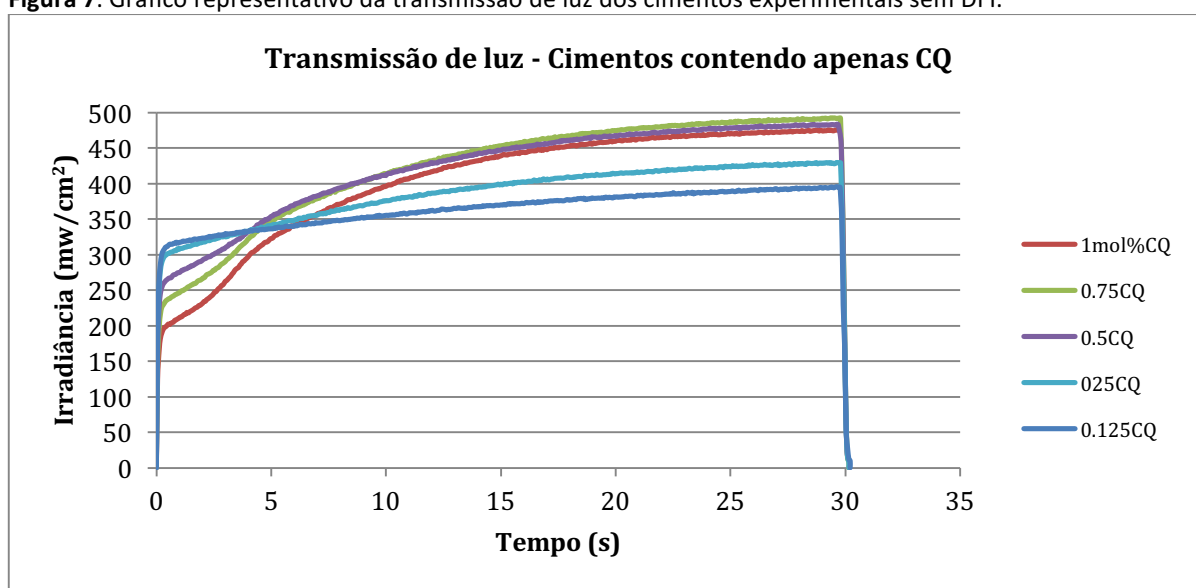
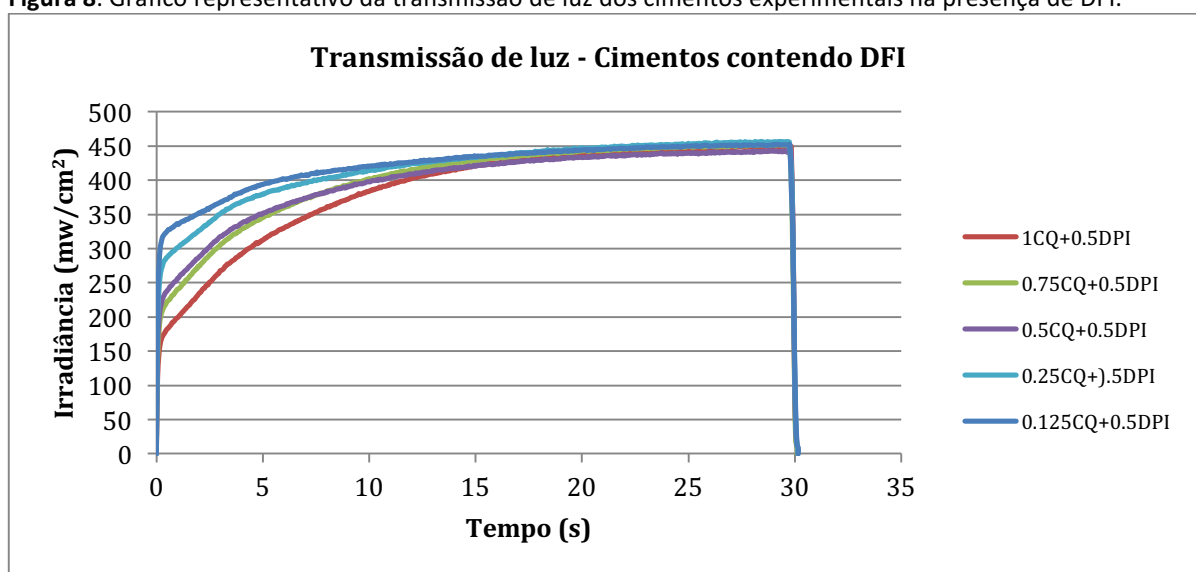


Figura 8. Gráfico representativo da transmissão de luz dos cimentos experimentais na presença de DFI.



5.3 Cinética de polimerização

Todos os cimentos contendo DFI apresentaram os picos mais altos comparados aos materiais sem DFI, nas mesmas concentrações de CQ (figuras 9 e 10). Para todos os grupos, a taxa de polimerização (TP) aumentou de acordo com o aumento da concentração de CQ. Os materiais contendo 0,75mol% e 1mol% de CQ associados ao DFI apresentaram a maior taxa de polimerização (figura 10) enquanto o grupo contendo 0,125mol% de CQ sem DFI apresentou o menor valor (figura 9). O maior valor para os grupos sem DFI estão relacionados às maiores concentrações de CQ, com valores muito próximos daqueles contendo a menor concentração de CQ para os grupos com DFI (tabela 4).

Tabela 4. Taxa de conversão dos cimentos experimentais de acordo com seu sistema iniciador.

CQ [] (mol%)	Taxa de conversão	
	Ausência de DFI	DFI 0,5mol%
0,125	4,93 (0,42) Bd	13,14 (0,74) Ad
0,25	7,09 (0,66) Bc	16,53 (0,89) Ac
0,5	10,6 (0,46) Bb	18,51 (0,35) Ab
0,75	12,17 (0,43) Ba	19,57 (0,41) Aab
1,0	13,77 (1,7) Ba	20,75 (0,18) Aa

Letras diferentes indicam diferenças estatísticas. As letras maiúsculas comparam a presença de DPI e as letras minúsculas comparam diferentes quantidades de CQ. ANOVA dois fatores e teste de Tukey ($\alpha = 0,05$).

Figura 9. Gráfico relativo a cinética de polimerização dos cimentos experimentais ausentes de DFI, em relação ao tempo de exposição de luz.

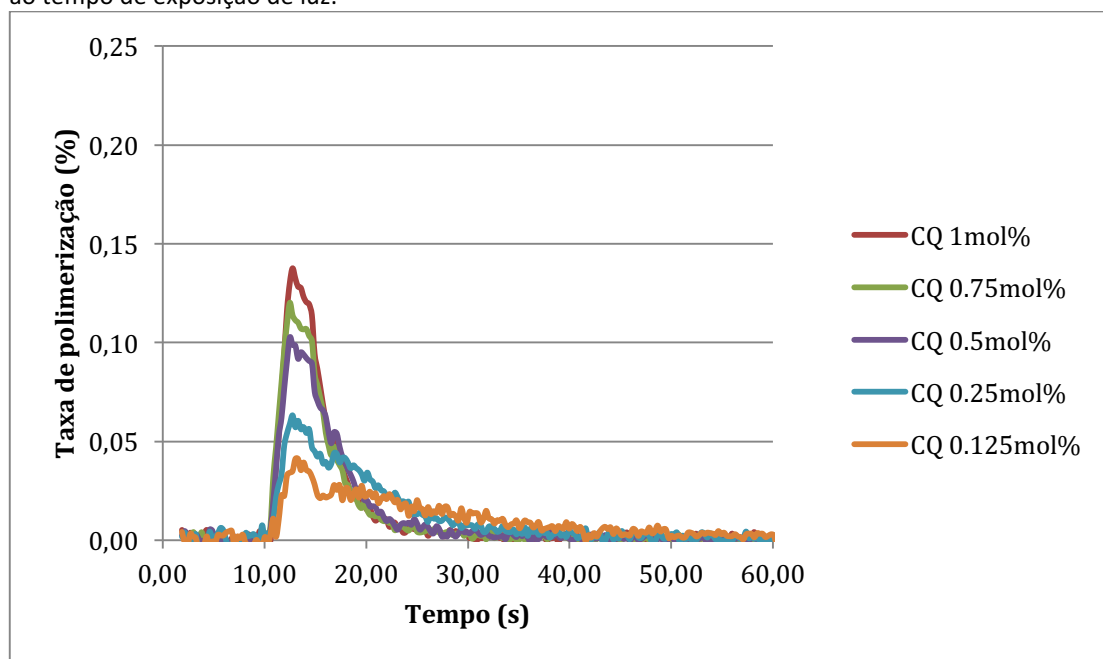
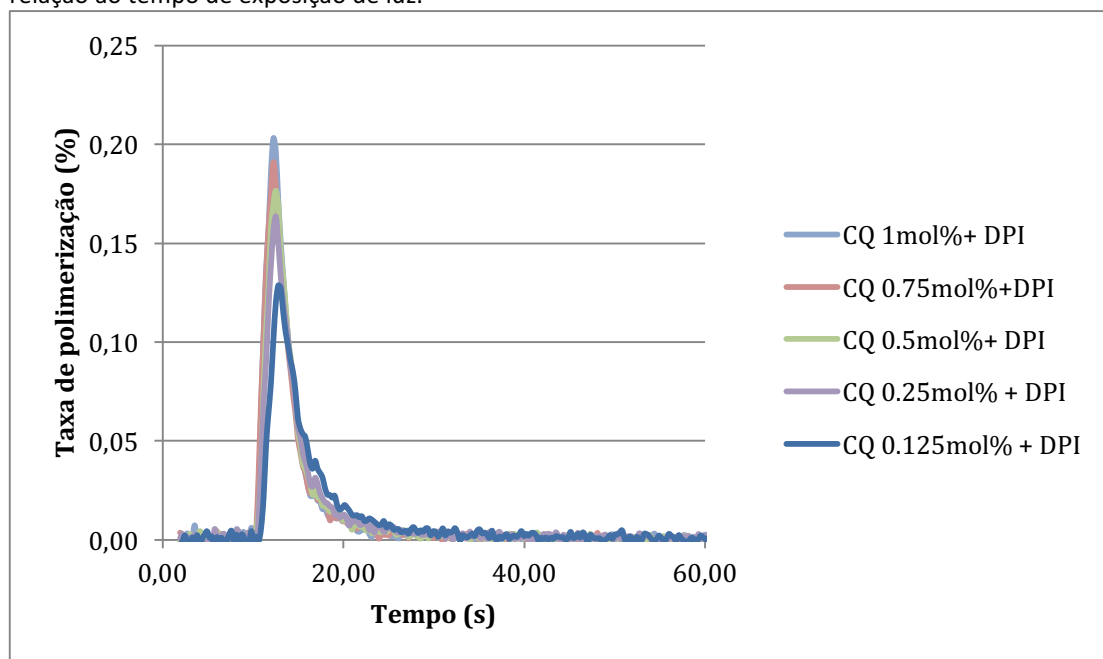


Figura 10. Gráfico relativo a cinética de polimerização dos cimentos experimentais na presença de DFI, em relação ao tempo de exposição de luz.



5.4 Contração volumétrica e cinética de contração volumétrica

Foi observada uma interação entre os fatores analisados para a taxa máxima de contração volumétrica, e a taxa de contração volumétrica. A adição de DFI aumentou a contração volumétrica máxima e a taxa de contração volumétrica para todas as concentrações testadas. O grupo contendo DFI com 0,125mol% de CQ obteve o menor valor para contração volumétrica, já aquele com 1mol% apresentou o maior valor (figura 12), os outros grupos mostraram resultados intermediários (tabela 5). Para os cimentos na ausência de DFI, aquele que apresentou o menor valor de contração volumétrica máxima, foi o grupo contendo 0,125mol% de CQ (figura 11), já os outros apresentaram os maiores valores, sendo estatisticamente semelhantes (tabelas 5).

A taxa máxima de contração volumétrica aumentou na medida que foi aumentada a concentração de CQ, tanto para os grupos contendo DFI como para aqueles na sua ausência (tabela 6). Os maiores valores foram observados nos grupos com DFI, em que o grupo com a concentração de 1mol% de CQ teve o maior valor, sendo o menor o grupo com 0,125mol% de CQ (figura 14), padrão esse que se seguiu para os cimentos na ausência de DFI (figura 13).

Tabela 5. Contração volumétrica máxima (%) dos cimentos experimentais de acordo com seu sistema iniciador.

Contração volumétrica máxima (%)		
CQ [] (mol%)	Ausência de DFI	DFI 0,5mol%
0,125	4,54 (0,15) Bb	4,92 (0,03) Ac
0,25	5,01 (0,15) Ba	5,49 (0,02) Ab
0,5	5,22 (0,07) Ba	5,55 (0,11) Ab
0,75	5,3 (0,06) Ba	5,68 (0,19) Ab
1,0	5,22 (0,03) Ba	6,03 (0,02) Aa

Letras diferentes indicam diferenças estatísticas. As letras maiúsculas comparam a concentração de DPI e as letras minúsculas comparam diferentes quantidades de CQ. ANOVA dois fatores e teste de Tukey ($\alpha = 0,05$).

Tabela 6. Taxa máxima de contração volumétrica (%/s) dos cimentos experimentais de acordo com seu sistema iniciador.

Taxa máxima de contração volumétrica (%/s)		
CQ [] (mol%)	Ausência de DFI	DFI 0,5mol%
0,125	0,18 (0,003) Be	0,64 (0,01) Ad
0,25	0,33 (0,003) Bd	0,88 (0,02) Ac
0,5	0,57 (0,04) Bc	1,05 (0,01) Ab
0,75	0,66 (0,01) Bb	1,08 (0,03) Ab
1,0	0,74 (0,01) Ba	1,15 (0,02) Aa

Letras diferentes indicam diferenças estatísticas. As letras maiúsculas comparam a presença de DPI e as letras minúsculas comparam diferentes quantidades de CQ. ANOVA dois fatores e teste de Tukey ($\alpha = 0,05$).

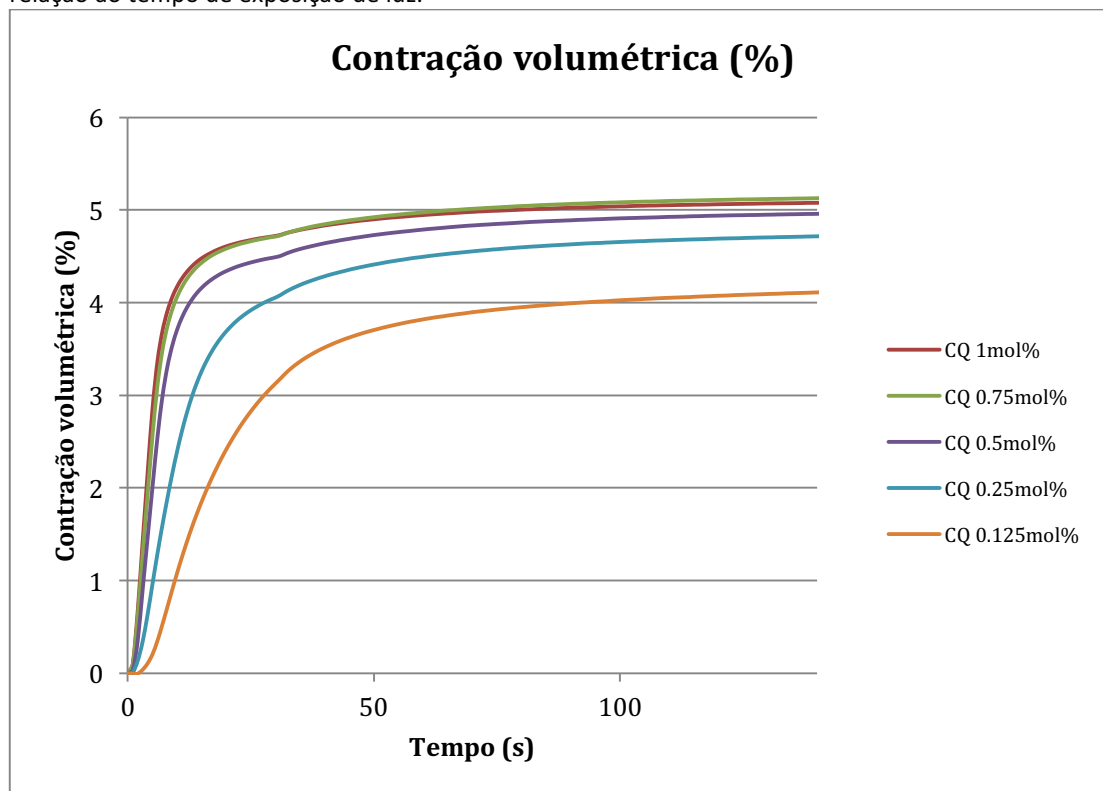
Figura 11. Gráfico relativo a contração volumétrica (%) dos cimentos experimentais ausentes de DFI, em relação ao tempo de exposição de luz.

Figura 12. Gráfico relativo a contração volumétrica (%) dos cimentos experimentais na presença de DFI, em relação ao tempo de exposição de luz.

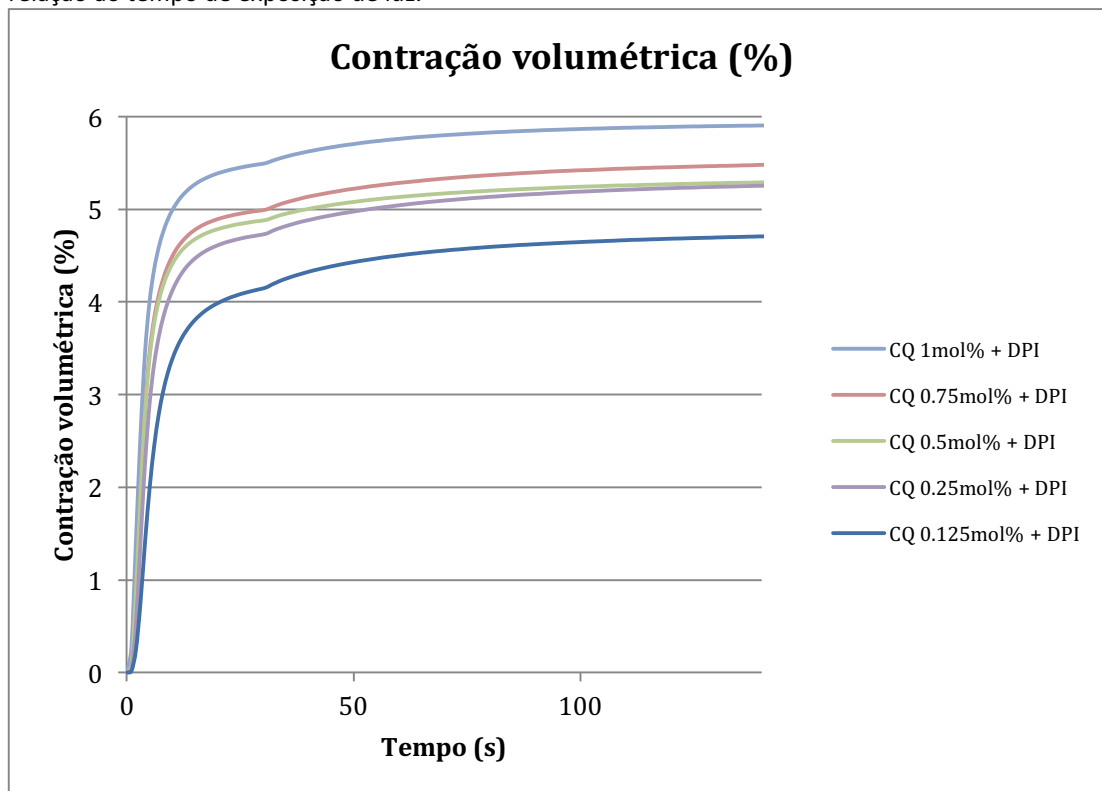


Figura 13. Gráfico relativo a taxa da contração volumétrica (%s⁻¹) dos cimentos experimentais ausentes de DFI, em relação ao tempo de exposição de luz.

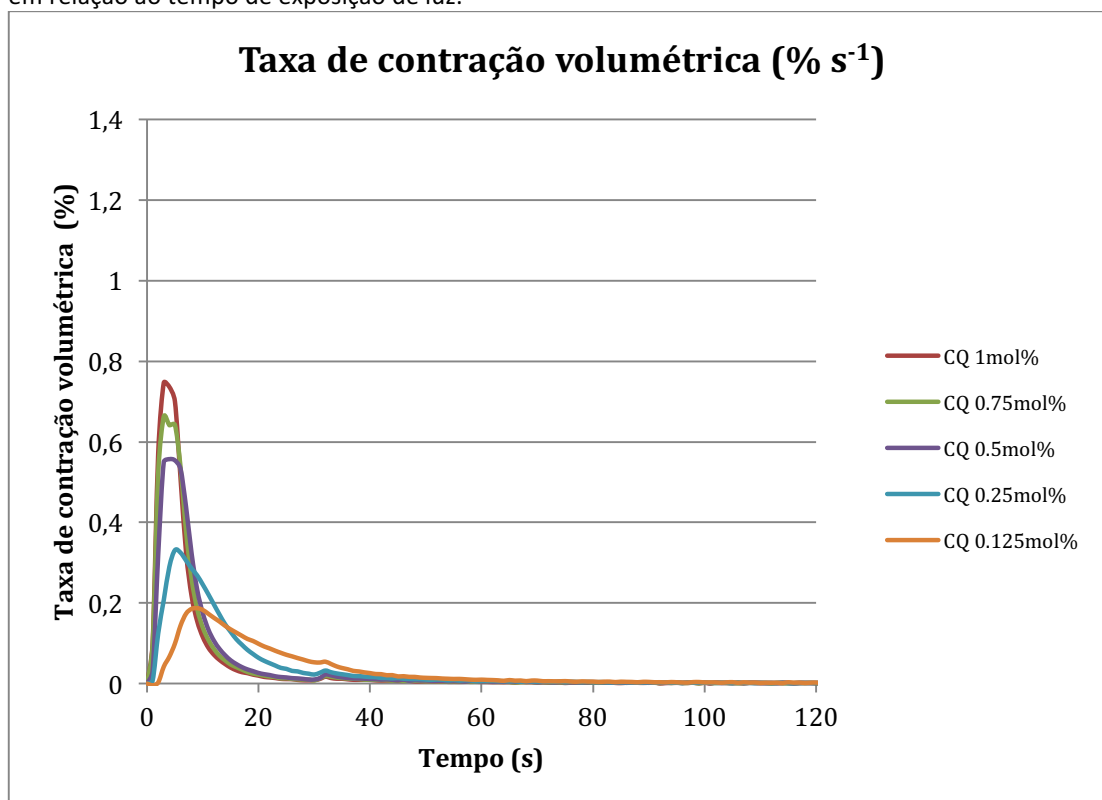
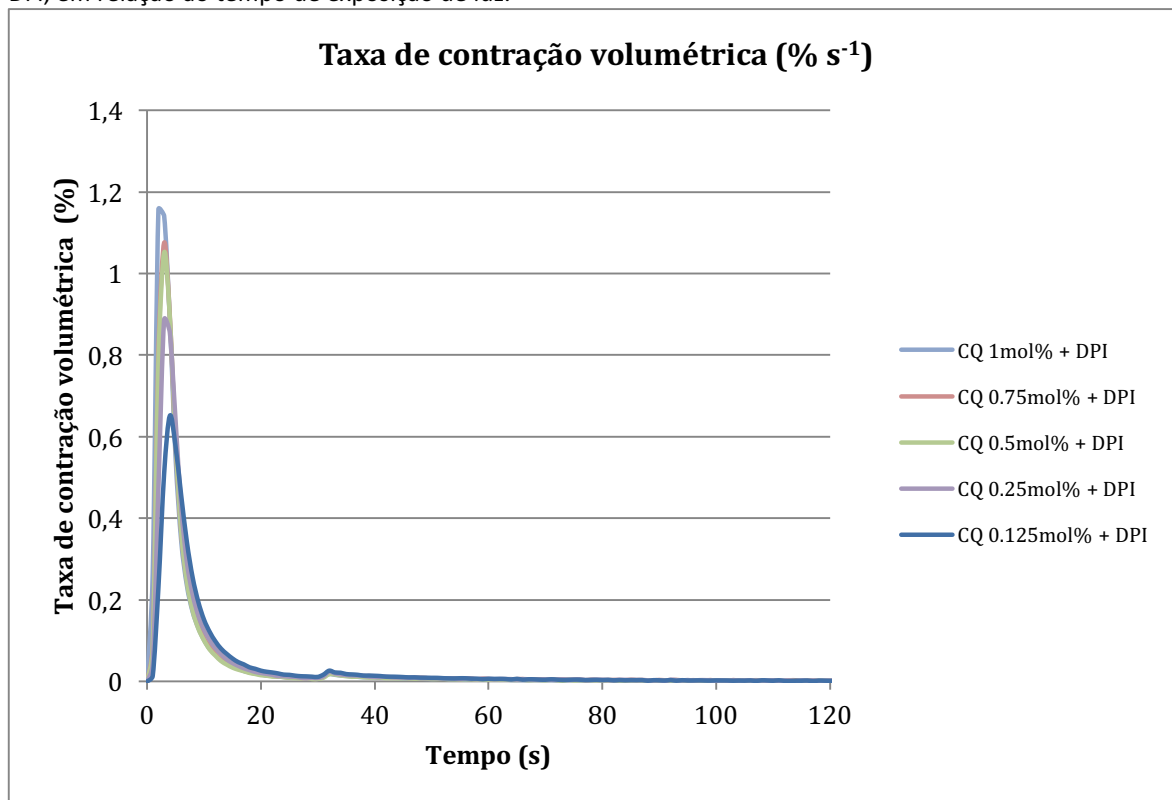


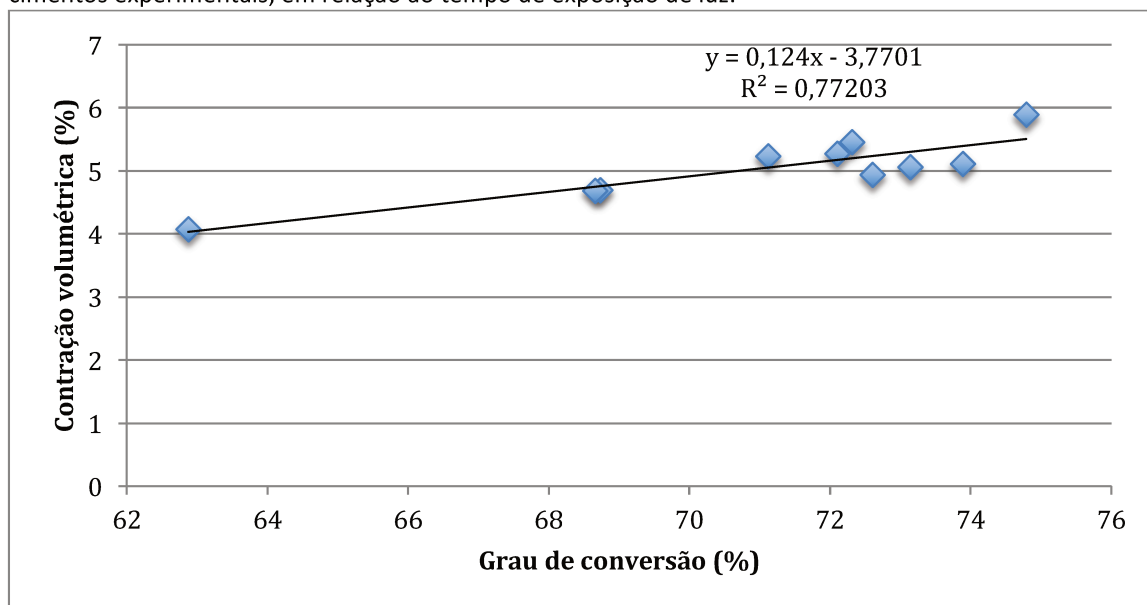
Figura 14. Gráfico relativo a taxa da contração volumétrica ($\%s^{-1}$) dos cimentos experimentais na presença de DFI, em relação ao tempo de exposição de luz.



Correlação entre o Grau de Conversão e a Tensão volumétrica

A correlação linear entre o grau de conversão e a contração volumétrica foi significativa ($p=0,0008$), indicando uma forte correlação entre o grau de conversão e a contração volumétrica ($R^2 = 0,77203$). Utilizou-se a polimerização final avaliada (120s) e o mesmo tempo na análise da contração volumétrica (figura 15).

Figura 15. Gráfico relativo a correlação linear entre o grau de conversão e a contração volumétrica dos cimentos experimentais, em relação ao tempo de exposição de luz.



5.5 Termocinética de polimerização

O aumento da temperatura segue basicamente a dinâmica da taxa de polimerização, ou seja, quanto maior essa taxa, maior também a temperatura. A mesma observação é vista para a queda (tabela 7 e figura 18)

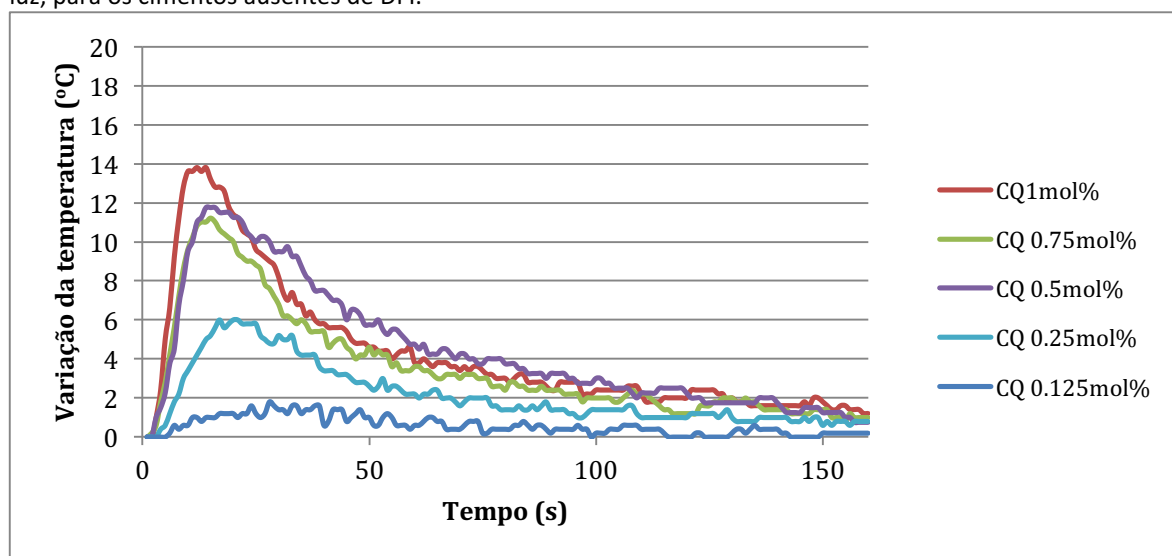
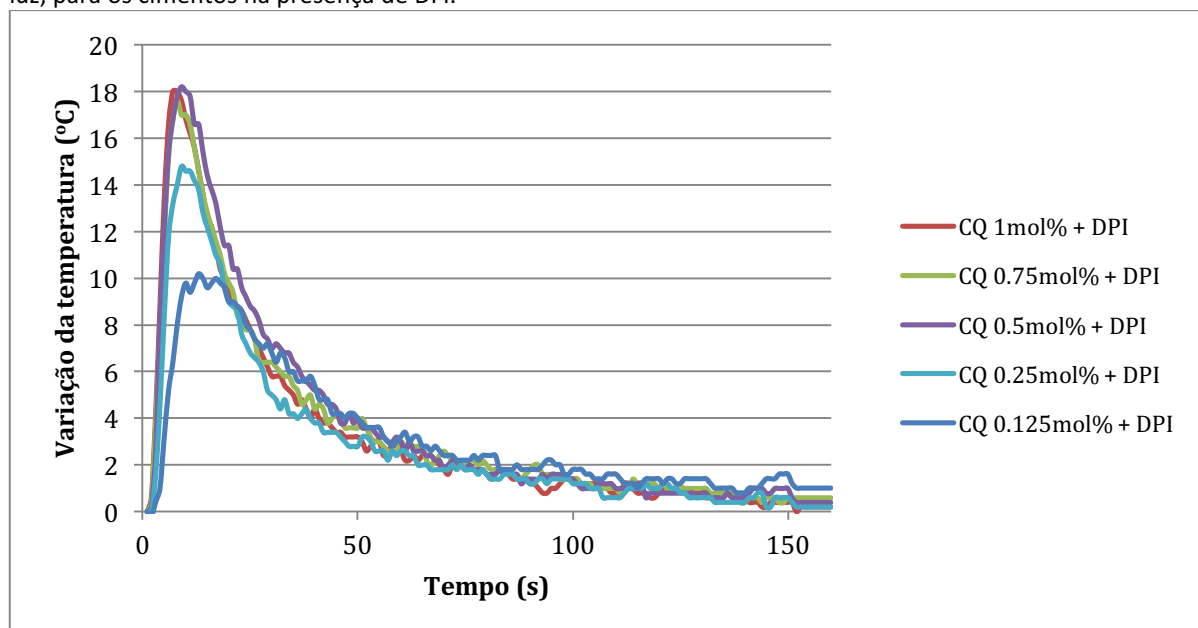
Os grupos contendo 0,5mol%, 0,75mol% e 1,0mol% de CQ, mostraram uma alta temperatura durante a reação de iniciação, demorando mais para seu declínio, quando comparado com o grupo 0,25mol% de CQ e, principalmente, àqueles com 0,125mol%, mostrando a continuidade da reação. Com CQ 0,75mol% tem-se praticamente o mesmo aumento de temperatura, porém a queda dela é mais acentuada (figura 16).

Os grupos contendo DFI apresentaram seu pico de temperatura máxima mais acentuada que àqueles na sua ausência (figura 17). Os cimentos experimentais contendo as maiores quantidades de CQ, na presença do sal (0,5mol%, 0,75mol% e 1,0mol%) tiveram seus picos estatisticamente semelhantes, seguido do valor médio para os 0,25mol% e do mínimo a 0,125mol% de CQ (tabela 7). O padrão de queda abrupta de temperatura para todos os grupos com DFI, apresentaram-se semelhantes, mostrando uma maior aceleração na reação de iniciação em paralelo com os grupos na ausência do sal (figura 18).

Tabela 7. Temperatura máxima (°C) dos cimentos experimentais de acordo com seu sistema iniciador.

CQ [] (mol%)	Temperatura Máxima (°C)	
	Ausência de DFI	DFI 0,5mol%
0,125	2,0 (1,09) Bc	10,4 (1,01) Ac
0,25	6,2 (1,16) Bb	14,8 (1,72) Ab
0,5	12,25 (2,48) Ba	17,6 (2,49) Aa
0,75	11,4 (1,35) Ba	18,2 (1,16) Aa
1,0	14,2 (1,32) Ba	18,4 (2,24) Aa

Letras diferentes indicam diferenças estatísticas. As letras maiúsculas comparam a presença de DPI e as letras minúsculas comparam diferentes quantidades de CQ. ANOVA dois fatores e teste de Tukey ($\alpha = 0,05$).

Figura 16. Gráfico representativo da relação entre variação da temperatura em °C e o tempo de exposição de luz, para os cimentos ausentes de DFI.**Figura 17.** Gráfico representativo da relação entre variação da temperatura em °C e o tempo de exposição de luz, para os cimentos na presença de DFI.

6. Discussão

Os resultados encontrados no presente estudo mostram aumento no grau de conversão quando foi adicionado o DFI aos cimentos. Esse fato se deve pela interação do DFI junto à CQ excitada, que resulta na formação de um radical-cátion ariliodo, um radical aril reativo e um ânion (Crivello & Lam, 1977), levando a um aumento na geração de radicais livres. Além disso, devido à transferência de elétrons para a CQ, o DFI promove a reativação de moléculas de CQ através da substituição de radicais inativos e de terminação por radicais iniciadores fenil ativos, além da produção de radicais fenil ativos adicionais (Guo et al., 2008), tornando a reação de polimerização mais eficiente (Ogliari, et al., 2007; Fouassier e Lalevée, 2012; Dressano et al., 2016).

Pelos resultados de GC apresentados, é possível observar sua relação direta com a quantidade de CQ entre os grupos. Conforme tem-se uma maior oferta de moléculas de iniciador, maior será a reciclagem dessas moléculas pelo DFI, e consequentemente seu GC (Meereis et al., 2014), resultado comprovado pela superioridade do grupo contendo a maior concentração de CQ em 1mol%. Porém, o dado promissor do presente estudo é que os cimentos contendo DFI quando comparados àqueles na sua ausência, apresentaram maior GC e taxa de polimerização, e esses valores parecem ser melhores, ou semelhantes a maior concentração de CQ proposta em isolado (CQ 1mol%), para todos eles, inclusive para o grupo contendo 0,125mol% + DFI, o qual supõe-se uma TP semelhante a maior concentração de 1mol% na ausência de DFI. Assim, pode-se supor que o DFI quando em conjunto com concentrações baixas de CQ tem papel importante em 4 características importantes do sistema: 1) Melhora significativa do GC, pela reciclagem de moléculas inativas desse iniciador e principalmente pela geração de novos radicais (Ogliari, et al., 2007; Gonçalves et al., 2013; ; Dressano et al. 2016); 2) Redução da possível formação do sal de amônio quaternário, oriundo de altas concentrações de CQ em sistemas iniciadores, que provoca retardo na cinética de polimerização, com perda das propriedades mecânicas e degradação da ligação do compósito resinoso com a dentina (Ikemura K & Endo T, 2010; Tay FR et al., 2001); 3) Diminuição do processo de ciclização primária também causada pelo aumento de volume de CQ, o que resulta em polímeros com baixa densidade de ligações cruzadas, diminuindo assim suas propriedades físico-químicas (Elliott JE. et al., 2001); 4) diminuição do amarelamento do polímero, pelo volume crescente de CQ (Van Landuyt KL et al., 2007; Guo et al., 2008; Gonçalves et al., 2013; Andrade KM et al., 2016).

Para a cinética da reação de polimerização observada nos cimentos experimentais, sua dinâmica sofre influências tanto dos monômeros constituintes dos cimentos experimentais, como também da quantidade de iniciadores em cada um deles. No presente estudo, os resultados encontrados são característicos dos monômeros multifuncionais a base de dimetacrilatos, os quais exibem processos de auto-aceleração, auto-desaceleração, conversão limitada, ciclização e aprisionamento de radicais (Watts DC, 2005). Dessa maneira, a mobilidade inicial, na sua fase de propagação, é semelhante para os grupos com e sem DFI, e pode ser explicado pelo monômero base utilizado (BisGMA/TEGDMA) nos cimentos experimentais. O BisGMA possui em sua estrutura molecular um núcleo com dois anéis aromáticos e grupamentos hidroxilas que o deixam rígido e com alta viscosidade, diminuindo sua flexibilidade e taxa de polimerização (Van Landuyt et al., 2007; Pfeifer et al., 2009). O TEGDMA por sua vez possui cadeia aberta com ausência de ligações hidroxilas, que garante maior mobilidade e consequente melhor conversão quando comparado ao BisGMA. Assim, quando esses dois monômeros são misturados ocorre um efeito sinérgico, que melhora a flexibilidade, viscosidade e o grau de conversão do monômero. Entretanto, não só a concentração relativa de cada monômero tem um efeito importante na mobilidade das moléculas e na cinética da reação (Lovell et al., 1999; Atai M & Watts DC, 2006; Atai M et al., 2005), como também a concentração de fotoiniciadores possui relação direta com a taxa de polimerização, em que esta equivale à raiz quadrada da luz absorvida e, portanto, proporcional a raiz quadrada da concentração do fotoiniciador (Watts DC, 2005).

A fase da propagação se segue conforme o monômero choca-se com um radical. Dessa maneira, quando se tem uma maior oferta de radicais livres e uma reciclagem de radicais inativos de CQ, pela presença de DFI, a taxa de propagação aumenta em relação à terminação (Andrzejewska, 2001), sendo observado um pico maior do ponto máximo de polimerização ($R_p^{\max}$) para os cimentos contendo DFI, compensando a baixa energia inicial do estado tripleto da CQ (Fouassier, JP & Lalevée, J., 2012). A taxa de polimerização mostra um aumento rápido em função do tempo até que atinge seu $R_p^{\max}$. Esse achado exhibe o processo de auto-aceleração, o qual surge como uma consequência do aumento da viscosidade e da temperatura do meio de reação, causado pela formação de moléculas de polímero, o que leva a uma queda abrupta na taxa de terminação-constante. Este declínio na taxa de conversão ocorre devido ao processo de auto-desaceleração que aumenta a densidade de ligação cruzada do sistema, tornando o meio mais restrito, de modo que o

passo de propagação se torna controlado por difusão (Alvarez-Gayosso C et al., 2004; Hay e Shortall, 1988). A medida que a rede se forma, os movimentos dos radicais são restritos diminuindo a taxa de terminação (Kloosterboer, 1988; Soh e Sundberg, 1982). Porém, o achado mais interessante, a respeito da taxa de polimerização no presente estudo, é que a menor concentração de CQ, na presença de DFI (0.125mol%), mostra taxa de polimerização semelhante com a maior concentração de CQ (1 mol%), na ausência desse sal. Portanto, o aumento diretamente proporcional observado entre a R_p^{max} e a concentração de DFI daqueles cimentos contendo tal acelerador, confirma a afirmação de Yoshida & Uno, 2004, que quando na presença do sistema ternário (CQ/EDAB/DFI), a reação de polimerização é mais rápida, mais flexível, eficiente e sensível do que seus homólogos de dois componentes (CQ/EDAB) (Yoshida e Uno, 2004).

Neste estudo houve um aumento da cinética de contração volumétrica máxima de polimerização proporcional à R_p^{max} independente da utilização do DFI. O grupo contendo a menor concentração de CQ (0,125mol%) apresentou a menor S_s^{max} tanto para aqueles contendo DFI como na sua ausência, em virtude de sua menor R_p^{max} , sendo vista uma semelhança estatística para todos os outros, com exceção do grupo G10 (CQ 1mol% + DFI), que apresentou o maior valor. Essa relação direta de entre DC e CV pode ser explicada também pelo processo de polimerização inerente aos compósitos odontológicos a base de metacrilato, em que a cinética de contração mantém-se em sintonia com a reticulação das cadeias durante a polimerização. As partes ascendentes e decrescentes da taxa de contração volumétrica representam os estágios de auto-aceleração e auto-desaceleração, sucessivamente, da reação de polimerização (Lovell LG et al., 1999; Andrzejewska E, 2001; Watts DC., 2005; Atai M & Watts DC., 2006), em que a primeira aumenta significativamente com o aumento da concentração de radicais livres, promovida pelo DFI (LI J. et al., 2009; Furuse AY et al., 2011). Por sua vez, a taxa máxima representa o início da desaceleração, com aumento da viscosidade e diminuição da flexibilidade do sistema (Watts DC., 2005; Amirouche-Korichi, A. et al., 2017), causadas pela conversão das duplas ligações de carbono, que ocupam maior espaçamento inter-molecular pelas ligações de Van der Waals, as quais são substituídas por ligações covalentes intra-moleculares mais justapostas (Watts 2005). Isto significa que a conversão final do monômero é controlada por limitações na difusão no meio de reação e não pela quantidade de monômeros não reagidos (Watts DC., 2005;

Williams G & Watts DC., 1970]. Dessa maneira a contração volumétrica pode ser considerada função linear do GC (Li J. et al., 2009).

Fatores adicionais como a quantidade e tipo de monômero, a fração volumétrica e o tamanho da carga, o GC, a fluidez da resina, a taxa e as características da polimerização, e a intensidade da fonte de luz determinam a magnitude final da contração volumétrica de polimerização (Wall AWG et al., 1988; Dennison JB et al., 2000; Kim SH & Watts DC., 2004; Al Sunbul H. et al., 2016). Dessa maneira, mesmo utilizando igual concentração de monômero base (BisGMA/TEGDMA), e a também de carga (60% em peso) nos cimentos, o relaxamento das tensões não é semelhante com o aumento da cinética de reação, pois a medida que o GC diminui, a quantidade de monômero que sofre polimerização diminui e ocorre menor contração volumétrica. A maior taxa de CV para o grupo G10, pode ser explicado justamente pela diferença no nível de conversão, pois a relação linear entre o GC e a CV faz com que todo o parâmetro que controla o GC (no caso, o sistema iniciador) afete a formação da rede, e consequentemente sua taxa de contração (Venhoven BAM. et al., 1996; Al Sunbul H. et al., 2016).

Em adição, o presente estudo mostrou menor transmissão de luz nos cimentos a medida que a concentração de CQ e/ou DFI eram aumentadas (figuras 7 e 8), porém não houve redução na contração volumétrica. Seria esperado menor contração volumétrica nesses cimentos com maior concentração de CQ/EDAB com DFI, já que visualmente se apresentavam mais opacos. Dessa maneira, ocorre redução da profundidade de fótons, emitidos pela fonte de luz, nesses materiais (McCabe JF., 1985; Kim SH & Watts DC., 2004; Li J. 2009), porém a espessura muito fina dos espécimes e, principalmente, a maior cinética de polimerização causada pela maior quantidade de CQ e DFI, são fatores que influenciam de maneira mais direta na contração dos cimentos testados. Ainda, de acordo com a lei de Beer-Lambert, conforme se tem um maior volume de moléculas absorventes, ou seja, fotoiniciadores, maior será a absorção de luz pelo sistema, fato que reduz a intensidade de luz transmitida. Durante a polimerização, a transmissão de luz também é governada pelo mesmo princípio e é afetada por mudanças dinâmicas das propriedades mecânicas do sistema e do fotoiniciador. Portanto, o aumento observado nos gráficos de transmissão de luz pode ser devido ao encolhimento do espécime e ao decaimento das moléculas do fotoiniciador durante a fotoativação (Hadis MA et al. 2012). É possível observar também que os cimentos com as menores concentrações de CQ (0,125; 0,25mol%), contendo DFI, tiveram

maior transmissão de luz ao longo do tempo, que seus homólogos na ausência do sal. Isso se deve a maior flexibilidade, reatividade e efetividade dos sistemas ternários, possibilitando um aumento da penetração de fótons no sistema (Yoshida e Uno, 2004).

Outro parâmetro avaliado nesse estudo foi a termocinética de polimerização, a qual apresentou relação direta com a taxa de polimerização dos cimentos experimentais, ou seja, quanto maior a reatividade do cimento, maior o pico da temperatura. O processo de polimerização por adição, também esclarece esse achado, pois a medida em que a reação se desenvolve, dá-se início a fase de indução e, quanto maior a quantidade e mais rápida for a formação de radicais livres nesse estágio, maior será a taxa de polimerização e a amplitude de vibração dos átomos e, conseqüentemente, sua energia térmica (McCabe JF., 1985; Sakaguchi RL., 1992; Hansen EK & Asmussen, 1993; Watts, 2005; Schneider LF. et al., 2005), enfatizando, assim, a relação direta entre a temperatura, a taxa de polimerização e também a taxa de contração volumétrica. Essa afirmação é vista na figura 18, em que os cimentos contendo DFI mostram aumento do pico de temperatura conforme se aumenta a concentração de CQ e amina, sendo os grupos G8, G9 e G10 com maior elevação, em torno de 18°C.

O aumento da energia térmica aumenta a taxa de relaxamento segmentar e o limiar no qual a polimerização por radicais livres é reduzida a uma taxa insignificante (Watts DC., 2005). As figuras 9 e 10 mostram o padrão da cinética de polimerização de todos os cimentos avaliados, em que aqueles contendo apenas CQ/EDAB, exibem uma baixa energia inicial (menor pico de temperatura e indução mais lenta que aqueles contendo DFI), com um estado tripleto de longa duração (queda mais lenta de temperatura) (Fouassier, JP & Lalevée, J, 2012). Esse fato elucida a meia vida desse iniciador, mostrando a continuidade da reação de iniciação até seu fim. Por outro lado, os cimentos contendo DFI, possuem queda de temperatura mais abrupta, em virtude da maior rapidez, eficiência e sensibilidade à luz, dos sistemas ternários compostos por CQ/EDAB/DFI (Yoshida E & Uno S, 2004; Dressano et al., 2016).

Sabe-se que a variação de temperatura excedendo 5,5°C é nociva ao tecido pulpar, podendo causar danos irreversíveis (Zach & Cohen, 1965). Estudos *in-vitro* têm avaliado como esse parâmetro pode prejudicar a polpa quando ultrapassada a temperatura limite. No entanto, esses estudos adotam uma variável de temperatura entre 33°C e 35°C (Runnacles P et al., 2014; Daronch M et al., 2007; Park SH., 2010), o que não condiz com a

polpa *in-vivo*. Para os cimentos avaliados nesse estudo ocorreu uma variação de temperatura média de 12°C, o que seria inaceitável para a saúde pulpar; entretanto, algumas variáveis como a diminuição da profundidade de penetração da luz pela presença de carga (Rueggberg et al., 1994; Knezevic et al., 2001); espessura de dentina remanescente, a qual por possuir baixa condutibilidade térmica funcionaria como isolante para a polpa (Brown WS et al., 1970), a presença do adesivo polimerizado, funcionando também como um isolante pelo selamento dos túbulos dentinários e formação da camada híbrida (Mickenausch S et al, 2010), e ainda a pequena espessura do filme utilizado em procedimentos de cimentação, atenuariam o aumento da temperatura e o efeito nocivo ao tecido pulpar.

O presente estudo avaliou a razão entre a variação da concentração do iniciador CQ, em cimentos contendo 0,5mol% do acelerador DFI, comparando com aqueles na ausência desse reagente, quanto as suas propriedades físicas relacionadas ao processo de polimerização. A razão ideal de sistemas iniciadores em materiais resinosos, mostra-se um meio importante para melhorar essas propriedades, enfatizando que a melhora do polímero não se dá apenas pelo fato de se aumentar a quantidade de determinado reagente (Dressano et al, 2016). Tal afirmação é comprovada pelos resultados desse estudo, indicando que mesmo a menor concentração de CQ (0,125mol%) para os cimentos contendo DFI, mostram taxa de polimerização semelhantes às maiores concentrações de CQ para aqueles na sua ausência, assim como o aumento da contração volumétrica para esses cimentos é estatisticamente muito baixo em relação à mesma concentração de CQ na ausência de DFI. Dessa maneira a concentração de 0,125mol% + 0,5mol% DFI mostra resultados promissores, sendo essa uma proporção a ser considerada para novos estudos.

7. Conclusões

Baseado nos resultados do presente estudo é possível concluir que:

- O aumento da reatividade promovido pelo DFI pode compensar a redução dos demais componentes do sistema iniciador.
- Embora um aumento considerável da taxa de contração tenha sido observado nos cimentos contendo DFI, a contração final também foi influenciada pelas concentrações de CQ e amina.
- A variação de temperatura em todos os grupos, apresentou-se maior a medida que a concentração de CQ/amina aumentou, assim como a presença de DFI.
- A concentração de 0,125mol% CQ/amina + 0,5% DFI, apresenta bons valores de GC, com baixa contração volumétrica, sendo essa concentração promissora para novos estudos.

REFERÊNCIAS¹

- Al Sunbul H, Silikas N, Watts DC. Polymerization shrinkage kinetics and shrinkage-stress in dental resin-composites. *Dent Mater*. 2016 Aug;32(8):998-1006.
- Alvarez-Gayosso C, Barceló-Santana F, Guerrero-Ibarra J, Sáez-Espínola G, Canseco-Martínez MA. Calculation of contraction rates due to shrinkage in light-cured composites. *Dent Mater* 2004;20:228–35.
- Amirouche-Korichi, A.; Mouzali, M.; Watts, D.C. Shrinkage strain – Rates study of dental composites based on (BisGMA/TEGDMA) monomers. *Arabian Journal of Chemistry* (2017) 10, S190–S195.
- Andrade KM, Palialol AR, Lancellotti AC, Aguiar FH, Watts DC, Gonçalves LS, Lima AF, Marchi GM. Effect of diphenyliodonium hexafluorophosphate on resin cements containing different concentrations of ethyl 4-(dimethylamino)benzoate and 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate as co-initiators. *Dent Mater*. 2016 Jun;32(6):749-55. doi: 10.1016/j.dental.2016.03.014. Epub 2016 Apr 5.
- Andrzejewska E. Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers. *Prog Polym Sci* 2001;26:605–65.
- Angeletaki F, Gkogkos A, Papazoglou E, Kloukos D. Direct versus indirect inlay/onlay composite restorations in posterior teeth. A systematic review and meta-analysis. *J Dent*. 2016 Oct;53:12-21. doi: 10.1016/j.jdent.2016.07.011. Epub 2016 Jul 22.
- Atai M, Watts DC, Atai Z. Shrinkage strain-rates of dental resin-monomer and composite systems. *Biomaterials*. 2005 Aug;26(24):5015-20.
- Atai M, Watts DC. A new kinetic model for the photopolymerization shrinkage-strain of dental composites and resin-monomers. *Dent Mater*. 2006 Aug;22(8):785-91.
- Attal JP, Asmussen E, Degrange M. Effects of surface treatment on the free surface energy of dentin. *Dent Mater* 10:259-264, July, 1994.
- Bowen RL. Properties of a silica-reinforced polymer for dental restorations. *J Am Dent Assoc*. 1963; 66: 57-64.
- Brandt WC, Tomaselli L de O, Correr-Sobrinho L, Sinhoreti MA. Can phenyl-propanedione influence Knoop hardness, rate of polymerization and bond strength of resin composite restorations? *J Dent*. 2011 Jun;39(6):438-47.
- Brown WS, Dewey WA, Jacobs HR. Thermal properties of teeth. *J Dent Res* 1970;49:752–5.

¹ De acordo com a norma da UNICAMP/FOP, baseadas na norma do International Committee of Medical Journal Editors. Abreviatura dos periódicos em conformidade com Medline.

Buonocore MG. A simple method of increasing the adhesion of acrylic filling materials to enamel surfaces. *J Dent Res*. 1955 Dec; 34(6): 849-53.

Carrilho MR, Carvalho RM, Tay FR, Pashley DH. Effects of storage media on mechanical properties of adhesive systems. *Am J Dent*. 2004 Apr;17(2):104-8.

Crivello JV, Lam JHW. Diaryliodonium Salts. A New Class of Photoinitiators for Cationic Polymerization. *Macromolecules*. 1977; 10(6): 130771315.

Daronch M, Rueggeberg FA, Hall G, De Goes MF. Effect of composite temperature on in vitro intrapulpal temperature rise. *Dent Mater* 2007;23:1283–8.

Dennison JB, Yaman P, Seir R, Hamilton JC. Effect of variable light intensity on composite shrinkage. *J Prosthet Dent* 2000; 84:499—505.

Dressano D, Palialol AR, Xavier TA, Braga RR, Oxman JD, Watts DC, Marchi GM, Lima AF. Effect of diphenyliodonium hexafluorophosphate on the physical and chemical properties of ethanolic solvated resins containing camphorquinone and 1-phenyl-1,2-propanedione sensitizers as initiators. *Dent Mater*. 2016 Jun;32(6):756-64.

Elliott JE, Lovell LG, Bowman CN. Primary cyclization in the polymerization of bis-GMA and TEGDMA: a modeling approach to understanding the cure of dental resins. *Dent Mater*. 2001 May;17(3):221-9

Feitosa VP, Leme AA, Sauro S, Correr-Sobrinho L, Watson TF, Sinhoreti MA, Correr AB. Hydrolytic degradation of the resin–dentine interface induced by the simulated pulpal pressure, direct and indirect water ageing. *J Dent*. 2012 Dec;40(12):1134-43. doi: 10.1016/j.jdent.2012.09.011.

Feitosa VP, Fugolin AP, Correr AB, Correr-Sobrinho L, Consani S, Watson TF, Sinhoreti MA, Sauro S. Effects of different photo-polymerization protocols on resin-dentine μ TBS, mechanical properties and cross-link density of a nano-filled resin composite. *J Dent*. 2012 Oct;40(10):802-9. doi: 10.1016/j.jdent.2012.05.014. Epub 2012 Jun 9.

Ferracane JL. Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks. *Dent Mater* 2006;22:211-222.

Fouassier, JP. & Lalevée J., (2012) Cationic Photoinitiating Systems, in *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.

Furuse AY, Mondelli J, Watts DC. Network structures of Bis-GMA/TEGDMA resins differ in DC, shrinkage-strain, hardness and optical properties as a function of reducing agent. *Dent Mater*. 2011 May;27(5):497-506.

Fusayama T, Nakamura M, Kurosaki N, Iwaku M. Non-pressure adhesion of a new adhesive restorative resin. *J Dent Res*. 1979; 58(4): 1364-70.

Goncalves F, Pfeifer CC, Stansbury JW, Newman SM, Braga RR. Influence of matrix composition on polymerization stress development of experimental composites. *Dent Mater*. 2010;26:697-703.

Gonçalves LS, Moraes RR, Ogliari FA, Boaro L, Braga RR, Consani S. Improved polymerization efficiency of methacrylate-based cements containing an iodonium salt. *Dent Mater*. 2013 Dec;29(12):1251-5.

Groten M, Probst L. The influence of different cementation modes on the fracture resistance of feldspathic ceramic crowns. *Int J Prosthodont* 1997;10:169-177.

Guo X, Wang Y, Spencer P, Ye Q, Yao X. Effects of water content and initiator composition on photopolymerization of a model BisGMA/HEMA resin. *Dent Mater*. 2008; 24(6): 8247-31.

Hadis MA, Shortall AC, Palin WM. Specimen aspect ratio and light transmission in photoactive dental resins. *Dent Mater*. 2012 Nov;28(11):1154-61

Hahnel S, Henrich A, Burgers R, Handel G, Rosentritt M. Investigation of mechanical properties of modern dental composites after artificial aging for one year. *Oper Dent*. 2010;35:412-419.

Halvorson RH, Erickson RL, Davidson CL. Energy dependent polymerization of resin-based composite. *Dent Mater* 2002;18:463-469.

Hansen EK, Asmussen E. Correlation between depth of cure and temperature rise of a light-activated resin. *Scand J Dent Res*. 1993;101:176–179.

Hay JN & Shortall AC. Polymerization Contraction and Reaction Kinetics of Three Chemically Activated Restorative Resins, *J Dent* 1988; 16: 172-176.

Ikemura K, Endo T. A review of the development of radical photopolymerization initiators used for designing light-curing dental adhesives and resin composites. *Dent Mat J* 2010; 29(5): 4817501.

Kalliyana Krishnan V & Yamuna V. Effect of initiator concentration, exposure time and particle size of the filler upon the mechanical properties of a light-curing radiopaque dental composite. *J Oral Rehabil*. 1998 Oct; 25(10): 747-51.

Kim D, Scranton A. The Role of Diphenyl Iodonium Salt (DPI) in Three-Component Photoinitiator Systems Containing Methylene Blue (MB) and an Electron Donor. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2004;42:5863–5871.

Kim SH, Watts DC. Polymerization shrinkage-strain kinetics of temporary crown and bridge materials. *Dent Mater*. 2004 Jan;20(1):88-95.2

Kloosterboer JG, Network formation by chain crosslinking photopolymerization and its applications in electronics. *Adv. Polym. Sci*. 1988, 84: 1-61.

Knezevic A, Tarle Z, Meniga A, Sutalo J, Pichler G, Ristic M. Degree of conversion and

temperature rise during polymerization of composite resin samples with blue diodes. *J Oral Rehabil.* 2001; 28(6): 586-91.

Leprince JG, Hadis M, Shortall AC, Ferracane JL, J. Devaux J, Leloup G, Palin WM. Photoinitiator type and applicability of exposure reciprocity law in filled and unfilled photoactive resins. *Dent Mater*, 27 (2011), pp. 157–164.

Leprince JG, Palin WM, Hadis MA, Devaux J, Leloup G. Progress in dimethacrylate-based dental composite technology and curing efficiency. *Dent Mater.* 2013 Feb;29(2):139-56.

Li J, Li H, Fok ASL, Watts DC. Multiple correlations of material parameters of light-cured dental composites. *Dent Mater.* 2009 Jul;25(7):829-36

Li J, Fok A, Satterthwaite J, Watts D. Measurement of the full-field polymerization shrinkage and depth of cure of dental composites using digital image correlation. *Dent Mater* 2009;25:582–8.

Lovell LG, Newman SM, Bowman CN. The effects of light intensity, temperature, and comonomer composition on the polymerization behavior of dimethacrylate dental resins. *J Dent Res.* 1999 Aug;78(8):1469-76.

Lovell LG, Stansbury JW, Sympes DC, Bowman CN. Effects of composition and reactivity on the reaction kinetics of dimethacrylate/dimethacrylate copolymerizations. *Macromolecules* 1999;32:3913–21.

Maciel DDSA, Caires-Filho AB, Fernandez-Garcia M, Anauate-Netto C, Alonso RCB. Effect of Camphorquinone Concentration in Physical-Mechanical Properties of Experimental Flowable Resin Composites. *Biomed Res Int.* 2018 May 22;2018:7921247.

McCabe JF. Cure performance of light-activated composites by differential thermal analysis (DTA). *Dent Mater* 1985;1: 231—4.

Meereis CT, Leal FB, Lima GS, de Carvalho RV, Piva E, Ogliari FA. BAPO as an alternative photoinitiator for the radical polymerization of dental resins. *Dent Mater.* 2014 Sep;30(9):945-53.

Mickenausch S, Yengopal V, Banerjee A. Pulp response to resin-modified glass ionomer and calcium hydroxide cements in deep cavities: A quantitative systematic review. *Dent Mater.* 2010;26:761–70.

Nakabayashi N, Kojima K, Masuhara E. The promotion of adhesion by the infiltration of monomers into tooth substrates. *J Biomed Mater Res.* 1982; 16(3): 265-73.

Nunes TG, Garcia FCP, Osorio R, Carvalho R, Toledano M. Polymerization efficacy of simplified adhesives systems studied by NMR and MRI techniques. *Dent Mater* 2005; 22: 963-972.

Ogliari FA, Ely C, Petzhold CL, Demarco FF, Piva E. Onium salt improves the polymerization kinetics in an experimental dental adhesive resin. *J Dent* 2007;35:583-587.

Park SH, Roulet JF, Heintze SD. Parameters influencing increase in pulp chamber temperature with light-curing devices: curing lights and pulpal flow rates. *Oper Dent* 2010;35:353–61.

Peutzfeldt A. Resin composites in dentistry: the monomer systems. *Eur J Oral Sci* 1997;105:97-116.

Pfeifer CS, Silva LR, Kawano Y, Braga RR. Bis-GMA co-polymerizations: influence on conversion, flexural properties, fracture toughness and susceptibility to ethanol degradation of experimental composites. *Dent Mater*. 2009 Sep;25(9):1136741.

Piwowarczyk A, Lauer HC. Mechanical properties of luting cements after water storage. *Oper Dent*. 2003; 28(5): 535-42.

Rosen MR. From treating solution to filler surface and beyond. *JCT*. 1978; 50(6): 70- 82.

Rueggeberg FA, Caughman WF, Curtis Jr JW. Effect of light intensity and exposure duration on cure of resin composite. *Oper Dent*. 1994; 19(1): 26-32.

Runnacles P, Arrais CA, Pochapski MT, dos Santos FA, Coelho U, Gomes JC, De Goes MF, Gomes OM, Rueggeberg FA. Direct measurement of time-dependent anesthetized in vivo human pulp temperature. *Dent Mater*. 2015 Jan;31(1):53-9. doi: 10.1016/j.dental.2014.11.013. Epub 2014 Dec 5.

Sakaguchi RL, Douglas WH, Peters MC. Curing light performance and polymerization of composite restorative materials. *J Dent*. 1992;20:183–188

Schneider LF, Cavalcante LM, Tango RN, Consani S, Sinhoreti MA, Correr-Sobrinho L. Pulp chamber temperature changes during resin composite photoactivation. *Braz J Oral Sci* 2005;4:685-8

Shillingburg Jr HT., Hobo S., Whitsett LD., Jacobi R., Brackett SE. Fundamentals of fixed prosthodontics. 3. ed. Illinois: Quintessence Publishing Co, Inc; 1981.

Sideridou ID, Karabela MM. Sorption of water, ethanol or ethanol/water solutions by light-cured dental dimethacrylate resins. *Dent Mater*. 2011 Oct;27(10):1003-10.

Smith DC. Dental Cements. *Dent Clin North Am*. 1971 Jan;15(1):3-31.

Soh, S.K., Sundberg, D.C.J., 1982. Diffusion controlled vinyl polymerization IV. In comparison of theory and experiment. *Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 20, 1299–1313.

Tay FR, King NM, Suh BI, Pashley DH. Effect of delayed activation of light-curing resin composites on bonding of all-in-one adhesives. *J Adhes Dent* 2001; 3: 2077225.

Timpe HJ, Ulrich S, Decker C, Fouassier JP. Photoinitiated polymerization of acrylates and methacrylates with decahydroacridine-1,8-dione/onium salt initiator systems. *Macromolecules* 1993;17.

Van Landuyt KL, Snauwaert J, De Munck J, Peumans M, Yoshida Y, Poitevin A, Coutinho E, Suzuki K, Lambrechts P, Van Meerbeek B. Systematic review of the chemical composition of

contemporary dental adhesives. *Biomaterial* 2007; 28: 375773785.

Venhoven BAM, De Gee AJ, Davidson CL. Light initiation of dental resins: dynamics of the polymerization. *Biomaterials* 1996;17:2313–8.

Wall AWG, McCabe JF, Murray JJ. The polymerization contraction of visible-light activated composite resins. *J Dent* 1988;16:77–81.

Watts DC, Marouf AS. Optimal specimen geometry in bonded-disk shrinkage-strain measurements on light-cured biomaterials. *Dent Mater*. 2000 Nov;16(6):447-51.

Watts DC. Reaction kinetics and mechanics in photo-polymerised networks. *Dent Mater* 2005;21:27-35.

Williams G, Watts DC. Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function. *Trans Faraday Soc* 1970;66:80–5.

Yoshida E, Uno S. Voids formation along the bonding interface between a smeared dentin surface and all7in7one adhesives. *Dent Mater J*. 2004 Dec;23(4):64379.

Zach L, Cohen G. Pulp response to externally applied heat. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol*. 1965 Apr;19:515-30.

Anexo 1 – Relatório de originalidade

INFLUÊNCIA DO DIFENILIODÔNIO NAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE CIMENTOS EXPERIMENTAIS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE CANFOROQUINONA

RELATÓRIO DE ORIGINALIDADE

16%	16%	10%	5%
ÍNDICE DE SEMELHANÇA	FONTES DA INTERNET	PUBLICAÇÕES	DOCUMENTOS DOS ALUNOS

FONTES PRIMÁRIAS

1	www.santamarcelina.org	2%
	Fonte da Internet	
2	www.trabalhosfeitos.com	2%
	Fonte da Internet	
3	ged1.capes.gov.br	2%
	Fonte da Internet	
4	www.scribd.com	1%
	Fonte da Internet	
5	bdtd.ibict.br	1%
	Fonte da Internet	
6	repositorio.pgsskroton.com.br	1%
	Fonte da Internet	
7	repositorio.unesp.br	1%
	Fonte da Internet	
8	pgsskroton.com.br	1%
	Fonte da Internet	