



Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Odontologia de Piracicaba



CONCORDÂNCIA DO ORIENTADOR

Declaro que o (a) aluno (a) Caetano Polezi Martins RA: 138121 esteve sob minha orientação para a realização do Trabalho de Conclusão de Curso intitulado "*Efeito de diferentes doses de energia nas propriedades físico-químicas de cimentos resinosos experimentais contendo sal de ônio*" no ano de 2016.

Concordo com a submissão do trabalho apresentado à Comissão de Graduação pelo aluno, como requisito para aprovação na disciplina DS101 - Trabalho de Conclusão de Curso.

FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE PIRACICABA

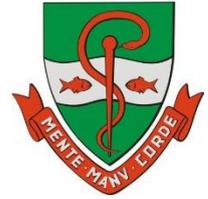
Piracicaba, 28 de Setembro de 2016.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Giselle Maria Marchi Baron".

Giselle Maria Marchi Baron



Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Odontologia de Piracicaba



**EFEITO DE DIFERENTES DOSES DE ENERGIA NAS PROPRIEDADES FÍSICO-
QUÍMICAS DE CIMENTOS RESINOSOS EXPERIMENTAIS CONTENDO SAL DE
ÔNIO**

Caetano Polezi Martins

Piracicaba

2016

Caetano Polezi Martins

**EFEITO DE DIFERENTES DOSES DE ENERGIA NAS PROPRIEDADES FÍSICO-
QUÍMICAS DE CIMENTOS RESINOSOS EXPERIMENTAIS CONTENDO SAL DE
ÔNIO**

Monografia apresentada ao curso de
Odontologia da Faculdade de Odontologia de
Piracicaba – UNICAMP, para obtenção do
diploma de cirurgião-dentista

Orientadora: Profa. Dra. Giselle Maria Marchi Baron
Co-Orientador: Diogo Dressano

Piracicaba

2016

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

M366e Martins, Caetano Polezi, 1993-
Efeito de diferentes doses de energia nas propriedades físico-químicas de cimentos resinosos experimentais contendo sal de ônio / Caetano Polezi Martins. – Piracicaba, SP : [s.n.], 2016.

Orientador: Giselle Maria Marchi Baron.

Coorientador: Diogo Dressano.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Odontologia de Piracicaba.

1. Cimentos dentários. 2. Propriedades físicas e químicas. I. Marchi, Giselle Maria, 1970-. II. Dressano, Diogo, 1986-. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Odontologia de Piracicaba. IV. Título.

Informações adicionais, complementares

Título em outro idioma: Effect of different radiant exposures on physicochemical properties of experimental resin cements containing onionium salt

Palavras-chave em inglês:

Dental cements

Physical and chemical properties

Titulação: Cirurgião-Dentista

Data de entrega do trabalho definitivo: 03-10-2016

DEDICATÓRIA:

*Dedico este trabalho à minha amada **Família**, meu pai **Hélio José Braga Martins**, minha mãe **Maria Conceição Polezi Martins**, Minha irmã **Mariana Polezi Martins** e minha sobrinha **Júlia Martins Toyofuko**, que sempre estiveram ao meu lado, acreditaram em mim, me deram total apoio e incentivo para seguir em frente e para superar os momentos difíceis com muita calma e razão, escolhendo sempre o melhor caminho, sem eles não chegaria onde cheguei.*

AGRADECIMENTOS:

Agradeço a minha **família** que sempre esteve presente em minha vida, me apoiando e incentivando nessa jornada.

Muito Obrigado!

Agradeço aos meus tios **Dilson Mattos** e **Elza Maria Martins de Mattos** por esses 5 anos em que me ajudaram e tiveram paciência em acompanhar os meus estudos nessa Faculdade.

Muito Obrigado!

Agradeço a minha professora e orientadora **Dra. Giselle Maria Marchi**, pela oportunidade de realizar e orientar-me neste trabalho.

Muito Obrigado!

Agradeço aos pós graduandos **Alan Rodrigo Muniz Paliolol, Diogo Dressano** e **Thatiana de Vicente Leite**, pela dedicação ao trabalho, pela disposição e paciência, pela grande ajuda na elaboração e correções do trabalho.

Muito Obrigado!

Agradeço aos meus amigos, **André Cardoso Andrade de Melo, André Raymundo Di Spagna** e **Eduardo Campos Silva**, que nesses 5 anos (principalmente 3º, 4º e 5º ano), foram companheiros de trabalho, de clínica, de cantina, de bandejão, de sorvete, companheiros e ex-companheiros de fast-foods, mas acima de tudo, como grandes amigos que somos, companheiros de vida. Dividimos sentimentos, emoções, prazeres e dificuldades da vida. Rimos, choramos, brigamos, nos abraçamos e cantamos alto (apesar de alguns não muito afinados).

Sei que amizades vem e se vão, mas sei que aquele sentimento de que esses foram os melhores anos da minha vida e que vocês estiveram presentes nela e fizeram 5 anos se transformar em 5 meses, 5 dias, 5 horas, 5 minutos, 5 segundos de um tempo que não volta mais, mas que está gravado e definido em uma simples palavra: **“Procrastinadores”**

Muito Obrigado!

RESUMO:

O objetivo desse estudo foi avaliar as propriedades físico-químicas de cimentos resinosos experimentais contendo A glicidil metacrilato (Bis-GMA), Trietileno glicoldimetacrilato (TEGDMA), Canforoquinona, 2-(dimetilamino) etil metacrilato (DMAEMA) e Hidroxitolueno butilado (BHT) com diferentes concentrações de hexafluorofosfato de difeniliodônio (DFI) e diferentes doses de energia, nos testes de Resistência coesiva (RC) com corpos de prova (n=10) em formato de ampulheta, por meio do teste de microtração EMIC DL 2000 sob velocidade de 0,5mm/min; Sorção e Solubilidade, Cinética de polimerização e Grau de Conversão (GC) com corpos de prova (n=3) em forma de disco (10mm de diâmetro por 0,8mm de espessura). Para estes experimentos foram confeccionados espécimes de cimento resinoso contendo sal de difeniliodônio hexafluorofosfato (DFI) que foram fotoativados com aparelho LED Bluephase G2 (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) através de um bloco cerâmico IPS E.max Press, cor MO1 (10mm de comprimento x 10mm de largura x 3mm de espessura) para simular o procedimento de cimentação de uma peça cerâmica. Para cada teste, os espécimes foram fotoativados com diferentes doses de energia (15, 30 e 60 J/cm²) e diferentes concentrações do sal de DFI (0; 5; 1 e 2 mol%). A análise estatística para todas as avaliações foi realizada pelo teste de Tukey com nível de significância de 5%. Foi utilizada análise de variância a dois critérios (acelerador e dose de energia). Pode-se concluir que a adição do sal de DFI melhora as propriedades dos cimentos experimentais, principalmente na interação entre a dose de 30J de energia, com a concentração de 0,5 mol% de DFI, demonstrando que uma maior dose de energia, assim como uma maior concentração de DFI não representam, necessariamente, melhores propriedades nos cimentos experimentais.

PALAVRAS-CHAVE: Sal de ônio, hexafluorofosfato de difeniliodônio, agente de cimentação

ABSTRACT:

The aim of this study was to evaluate the physicochemical properties of experimental resin cements containing Bisphenol A glycidyl dimethacrylate (Bis-GMA), Triethylene glycol dimetacrylate (TEGDMA), camphorquinone, 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate (DMAEMA) and butylated hydroxytoluene (BHT) with different concentrations of hexafluorophosphate diphenyliodonium (DPI) and different energy doses on the cohesive strength test with the specimens (n=10) hourglass shape through the EMIC DL 2000 microtensile under test speed of 0.5 mm/min; Sorption and solubility, kinetics of polymerization and degree of conversion with test pieces (n=3) disc-shaped (10mm diameter x 0.8mm thick). For these experiments were prepared specimens of resin cement containing salt diphenyliodonium hexafluorophosphate (DFI), photocured with LED Bluephase G2 apparatus (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) through a ceramic block IPS e.max Press, MO1 color (10mm length x 10mm wide x 3 mm thick) to simulate the cementation procedure of a ceramic piece. For each test, the specimens were light-cured with different energy levels (15, 30 and 60 J / cm²) and different concentrations of DFI salt (0, 5, 2 and 1 mol%). Statistical analysis for all tests was performed by Tukey test at 5% significance level. It used analysis of variance with two criteria (accelerator and energy dose). It can be concluded that the addition of the DFI salt improves the properties of the experimental cements, especially the interaction between the energy dose of 30J, with the concentration of 0.5 mol% to DFI, demonstrating that a bigger dose of energy, such as a higher concentration of DFI not necessarily represent the best properties in experimental cements.

KEYWORDS: Onium salt, hexafluorophosphate diphenyliodonium, luting agent

SUMÁRIO

1. Introdução.....	8
2.Proposição.....	14
3.Materiais e Métodos.....	15
Delineamento experimental.....	15
Preparo dos CREs.....	15
Resistência coesiva	16
Cinética de polimerização	16
Sorção e Solubilidade	17
4.Resultados	19
5.Discussão.....	22
6.Conclusão.....	24
Referências Bibliográficas.....	25

1. INTRODUÇÃO / REVISÃO DE LITERATURA

Diante do aumento da popularidade da Odontologia estética minimamente invasiva, procedimentos de cimentação adesiva envolvendo cerâmicas livres de metal têm sido realizados com muita frequência. Esse procedimento preconiza o uso de cimentos a base de resina, Bis-GMA (Bisfenol Glicidil Metacrilato) e TEGDMA (Trietileno Glicol Dimetacrilato), pois proporcionam algumas vantagens como adequado selamento marginal, boa retenção inicial e aumento da resistência à fratura da cerâmica (Burke et al., 2002; Anusavice KJ, 2005).

Esses cimentos são classificados quanto ao seu modo de ativação podendo ser quimicamente ativados, fotoativados por uma fonte de luz ou, ainda, sistemas que englobam essas duas abordagens, chamados de cimentos duais (Braga et al., 2002; Di Francescantonio et al., 2013).

Os cimentos resinosos ativados por luz apresentam algumas vantagens frente aos demais, como estabilidade de cor e controle do tempo de trabalho (Hekimoglu et al., 2000; Good et al., 2008). Entretanto, algumas situações clínicas impossibilitam a correta chegada de luz e consequente polimerização satisfatória do compósito, como é o caso da cimentação de pinos intra-radiculares ou cimentação de cerâmicas espessas e opacas, comprometendo a longevidade do tratamento restaurador (Sigemori et al., 2005; Arrais et al., 2009). Uma possibilidade para melhorar a polimerização de compósitos fotoativados, em condições de atenuação da luz ativadora, seria o aumento de sua reatividade. O uso de sistemas fotoiniciadores ternários contendo sal de hexafluorofosfato de difeniliodônio (DFI), canforoquinona e uma amina terciária tem demonstrado aumento na taxa de polimerização, aumento do grau de conversão e das propriedades do polímero final (Dressano et al. 2016; Ogliari et al., 2007; Shin D.H. & Rawls H.R., 2009).

Gonçalves e colaboradores (Gonçalves et al., 2013) mostraram a influência positiva da incorporação do sal de DFI na reatividade de cimentos resinosos experimentais fotoativados. A adição do sal promoveu aumento nas propriedades do polímero, além de aumentar a reatividade e melhorar os valores de conversão monomérica dos cimentos em questão.

No mesmo ano, Palialol (Palialol AR., 2013) avaliou a efetividade destes CREs na união imediata à cerâmica utilizando diferentes protocolos adesivos (uso ou não do adesivo na superfície condicionada da cerâmica). Porém, o uso de uma alta dose

de energia (72J/cm²) para o procedimento de cimentação possivelmente teria mascarado a ação do sal DFI e este não foi capaz de aumentar a resistência de união dos CREs.

Ainda, a adição do sal de DFI em adesivos experimentais, também promove aumento das propriedades mecânicas, aumento da conversão e diminuição de monômeros não reativos (Dressano et al. 2016; Loguercio et al., 2013).

Dessa maneira, o presente estudo teve como objetivo avaliar as propriedades físico-químicas de cimentos resinosos experimentais contendo diferentes concentrações de DFI, assim como diferentes doses de energia, afim de avaliar o tempo de fotoativação para uma maior agilidade no processo de cimentação.

1.1 - COMPOSIÇÃO DO CIMENTO

1.1.1 - MONÔMEROS

Bisfenol A Diglicidil Metacrilato (Bis-GMA) e Trietilenoglicol Dimetacrilato (TEGDMA)

O Bisfenol A Diglicidil Metacrilato (Bis-GMA) é um monômero obtido a partir da resina epóxi e metacrilato de metila. É o monômero de primeira escolha para os materiais odontológicos a base de resina, pois possuem baixa contração, elevado módulo de elasticidade e baixa toxicidade. (Sideridou et al. 2002)

Uma desvantagem desse material é sua baixa viscosidade, em decorrência de pontes de hidrogênio e grupos aromáticos presentes em sua estrutura molecular (Van Landuyt KL et al., 2007). Para contornar esse agravante, monômeros de menor peso molecular são misturados ao Bis-GMA afim de garantir melhores propriedades mecânicas no polímero pela maior mobilidade ao sistema, e também pela incorporação de maior quantidade de partículas a mistura (Peutzfeldt, 1997).

O monômero de baixo peso molecular mais utilizado em conjunto com o Bis-GMA é o Trietilenoglicol Dimetacrilato (TEGDMA) que se caracteriza por ser uma estrutura alifática e ausência de ligações OH (Gajewski et al., 2012). Isso faz com que ocorra uma sinergia entre os dois componentes melhorando o grau de conversão, a fluidez e a formação de cadeias cruzadas do sistema (Lovell LG 1999)

1.1.2 – INICIADOR/CO-INICIADOR

1.1.2.1 – Canforoquinona (CQ) e Dimetilaminoetil metacrilato (DMAEMA)

Iniciadores são componentes responsáveis pelo início da reação de quebra das ligações duplas de carbono entre as cadeias monoméricas para a formação do polímero, o que caracteriza a polimerização. (Dressano D, 2015)

A Canforoquinona (CQ) é o iniciador mais utilizado na odontologia, haja vista sua boa cinética de polimerização e seu comprimento de onda (360-510nm) ser compatível com as fontes de luz presentes no mercado (Sideridou, 2002). Ela por si só não é capaz de produzir radicais livres quando excitada, necessitando de um co-iniciador doador de prótons. (Meereis et al., 2014).

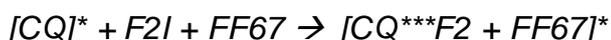
Os co-iniciadores mais utilizados para reações radicalares envolvendo CQ são as aminas terciárias, em especial o Dimetilaminoetil metacrilato (DMAEMA) e o Dimetilaminoetil benzoato (EDAB) (Teshima et al., 2003). Esses reagentes doam prótons para a CQ em estado excitado, o que resulta na formação de radicais livres e consequente reação de polimerização dos metacrilatos (Stansbury, 2000).

1.1.2.2 - Difeniliodônio hexafluorofosfato (DFI)

O sal de ônio é um catalisador da reação de polimerização de metacrilatos baseados em CQ, que melhora as propriedades mecânicas e aumenta a velocidade da reação e a reatividade do sistema (Dressano D et al., 2016). Isso acontece pois ocorre uma transferência de elétrons do sal para a CQ excitada, onde o sal regenera moléculas de CQ inativas por radicais fenil ativos e ainda geram radicais fenil ativos adicionais, aumentando o grau de conversão (Dressano D et al., 2016; Guo X et al., 2008; Ye Q et al., 2009).

O esquema a seguir de Dressano (2015) mostra a reação de polimerização da CQ com o sal de DFI:

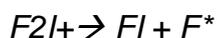
Quando expostos à luz azul, um estado exciplex se forma:



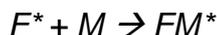
O sal de ônio é reduzido pela transferência de um elétron:



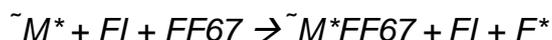
Um radical livre de difeniliodínio se forma, porém é instável e se decompõe rapidamente em feniliodínio e um radical fenil livre, tornando a reação irreversível:



O radical livre formado é efetivo na ligação com o metacrilato:



Os radicais gerados na propagação da polimerização promovem clivagem da ligação carbono iodo, liberando outro radical fenil e aumentando dessa maneira a reatividade:



CQ = Canforoquinona; F2I+FF6 = DFI; F2I = difeniliodíneo M = metacrilato.

Ogliari F. e colaboradores, em 2007, avaliaram a influência do sal de ônio na cinética de polimerização de adesivos dentais à base de resina (Bis-GMA, TEGDMA e HEMA, com iniciador Canforoquinona). O estudo foi feito com diferentes concentrações de DFI (0,25; 0,5; 1; 2; 4 mol%). Quando foi usada somente a Canforoquinona como fotoiniciador, a reação se dava de forma lenta e com baixa conversão de monômeros; mas ao se adicionar o sal de DFI, aumentou o Taxa de polimerização e de conversão, independentemente da concentração de co-iniciador. O sistema ternário de fotoiniciador a taxa de polimerização, necessitando de um menor tempo de fotoativação para uma maior conversão de monômero. Também foi proposto a utilização de um sistema co-iniciador com aminas e sal de ônio.

No mesmo ano de 2007, Ogliari F., e colaboradores, avaliaram o efeito de diferentes concentrações de um solvente orgânico na cinética de polimerização em adesivos dentais à base de resina (monômeros de Bis-GMA, TEGDMA, HEMA), como co-iniciador a amina EDAB em um sistema binário [CQ e EDAB] e um sistema ternário contendo o sal de DFI [CQ, EDAB e DFI]. Foi adicionado diferentes concentrações de solvente (Etanol – 0, 10, 20, 30 e 40% em peso). Foi observado que a adição do DFI apresentou uma forte melhora na cinética das reações reduzindo o efeito inibitório do solvente, fazendo o material se tornar menos sensível a presença de solvente residual antes da fotoativação.

Leal F. e colaboradores, em 2011, avaliaram a influência do sal de ônio em força de microtração adesiva em curto e longo prazo. Foi formulado um adesivo dental modelo contendo Bis-GMA, TEGDMA, HEMA, combinado em 4 grupos diferentes: [CQ], sistema binário [CQ + EDAB] e [CQ + DFI], sistema ternário [CQ + EDAB + DFI]. Os resultados demonstram que a curto prazo (24h) os sistema ternários e binário experimentais e adesivos comerciais apresentaram resultados similares. A longo prazo (1 ano), o sistema ternário manteve aumentada sua força de união à dentina.

Em 2013, Gonçalves L., e colaboradores estudaram o efeito de se adicionar o sal de DFI como co-iniciador da reação de polimerização de um cimento a base de resina, onde foram feitas amostras com diferentes concentrações do sal (0; 0,25; 0,5; 1; 2; 4 mol%), para se estudar a Cinética de Polimerização, módulo de elasticidade, Sorção e Solubilidade e Estresse de Polimerização. Os resultados apresentaram uma significativa melhora nas propriedades do material, mostrando um Módulo de Flexão maior para os grupos contendo DFI, menor Sorção e Solubilidade em concentrações de DFI \geq 0,5%, mas um pequeno aumento no Estresse de polimerização. Conclui-se que a reatividade da polimerização é dependente da concentração do sal de DFI e resulta em uma melhora nas propriedades mecânicas e de reatividade do material sem aumentar drasticamente o Estresse de polimerização.

Em 2016, Dressano D. e colaboradores estudaram a influência de diferentes sistema de fotoiniciadores (Canforoquinona [CQ] e Fenilpropanodiona [PPD]), isoladamente, associados entre eles e combinados com o catalisador co-iniciador hexafluorofosfato de difeniliodônio (DFI) ou não, nas propriedades químicas e mecânicas de adesivos experimentais. Os adesivos foram compostos de 25% de Bis-GMA, 20% de TEGDMA, 10% de GDMA, 25% de HEMA, 2mol% de EDAM como amina co-iniciadora e 20% de etanol como solvente. Os sistemas iniciadores estudados foram separados em [CQ], [PPD], [CQ/PPD], variando as concentrações (0,5 e 1mol%) e concentrações de DFI (0; 0,5; 1mol%). As espécimes (0,6mm de espessura; 1,5mm de largura e 12mm de comprimento) foram avaliadas em relação à sua sorção e solubilidade, resistência coesiva, módulo de elasticidade e resistência à flexão. Os resultados demonstram que a adição do sal de DFI melhorou as propriedades do adesivo e a junção de CQ + PPD, mesmo com menor grau de conversão, proporcionou melhora nas propriedades do polímero final.

2. PROPOSIÇÃO:

O presente estudo teve por objetivo avaliar a influência de diferentes doses de energia nas seguintes propriedades físico-químicas de cimentos resinosos experimentais:

- a) Resistência coesiva;
- b) Sorção e solubilidade;
- c) Cinética de polimerização e grau de conversão;

3. MATERIAL E MÉTODOS:

3.1 - Delineamento experimental

Unidades experimentais: Cimentos resinosos experimentais contendo difeniliodônio hexafluorofosfato (DFI).

Fatores em estudo:

- Fotoativação utilizando as densidades de energia de 15, 30 e 60 Joules (J/cm²);
- Concentrações do sal de DFI: 0; 0,5; 1 e 2 mol%;

Variáveis de resposta:

Foram obtidas por meio dos testes de resistência coesiva, cinética de polimerização e grau de conversão, e sorção e solubilidade.

3.2 - Preparo dos CREs

Foi preparado um composto base a partir da mistura dos monômeros Bisfenol A glicidil metacrilato (Bis-GMA) (Sigma–Aldrich, St. Louis, MO, USA) e Trietileno glicoldimetacrilato (TEGDMA) (Sigma–Aldrich, St. Louis, MO, USA) na proporção 1:1 em massa. Ao composto base foi adicionado 1mol% do iniciador Canforoquinona (Esstech Inc., Essington, Pensilvânia, USA) e 2mol% da amina 2- (dimetilamino) etil metacrilato (DMAEMA) (Sigma–Aldrich, St. Louis, MO, USA) como sistema fotoiniciador. Como inibidor foi acrescido 0,1 mol% de Hidroxitolueno butilado(BHT) (Sigma–Aldrich, St. Louis, MO, USA).

A partir do compósito base, foram preparados quatro grupos experimentais contendo o sal de Difeniliodônio hexafluorofosfato (DFI) (Sigma–Aldrich) nas concentrações de 0,5mol%; 1mol% e 2mol%, sendo um grupo controle, sem a presença do sal. Posteriormente, foi incorporado 60% em massa de partículas de carga bário-alumino-silicato (0,7 µm) (Esstech Inc., Essington, Pensilvânia, USA) em todas as misturas.

Todo o processo de confecção foi realizado em ambiente com temperatura e umidade controladas e sob iluminação de cor amarela. Os componentes foram inseridos em potes à prova de luz e a mistura dos mesmos foi realizada em misturadora DAC 150.1 FVZ Speed Mixer (Flack Tek Inc., Landrum, SC 29356, EUA). Após finalização do processo, os CREs foram armazenados em ambiente refrigerado a 4°C.

Tabela 1. Cimentos com diferentes concentrações do sal de DFI, assim como a dose de energia utilizada para os testes.

Dose de energia (J/cm ²)	Sal DFI (mol%)			
	0	0.5	1.0	2.0
15	G1	G2	G3	G4
30	G5	G6	G7	G8
60	G9	G10	G11	G12

3.3 – Resistência coesiva

Foram confeccionados corpos de prova no formato de ampulheta (n=10) com auxílio de moldes de silicone por adição (Express, 3M ESPE, St. Paul, MN,USA) (Figura 1).

Após inserção do CRE no molde, foi posicionada uma tira de poliéster sobre o cimento e este foi fotoativado por aparelho LED Bluephase G2 (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) utilizando densidade de energia de 15, 30 e 60 J/cm². O processo de fotoativação foi realizado com a interposição de um bloco de cerâmica IPS E.max Press, cor MO1, (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) medindo 10 mm de comprimento x 10 mm de largura x 3 mm de espessura.

Depois de confeccionados, os corpos de prova foram armazenados em estufa 100% de umidade relativa a 37°C por 24h. Posteriormente, foram submetidos ao teste de resistência coesiva por microtração em máquina de ensaio universal EMIC DL 2000(São José dos Pinhais, PR, Brasil), sob velocidade de 0,5 mm/min.

A área da interface de ruptura de cada corpo de prova foi mensurada com paquímetro digital (Mitutoyo Corporation, Tokyo, Japan) para converter os valores fornecidos em Kgf para Mpa através da seguinte fórmula:

$$\text{mPa} = [\text{Kgf} / \text{Área (mm}^2)] \cdot 0,0981 \text{ (constante).}$$

3.4 – Cinética de polimerização

Foram confeccionados corpos de prova (n=3) em forma de disco (10 mm de diâmetro e 0,8 mm de espessura) com auxílio de matriz de silicone por adição (Express, 3M ESPE, St. Paul, MN, USA), foi prensada por 2 lâminas de vidro. O pico de absorção da dupla ligação de carbono (C=C) de metacrilatos em 6165 cm⁻¹ foi registrado antes e depois da fotoativação sob as doses de energia de 15, 30 e 60

J/cm² utilizando aparelho LED Bluephase G2 (Ivoclar vivadent, Lichtenstein). A fotoativação foi realizada com a interposição de um bloco de cerâmica IPS E.max Press (cor MO1, 10 mm de comprimento x 10 mm de largura x 3 mm de espessura) para simular o efeito da atenuação da luz durante um procedimento de cimentação. O monitoramento da cinética de polimerização em tempo real foi realizado em corpos de prova de dimensões iguais com 2 scans por espectro sob resolução de 4 cm⁻¹, fornecendo uma taxa de aquisição de dados maior do que 2 Hz. Os dados da cinética foram coletados continuamente por 5 minutos.

O cálculo do GC foi baseado na proporção entre as duplas ligações de carbono alifáticas e aromáticas, usadas como padrão interno, nos estados polimerizados e não polimerizados. Para o cálculo, foi utilizada a técnica de baseline, traçada pelo software OPUS. O GC foi calculado a partir da seguinte equação: $DC=100 \times [1 - (R_{polimerizado}/R_{n\tilde{a}o\ polimerizado})]$, na qual R representa a razão entre o pico de absorvância em 1638 cm⁻¹ e em 1608 cm⁻¹.

3.5 – Sorção e Solubilidade

O teste de sorção e solubilidade foi realizado de acordo com a ISO4049/2000, porém, com alterações nas dimensões e fotoativação dos corpos de prova.

Foram confeccionados corpos de prova (n=5) em forma de disco (5 mm de diâmetro e 0,5 de espessura), através de matrizes preparadas com silicone por adição (Express, 3M ESPE, St. Paul, MN, USA).

A fotoativação dos corpos de prova foi realizada através de um bloco de cerâmica IPS E.max Press (cor MO1, 10 mm de comprimento x 10 mm de largura x 3 mm de espessura) com aparelho LED BluephaseG2 (Ivoclar vivadent, Lichtenstein) sob densidades de energia de 15, 30 e 60 J/cm², conforme os grupos propostos no presente estudo.

Os corpos de prova foram inseridos individualmente em microtubos de plástico e armazenados em estufa a 37°C, por 24h, e colocados em dessecador contendo sílica gel para dessecamento inicial. Os corpos de prova foram pesados repetidamente em balança analítica digital (Shimadzu AUW220D, São Paulo, SP, Brasil) até que uma massa constante com variação de 0,01mg fosse atingida (m1). Após, o volume das amostras foi mensurado com paquímetro digital (Mitutoyo, Tóquio, Japão). Os espécimes foram inseridos, individualmente, em 1,5 ml de água

destilada (trocada semanalmente) e armazenados em estufa a 37°C, durante sete dias. Passado esse período, o excesso de água foi removido com ajuda de papel absorvente e pesados para obtenção da massa m2. Finalmente, os corpos de prova foram novamente colocados em dessecador e armazenados em estufa a 37°C para nova pesagem periódica até a obtenção da massa constante final (m3). A sorção de água e solubilidade foram calculadas em µg/mm³ pelo ganho ou perda percentual de massa em relação à massa inicial m1, através das fórmulas:

$$\text{Sorção} = \frac{(m_2 - m_3)}{V}$$

$$\text{Solubilidade} = \frac{(m_1 - m_3)}{V}$$

Onde:

m1 = massa inicial, antes da imersão em água destilada, em mg;

m2 = massa após imersão em água destilada, em mg;

m3 = massa após o segundo ciclo de dessecação, em mg;

V = volume das amostras em mm³.

4. RESULTADOS:

4.1 Grau de Conversão (CG) e Cinética de Polimerização:

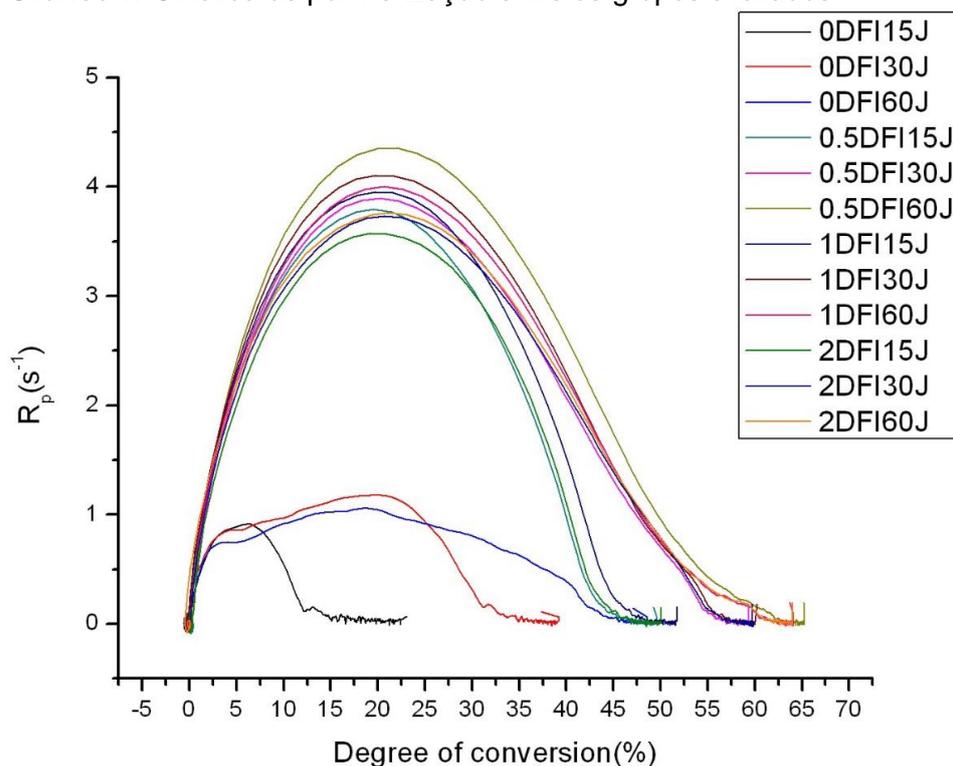
Para o grau de conversão, a adição do sal teve influência positiva em todos os grupos avaliados. O grupo sem a presença do sal obteve os menores valores para o GC. Já os grupos contendo 0,5mol% e 1,0mol% foram os que apresentaram os melhores valores. O grupo com a concentração máxima de DFI (2mol%) foi o que apresentou valores intermediários de GC. Diferentes tempos de fotoativação não exerceram diferenças estatísticas nos grupos avaliados.

Tabela 2. Taxa de polimerização (S^{-1}) de cada grupo obtida através do teste de cinética de polimerização

Dose de energia (J/cm^2)	Sal DFI (mol%)				Dados agrupados
	0	0.5	1	2	
15	0.92 (0.02)	3.79 (0.04)	3.95 (0.22)	3.57 (0.14)	b
30	1.18 (0.05)	3.91 (0.3)	4.11 (0.14)	3.77 (0.15)	ab
60	1.06 (0.07)	4.37 (0.01)	4.06 (0.4)	3.81 (0.13)	a
	C	A	A	B	Dados agrupados

Para taxa de polimerização não houve interação entre os fatores. Letras diferentes (maiúscula para coluna; minúscula para linha) indicam diferença estatística significativa ($p < 0,05$).

Gráfico 1. Cinética de polimerização entre os grupos avaliados



4.2 Resistência Coesiva (RC)

Para todos os grupos, os menores valores para o RC foi atingido quando utilizado a dose de 15J de energia, sendo o grupo na ausência do sal aquele que apresentou o menor resultado entre todos. Quando aplicado a dose de 30 e 60J de energia todos os grupos apresentaram os melhores valores, sem diferença estatística, exceto, novamente, o grupo na ausência do sal, o qual apresentou valores intermediários de RC.

Tabela 3. Valores de resistência coesiva de acordo com a concentração do sal e a dose de energia.

DFI	Dose de energia (J/cm ²)		
	15	30	60
0	9.02(2.76)Cb	24.92(10.10)Bb	62.40(12.96)Aa
0,5	41.74(20.02)Ba	73.27(7.70)Aa	70.20(22.32)Aa
1	45.34(19.06)Ba	83.44(13.13)Aa	76.75(12.02)Aa
2	42.37(18.69)Ba	72.51(10.51)Aa	74.06(15.32)Aa

4.3 Sorção e solubilidade em água

Somente a concentração do DFI apresentou influência nos valores, para o teste de sorção de água. Os grupos contendo a concentração de 1mol% e 2mol% foram os que apresentaram os menores valores, seguido do grupo com 0,5mol% com resultados intermediários e o grupo na ausência do sal apresentando os maiores valores.

Para a solubilidade, a interação se deu tanto pela concentração do DFI como para a dose de energia aplicada. Os menores valores de acordo com a concentração do sal foram encontrados nos grupos contendo 1mol% e 2mol% de DFI, sem diferença estatística entre eles, sendo os grupos sem a presença do sal com os maiores valores e os grupos com 0,5mol% com valores intermediários. Para a dose de energia os menores valores foram para aqueles em que a dose de energia aplicada foi de 60J, seguido dos grupos intermediários com 30J e os grupos onde a energia foi de 15J com os maiores valores. Os grupos apresentando a concentração de 2mol% e 1mol% de DFI ambos com 60J de energia mostraram os menores valores entre todos os grupos, já os maiores foram os grupos sem a presença do sal com 15J e 30J de energia, e os demais apresentaram valores intermediários.

Tabela 4. Valores de sorção de água de acordo com a concentração do sal e a dose de energia.

DFI	Dose de energia (J/cm ²)			
	15	30	60	
0	46.58(12.33)	48.11(5.34)	35.13(4.91)	b
0,5	39.96(14.62)	41.28(9.04)	35.50(10.11)	ab
1	38.20(7.75)	29.56(3.84)	34.38(4.60)	a
2	35.40(4.73)	37.17(11.26)	33.63(4.91)	a

Tabela 5. Valores de solubilidade de água de acordo com a concentração do sal e a dose de energia.

DFI	Dose de energia (J/cm ²)			
	15	30	60	
0	115.5(10.72)	74.95(7.32)	41.40(5.59)	c
0,5	33.70(13.76)	20.12(6.22)	12.58(1.91)	b
1	31.66(2.19)	14.44(2.28)	8.97(3.21)	ab
2	26.43(6.60)	15.11(2.27)	10.19(3.00)	a
	C	B	A	

5. DISCUSSÃO:

Os resultados evidenciaram que a presença do sal de DFI melhorou o GC nos grupos testados, sendo a maior taxa de polimerização naqueles contendo 0,5mol% e 1mol% de DFI, e são independentes da dose de energia avaliada, demonstrando que mesmo com menor dose de energia que a utilizada por Paliolol (72J/cm²), o sal de ônio tem sua eficiência mantida.

Essa melhora é explicada pelo caráter estável e bivalente da molécula do sal de DFI, a qual por um lado é uma fonte latente de cátions pela produção de ácido de Brønsted (Van Landuyt K et al., 2005; Fouassier, J. P. & Lalevée, J., 2012; DeVoe RJ et al., 1992), como também pela geração de radicais livres com a formação de radicais aril durante a polimerização (DeVoe RJ et al., 1992). Além disso ocorre a regeneração das moléculas de CQ através da substituição de radicais inativos e de terminação por radicais iniciadores fenil ativos (Fouassier, J. P. & Lalevée, J., 2012).

As propriedades avaliadas também mostraram melhora em todos os grupos contendo o sal de DFI, já que um polímero mais resistente, com maior quantidade de cadeias cruzadas, é obtido quando se tem um alto GC, na maioria das vezes (Leprince, 2013; Ferracane JL, 2006).

Para os testes de sorção e solubilidade, os melhores resultados dos grupos contendo DFI, deve-se tanto ao fato da natureza hidrófoba dos radicais formados da quebra da molécula do sal de ônio, como também a maior conversão monomérica ocasionada por esses radicais, o que reduz a quantidade de monômeros residuais e, conseqüentemente, sua sorção e solubilidade (Dressano et al, 2016; Guo X et al, 2008).

Quando foi aumentada a dose de energia em todos os testes ocorreu uma melhora nos valores, em decorrência de um melhor polímero formado. Entretanto, a relação entre a maior quantidade de energia, com a maior concentração de sal não mostra resultados estatisticamente melhores que os outros grupos, uma vez que para o teste de RC e sorção os melhores valores podem ser visto na concentração de 0,5mol%, e para o solubilidade em 1mol%. Isso demonstra que a influência do DFI está ligada a velocidade da reação em que a maior conversão monomérica é sua consequência, e em concentrações muito altas podem até inibir o processo de

polimerização (Dressano et al., 2016; Gonçalves LS et al., 2013), fato que pode ser visto nas concentrações acima de 1mol%, as quais não mostram melhora.

No presente estudo, a interposição do bloco de cerâmica foi proposta para simular a cimentação de uma peça cerâmica. Foram realizadas fotoativações com diferentes doses de energia e com diferentes concentrações de sal de ônio, para avaliar sua influência no tempo de fotoativação. O grupo com valores mais promissores foi aquele em que a concentração do sal DFI foi de 0,5mol% com dose de energia de 30J. Isso mostra uma eficiência na velocidade da reação de polimerização pelo sal DFI, mesmo em pequenas quantidades e com energia e tempo reduzido, podendo ser levado em consideração para novos estudos que buscam uma maior agilidade no processo clínico.

6. CONCLUSÃO:

De acordo com os resultados obtidos nesse trabalho pôde-se observar:

- A adição do sal de hexafluorofosfato de difeniliodônio melhora as propriedades dos cimentos experimentais, nas condições avaliadas.
- Uma maior dose de energia, assim como uma maior concentração de DFI, não representam necessariamente melhores propriedades nos cimentos experimentais.
- A interação entre a dose de 30J de energia, com a concentração de 0,5mol% de DFI, foi aquela que apresentou as melhores propriedades nos cimentos experimentais avaliados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1. Anusavice KJ, Phillips materiais dentário. 11 ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2005.
2. Arrais CA, Giannini M, Rueggeberg FA 2009 Effect of sodium sulfinate salts on the polymerization characteristics of dual-cured resin cement systems exposed to attenuated light-activation J Dent. 2009 Mar;37(3):219-27
3. Aug;25(8):1030-8.
4. Braga R R, Ferracane J L 2002 Contraction stress related to degree of conversion and reaction Kinetics. Journal of Dental Research 81: 114-118
5. Burke FJ, Fleming GJ, Nathanson D, Marquis PM 2002 Are adhesive technologies needed to support ceramics? An assessment of the current evidence J Adhes Dent 2002 Spring;4(1):7-22
6. DeVoe, R. J., Olofson, P. M. and Sahyun, M. R. V. (1992) Photochemistry and Photophysics of 'Onium Salts, in Advances in Photochemistry, Volume 17 (eds D. H. Volman, G. S. Hammond and D. C. Neckers), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA.
7. Di Francescantonio M, Aguiar TR, Arrais CA, Cavalcanti AN, Davanzo CU, Giannini M 2013 Influence of viscosity and curing mode on degree of conversion of dual-cured resin cements Eur J Dent 2013 Jan;7(1):81-5
8. 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.
9. Dressano D. Influência de diferentes sistemas de fotoiniciação em propriedades químico-físicas de sistemas adesivos simplificados experimentais. Dissertação (Mestrado em clínica odontológica) – Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP , Piracicaba , SP.
10. Ferracane JL. Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks. Dent Mater 2006;22:211-222.
11. Fouassier, J. P. and Lalevée, J. (2012) Cationic Photoinitiating Systems, in Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.

12. Gajewski VE, Pfeifer CS, Fróes-Salgado NR, Boaro LC, Braga RR. Monomers used in resin composites: degree of conversion, mechanical properties and water sorption/solubility. *Braz Dent J.* 2012;23(5):508-14.
13. 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
14. Good ML, Orr JF, Mitchell CA 2008 In vitro study of mean loads and modes of failure of all-ceramic crowns cemented with light-cured or dual-cured luting cement, after 1 and 30 d of storage *Eur J Oral Sci.* 2008 Feb;116(1)83-8
15. 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): 824-31.
16. 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): 824- 31.
17. Hekimoglu C, Anil N, Etikan I 2000 Effect of accelerated aging on the color stability of cemented laminate veneers *Int J Prosthodont.* 2000 Jan- Feb;13(1):29-33
18. 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.
19. Loguercio AD, Stanislawczuk R, Mittelstadt FG, Meier MM, Reis A. Effects of diphenyliodonium salt addition on the adhesive and mechanical properties of an experimental adhesive. *J Dent.* 2013 Jul;41(7):653-8.
20. 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.
21. *J Dent.* Mar-Apr;30(2):185-9
22. 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.
23. 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;35:583-7.

24. Peutzfeldt A. Resin composites in dentistry: the monomer systems. *Eur J Oral Sci.* 1997; 105(2): 97-116.
25. Shin DH, Rawls HR 2009 Degree of conversion and color stability of the light curing resin with new photoinitiator systems *Dent Mater.* 2009
26. Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G. Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials.* 2002 Apr;23(8):1819-29.
27. Sigemori RM, Reis AF, Giannini M, Paulillo LA 2005 Curing depth of a resin-modified glass ionomer and two resin-based luting agents *Oper Dent.* 2005
28. Stansbury JW. Curing dental resins and composites by photopolymerization. *J Esthet Dent.* 2000; 12(6): 300-8.
29. Teshima W, Nomura Y, Tanaka N, Urabe H, Okazaki M, Nahara Y. ESR study of camphorquinone/amine photoinitiator systems using blue light-emitting diodes. *Biomaterials.* 2003; 24(12): 2097-103.
30. Van Landuyt KL, De Munck J, Snauwaert J, Coutinho E, Poitevin A, Yoshida Y, et al. Monomer–solvent phase separation in one-step self-etch adhesives. *J Dent Res* 2005;84:183.
31. Ye Q, Park J, Topp E, Spencer P. Effect of photoinitiators on the in vitro performance of a dentin adhesive exposed to simulated oral environment. *Dent Mater.* 2009 Apr;25(4):452- 8

Histórico	
Processo	2015/12324-0
Linha de Fomento	Programas Regulares / Bolsas / No País / Iniciação Científica - Fluxo Contínuo
Situação	Em Execução
Vigência	01/09/2015 a 31/08/2016
Beneficiário	Caetano Polezi Martins 
Responsável	Giselle Maria Marchi Baron 
Vínculo Institucional do Processo	Faculdade de Odontologia de Piracicaba/FOP/UNICAMP

Descrição	Data do Evento ▼
Parecer de Assessor ad-hoc Emitido - Relatório Científico 2	27/09/2016
Solicitação enviada a Assessor ad-hoc para emissão de parecer - Relatório Científico 2	22/09/2016
Habilitação Concluída - Relatório Científico 2	15/09/2016
Habilitação Iniciada - Relatório Científico 2	15/09/2016
Submissão - Relatório Científico 2	14/09/2016
Resultado de Despacho Científico Divulgado - Relatório Científico 1	08/03/2016
Emissão de Despacho Científico Concluída - Relatório Científico 1	07/03/2016
Despacho Científico Iniciado - Relatório Científico 1	07/03/2016
Compromisso Cancelado - Prestação de Contas 1	02/03/2016
Recomendação da Coordenação de Área/Programa Concluída - Relatório Científico 1	29/02/2016
Habilitação Concluída - Relatório Científico 1	12/02/2016
Habilitação Iniciada - Relatório Científico 1	12/02/2016
Submissão - Relatório Científico 1	10/02/2016
Assinatura da FAPESP Registrada - Contrato Inicial	09/11/2015
Assinatura do Outorgado Registrada - Contrato Inicial	09/11/2015
Análise da Minuta Concluída - Contrato Inicial	21/10/2015
Preparação da Minuta Concluída - Contrato Inicial	21/10/2015
Verificação da habilitação com resultado "Habilitado" - Contrato Inicial	21/10/2015
Aceite da Concessão com resultado "Aprovado"	20/10/2015
Resultado de Despacho Científico Divulgado - Proposta Inicial	21/08/2015
Emissão de Despacho Científico Concluída - Proposta Inicial	21/08/2015
Preparação de Despacho Científico Concluída - Proposta Inicial	20/08/2015
Pré-Preparação de Despacho Científico Concluída - Proposta Inicial	18/08/2015
Despacho Científico Iniciado - Proposta Inicial	18/08/2015
Recomendação da Coordenação Adjunta Concluída - Proposta Inicial	17/08/2015
Recomendação da Coordenação de Área/Programa Concluída - Proposta Inicial	27/07/2015
Parecer de Assessor ad-hoc Emitido - Proposta Inicial	27/07/2015
Solicitação enviada a Assessor ad-hoc para emissão de parecer - Proposta Inicial	29/06/2015
Indicação de Assessor ad-hoc Concluída - Proposta Inicial	27/06/2015
Habilitação Concluída - Proposta Inicial	25/06/2015
Habilitação Iniciada - Proposta Inicial	25/06/2015
Submissão da Solicitação - Proposta Inicial	16/06/2015