



KAMILA MENEZES GUEDES DE ANDRADE

“INFLUÊNCIA DE DIFERENTES AMINAS EM UM SISTEMA FOTOINICIADOR
RADICALAR TERNÁRIO DE CIMENTOS RESINOSOS EXPERIMENTAIS
CONTENDO SAL DE ÔNIO”

PIRACICABA

2012



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE PIRACICABA

KAMILA MENEZES GUEDES DE ANDRADE

INFLUÊNCIA DE DIFERENTES AMINAS EM UM SISTEMA FOTOINICIADOR
RADICALAR TERNÁRIO DE CIMENTOS RESINOSOS EXPERIMENTAIS
CONTENDO SAL DE ÔNIO

Orientador(a): Profa. Dra. Giselle Maria Marchi Baron

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA À
FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE PIRACICABA DA
UNICAMP PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRA
EM CLÍNICA ODONTOLÓGICA NA ÁREA DE
DENTÍSTICA

Este exemplar corresponde à versão
final da Dissertação defendida pela aluna
e orientada pela Profa. Dra. Giselle Maria
Marchi Baron

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Giselle", is written over a horizontal line.

Assinatura da Orientadora

PIRACICABA

2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR
JOSIDELMA F COSTA DE SOUZA – CRB8/5894 - BIBLIOTECA DA
FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE PIRACICABA DA UNICAMP

An24i Andrade, Kamila Menezes Guedes de, 1988-
Influência de diferentes aminas em um sistema fotoiniciador radicalar ternário de cimentos resinosos experimentais contendo sal de ônio / Kamila Menezes Guedes de Andrade.-- Piracicaba, SP : [s.n.], 2012.

Orientador: Giselle Maria Marchi Baron.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Odontologia de Piracicaba.

1. Fotopolimerização. 2. Conversão. 3. Sorção. 4. Solubilidade. 5. Propriedades mecânicas. I. Marchi, Giselle Maria, 1970- II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Odontologia de Piracicaba. III. Título.

Informações para a Biblioteca Digital

Título em Inglês: Influence of different amines in a ternary radical photoinitiator system in experimental resin cements containing onium salt

Palavras-chave em Inglês:

Photopolymerization

Conversion

Sorption

Solubility

Mechanical properties

Área de concentração: Dentística

Titulação: Mestra em Clínica Odontológica

Banca examinadora:

Giselle Maria Marchi Baron [Orientador]

Maria Cecília Caldas Giorgi

Marcelo Tavares de Oliveira

Data da defesa: 10-12-2012

Programa de Pós-Graduação: Clínica Odontológica



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Odontologia de Piracicaba



A Comissão Julgadora dos trabalhos de Defesa de Dissertação de Mestrado, em sessão pública realizada em 10 de Dezembro de 2012, considerou a candidata KAMILA MENEZES GUEDES DE ANDRADE aprovada.

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

Profa. Dra. GISELLE MARIA MARCHI BARON

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Marcelo Tavares de Oliveira".

Prof. Dr. MARCELO TAVARES DE OLIVEIRA

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Maria Cecília Caldas Giorgi".

Profa. Dra. MARIA CECÍLIA CALDAS GIORGI

DEDICATÓRIA

A **Deus**, pela vida, pela família, pelos amigos. Obrigada senhor por tudo o que me destes. Sempre sinto Tua presença em tudo o que faço, por todos os lugares que ando. Somente em Ti posso ter total confiança, descansar minhas preocupações, recarregar a minha alma, fortalecer minha mente. Somente Tu conheces os mais profundos desejos do meu coração e confio plenamente que Teus planos são feitos especialmente para a minha felicidade. Obrigada pelos dias em que até mesmo o Teu silêncio me fez ver o quanto eu sou feliz, o quanto eu sou abençoada e o quanto eu venci.

Ao meu pai **Wellington**, por tudo. Pela vida, pelo amor, pela educação e disciplina. Obrigada por ter sido um paizão, por ter brincado comigo e por ter feito questão de que eu tivesse uma infância muito feliz. Nunca vou me esquecer de como o senhor me ensinava as tarefas da escola, sempre com muita preocupação com meus estudos. Obrigada por ter me levado ao consultório quando eu era pequena, de ter tido paciência de me explicar tudo o que eu perguntava sobre a odontologia e sobre a vida. Fico feliz em poder ter seguido a sua profissão e principalmente de ser feliz exercendo a odontologia assim como o senhor é. Obrigada por me ensinar a vencer, dando seus exemplos diários de trabalho, esforço e dedicação.

À minha mãe **Ângela**, por tudo. Pela vida, pelo amor, pelos ensinamentos e pelos cuidados que teve comigo. Obrigada pelo incentivo desde a iniciação científica e pela torcida por esse trabalho, mesmo sem compreender muito bem o significado dele.

Aos meus irmãos **Cristiane, Paulo e Davi** pelos muitos momentos de alegria e brincadeiras, sempre me fazendo rir. Apesar da distância, sempre tenho vocês nos meus pensamentos e orações diárias. Obrigada por terem entendido a minha ausência e pela torcida. Amo vocês!

AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

Ao **Professor Doutor Fabio Hiroyuki Ogata Mitsui** da Universidade do Estado do Amazonas. Agradeço muito a confiança que o senhor sempre depositou em mim, acreditando no meu trabalho clínico e científico. Se quando criança eu quis ser dentista quando crescesse pelos exemplos do meu pai, o motivo de eu ter feito este mestrado foi porque eu quis um dia ser igual ao senhor também. O senhor sempre será um exemplo de professor, orientador e educador. Espero um dia fazer por meus alunos o que o senhor teve a grandeza de fazer por mim: dar oportunidade e acreditar. Meus sinceros agradecimentos!

À minha orientadora **Professora Doutora Giselle Maria Marchi Baron**. Quando eu decidi fazer mestrado, senti o medo de ter que sair de casa e sabia das responsabilidades que viriam pela frente. Eu só não sabia que seria tão agradável passar por tudo isso sendo orientada pela senhora. Além dos exemplos do meu pai e do Professor Fabio, tenha certeza de que muitas das suas atitudes serão copiadas por mim. A senhora é um exemplo não só de uma ótima profissional, mas também de uma pessoa humana, que respeita o próximo e zela pelos valores que nós realmente levamos dessa vida. Obrigada por sempre ter dado apoio quando necessário, por ter acreditado neste trabalho e por tornar este tempo que fiquei longe de casa menos difícil. Muito obrigada!

Ao meu namorado **Gustavo**. Você me compreendeu quando eu não me compreenderia se estivesse no seu lugar. Aceitou a distância e sempre fez questão de me ajudar. Fez sempre o possível para continuar ao meu lado e sei que torceu muito pra que este trabalho desse certo. Muito obrigada por tudo... Pelo seu amor e dedicação. Amo você.

Às minhas amigas **Louise** e **Taissa**, pelo tempo que trabalhamos juntas, pelas alegrias e pela sincera torcida. Obrigada pela oportunidade e força que vocês sempre me deram!

Ao meu amigo **Humberto** que sempre acreditou no meu trabalho e deu muita força também, desde a iniciação científica.

À minha tia **Rosimar**, por incentivar desde o início que eu fizesse este curso e por ter ajudado quando precisei.

Às companheiras **Cimara, Silvia, Flávia, Denise e Bruna**. Dividimos a casa, os problemas, as alegrias, os sustos que eu dava em vocês, algumas festinhas, filmes, o sofá, vinhos e principalmente o aprendizado de dividir, ceder e respeitar. Muito obrigada por este tempo de convivência!

AGRADECIMENTOS

À direção da Faculdade de Odontologia de Piracicaba da Universidade Estadual de Campinas, na pessoa do Diretor **Prof. Dr. Jacks Jorge Junior** e do Diretor Associado **Prof. Dr. Alexandre Augusto Zaia**.

Ao **Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)**, pelo auxílio financeiro na concessão da bolsa e à **Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP)**, pela Bolsa (2011/ 04513-7) e Auxílio à Pesquisa (2011/ 21842-4) que possibilitou a realização deste trabalho.

À **Profa. Dra. Renata Cunha Matheus Rodrigues Garcia**, coordenadora dos cursos de Pós-Graduação e ao **Prof. Dr. Márcio de Moraes**, coordenador do Programa de Pós-Graduação em Clínica Odontológica;

Aos **Professores Marcelo Gianinni, Mário Alexandre Coelho Sinhoreti e Regina Maria Puppim Rontani** 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, Prof. Dr. José Roberto Lovadino e Prof. Dr. Marcelo Giannini**, pelos conhecimentos transmitidos que contribuíram para meu crescimento profissional;

À secretária **Mônica**, da área de Dentística, por sempre ter ajudado no que precisei.

Aos **familiares** que sempre torceram por mim.

As queridas amigas do doutorado **Lívia** e **Larissa**, também orientadas pela professora Giselle com quem aprendi e dividi conhecimentos fundamentais.

Aos companheiros de trabalho **Adriano Lima**, **Luciano Gonçalves**, **Ailla Lancellotti** e **Alan Palialol**. Obrigada pela paciência, dedicação e contribuição neste trabalho, até mesmo nos fins de semana. Sou muito grata a tudo que pude aprender com vocês. Muito obrigada!

Às queridas **Milena**, **Priscilla**, **Maria Beatriz (Bia)** e **Maria** do doutorado. Obrigada pela presença de vocês, pelas brincadeiras e ajuda em tudo que precisei.

A amiga **Juliana** da minha turma, pelos cafés, estudos e conversas. Pela parceria na academia e por ter sido sempre tão prestativa.

Ao **Anderson Catelan**, por ajudar sempre que possível nos trabalhos e ser sempre tão paciente para tirar minhas dúvidas.

Ao Engenheiro Mecânico **Marcos (Marcão)** e à funcionária **Selma**, pela presença e presteza de vocês nas tarefas do laboratório de materiais dentários, onde realizei parte desta pesquisa.

Ao Biólogo **Adriano Martins**, pelo auxílio e companheirismo, sempre com paciência esclarecendo minhas dúvidas sobre física e química.

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

À todos os funcionários da limpeza que sempre contribuíram para manter agradável o ambiente de trabalho

*“Quase sempre a menor ou maior felicidade
depende do grau de decisão de ser feliz”*

Abraham Lincoln

RESUMO

O objetivo deste estudo foi avaliar a influência da adição de diferentes concentrações do sal hexafluorofosfato de difeniliodônio (DFI) nas propriedades de cimentos resinosos experimentais fotopolimerizáveis contendo as diferentes aminas terciárias Dimetilaminoetil metacrilato (DMAEMA) e Dimetilaminoetil benzoato (EDAB) em diferentes concentrações. À composição base de monômeros Bis-GMA e TEGDMA (1:1 em peso) foi adicionado 1 mol% do fotoiniciador canforoquinona (CQ) e 0,1 mol% do inibidor Hidroxitolueno butilado (BHT). A adição dos co-iniciadores variou em 0, 0,5 e 1 mol% de DFI; 1 e 2 mol% de DMAEMA; 1 e 2 mol% de EDAB. Cada concentração de amina foi combinada a cada concentração do sal, totalizando 12 grupos experimentais. Após a manipulação da matriz resinosa, 60% em peso de partículas inorgânicas silanizadas de vidro de bário-alumínio-silicato foram adicionadas. As propriedades analisadas foram sorção (SR) e solubilidade (SL) em água destilada (n=5); Resistência à flexão (RF) e módulo de elasticidade (E) (n=10) e Grau de conversão (GC) (n=5). A análise estatística foi realizada com significância de 5%, para cada teste separadamente. Os resultados mostraram que a adição de diferentes concentrações do DFI, DMAEMA e EDAB influenciaram todas as propriedades testadas. Formulações contendo DMAEMA 1 mol% foram mais sensíveis à adição de 0,5 mol% DFI, apresentando aumento do GC, RF, E e diminuição de SR. O acréscimo de 1 mol% DFI aumentou a SR, E e diminuiu a SL e o GC. Cimentos contendo 2 mol% DMAEMA apresentaram aumento no GC, RF e E com adição de 0,5 mol% DFI e menores valores de SL. A amina EDAB 1 mol% foi influenciada pelas duas concentrações de DFI com aumento gradativo da SR e aumento do GC. A concentração de 2 mol% EDAB foi pouco influenciada pela adição do sal. Pode-se concluir que a adição do DFI melhora os cimentos contendo DMAEMA de forma mais significativa que os cimentos contendo EDAB. Formulações com 2 mol% das aminas são mais estáveis para a maioria dos testes realizados.

Palavras-chave: Fotopolimerização, Conversão, Sorção, Solubilidade, Propriedades mecânicas.

ABSTRACT

The goal of this study was to evaluate the influence of the addition of different concentrations of diphenyliodonium hexafluorophosphate (DPI) on the properties of photoactivated experimental resin cements containing dimethylaminoethyl methacrylate (DMAEMA) and dimethylaminoethyl benzoate (EDAB) in different concentrations. To the Bis-GMA/TEGDMA comonomer blend (1:1 in weight) was added 1 mol% of the photoinitiator camphorquinone (CQ) and 0,1 mol% of the inhibitor hydroxyl butyl toluene (BHT). The addition of the co-initiators varied in 0, 0,5 and 1 mol% of DPI; 1 and 2 mol% of DMAEMA; 1 and 2 mol% of EDAB. Each amine concentration was combined to each salt concentration in 12 experimental groups. After the manipulation of the resin matrix, 60% in weight of inorganic silanated particles of Ba-Al-Si glass were added. The analysed properties were sorption (SR) and solubility (SL) in distilled water (n=5); Flexural strength (FS) and elasticity modulus (E) (n=10) and degree of conversion (DC) (n=5). The statistical analysis was done with significance of 5% to each test separately. The results showed that the addition of different concentrations of DPI, DMAEMA and EDAB had an influence on all the tested properties. Formulations containing 1 mol% of DMAEMA were more sensitive to the addition of 0,5 mol% of DPI, presenting an increase on DC, RF, E and decrease on SR. The addition of 1 mol% of DPI increased the SR, the E and decreased the SL and the DC. Cements containing 2 mol% of DMAEMA presented increase on DC, FS and E with the addition of 0,5 mol% of DPI and minor values of SL. The amine EDAB 1 mol % was influenced by the two concentrations of DFI with gradual increase of the SR and increase of the DC. The concentration of 2 mol% of EDAB was little influenced by the addition of the salt. In conclusion, the addition of the DPI improves the cements containing DMAEMA in a more significant way than the cements containing EDAB. Formulations with 2 mol% of the amines are more stable to most of the realized tests.

Keywords: Photopolymerization, Conversion, Sorption, Solubility, Mechanical properties.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	5
3. PROPOSIÇÃO	24
4. MATERIAL E MÉTODOS	25
5. RESULTADOS	36
6. DISCUSSÃO	42
7. CONCLUSÃO	48
REFERÊNCIAS	49

1. INTRODUÇÃO

Os cimentos resinosos, ou agentes de fixação resinosos, são a principal escolha para a cimentação de restaurações indiretas livres de metal, entre elas as facetas e coroas em dentes anteriores. Devido à melhor distribuição de tensões por parte dos cimentos resinosos, as restaurações em cerâmica, têm sua resistência à fratura aumentada com a utilização destes agentes (Groten & Probst, 1997). Pelo seu mecanismo de ativação da polimerização, os cimentos são classificados como ativados quimicamente, por luz, ou dual, unindo os dois mecanismos anteriores citados (Hofmann *et al.*, 2001).

Os mais utilizados são os agentes de fixação resinosos de ativação dual, que unem as características tanto da ativação química quanto da fotoativação, buscando otimizar a conversão de polímeros, mesmo em áreas onde há dificuldade do alcance da luz e sob restaurações mais espessas (Meng *et al.*, 2006). Agentes de fixação com alta conversão polimérica podem apresentar melhores propriedades, baixa quantidade de monômeros não reagidos e/ou lixiviados. Estes monômeros não reagidos causam instabilidade nos compósitos odontológicos em relação às propriedades como a sorção de água e solubilidade, o que pode influenciar negativamente as propriedades mecânicas dos materiais a longo prazo (Ferracane, 2006).

A maior questão sobre a utilização de cimentos fotopolimerizáveis é a dificuldade de uma efetiva ativação através de restaurações indiretas, uma vez que estas promovem acentuada redução na intensidade de energia que atinge o material resinoso. A ativação química, presente nos cimentos duais, poderia compensar a atenuação da passagem da luz pela cerâmica, melhorando os valores de conversão monomérica e as propriedades do material (Hofmann *et al.*, 2001). No entanto, estes agentes de fixação duais possuem maior quantidade de aminas em sua composição. A oxidação destes componentes acarreta alteração significativa da cor do cimento resinoso, podendo comprometer significativamente o resultado estético do procedimento restaurador (Archebas *et al.*, 2011). Dessa

maneira, a utilização de cimentos resinosos fotopolimerizáveis para a fixação de peças protéticas deve ser considerada, principalmente em áreas onde a estética é primordial. As indicações do uso dos agentes cimentantes resinosos fotopolimerizáveis são limitadas a restaurações indiretas menos espessas, como facetas, laminados cerâmicos e restaurações indiretas que não ultrapassem 2mm de espessura (Breeding *et al.*, 1991; Caughman *et al.*, 2001). As maiores vantagens desses cimentos são a estabilidade de cor e maior tempo de trabalho uma vez que a polimerização é controlada pelo operador. Apesar das muitas marcas disponíveis no mercado, e seus diferentes mecanismos de interação com o substrato dentário, ainda não existe um material ideal para a cimentação dos diferentes tipos de peças cerâmicas. Melhorias nas propriedades destes materiais devem ser buscadas, com a finalidade de aumentar a efetividade da polimerização destes cimentos e tornar seu uso adequado às demais situações de cimentação de restaurações indiretas.

Muito se tem especulado quanto às manobras para obter melhor grau de conversão nos compósitos resinosos. Algumas possibilidades são o aumento do tempo de exposição à luz (Lima *et al.*, 2012), com utilização de diferentes densidades de energia (Komori *et al.*, 2010) e aumento da temperatura dos compósitos antes da fotoativação (Mundim *et al.*, 2011). Outra possibilidade é o aumento da reatividade do sistema iniciador presente nestes materiais, utilizando combinações de diferentes concentrações de moléculas responsáveis pela reação de iniciação da polimerização.

Materiais resinosos possuem sistema iniciador comumente formado por uma molécula sensível à luz como fotoiniciador e uma molécula que interage com o fotoiniciador excitado, denominada co-iniciador. Esses sistemas binários geralmente são formados pela canforoquinona e por uma amina terciária (Anusavice, 2005). A utilização de sais de ônio como parte de sistemas fotoiniciadores foi inicialmente descrita por Crivello & Lam (1977), demonstrando que estes sais possuem baixa energia de ligação entre carbono e iodo, permitindo sua decomposição em um radical cátion ariliodo, um radical fenil e um ânion.

Ogliari e colaboradores (2007) demonstraram que a utilização de um tipo de sal de ônio, como parte do sistema fotoiniciador ternário, foi capaz de aumentar a cinética de polimerização de adesivos experimentais. Um dos sistemas abordados neste estudo foi a combinação canforoquinona (CQ) /dimetilaminoetil benzoato (EDAB) /hexafluorofosfato de difeniliodônio (DFI). Gonçalves (2011) avaliou a adição de diferentes concentrações de hexafluorofosfato de difeniliodônio em sistemas fotoiniciadores contendo 1mol% de canforoquinona e 2 mol% de dimetilaminoetil metacrilato (DMAEMA) em cimentos resinosos experimentais. Foi observado que mesmo em baixas concentrações, a adição do sal de ônio foi capaz de aumentar a reatividade desses cimentos. Concentrações acima de 0,25 mol% do DFI mostraram aumentar a cinética e o grau de conversão dos cimentos experimentais. Dessa forma, a incorporação do sal de ônio no sistema fotoiniciador, pode ser considerada como alternativa viável na composição de cimentos experimentais mais reativos.

Muitas aminas já foram sugeridas como sendo aceleradoras, porém, os requisitos estéticos e de biocompatibilidade devem ser considerados. Uma alta concentração de aminas pode tornar o compósito mais susceptível à oxidação, resultando em manchamento (Archegas *et al.*, 2011). Por outro lado, uma concentração muito baixa de aminas em relação à canforoquinona, dificulta a espontânea colisão e reação entre essas moléculas (Brandt *et al.*, 2010), ocasionando a sobra de monômeros não reagidos. A amina dimetilaminoetil benzoato, que é uma efetiva doadora de hidrogênio, pode ser usada em conjunto com a canforoquinona de forma semelhante à DMAEMA em sistemas fotoiniciadores. Mesmo com baixas concentrações de aceleradores, EDAB é capaz de promover uma boa reação de polimerização (Lovell *et al.*, 2003). A principal diferença entre estas duas aminas é sua estrutura na fórmula molecular. EDAB é amina terciária aromática, ou seja, com presença de anel aromático do tipo benzeno na fórmula. DMAEMA é amina terciária alifática, ou seja, de cadeia aberta. Como consequência desta diferença estrutural, EDAB possui maior

facilidade de doar hidrogênios para a canforoquinona, quando esta encontra-se no seu estado excitado (Emami & Söderholm, 2005).

Considerando as diferentes estruturas e a possibilidade da utilização de diferentes concentrações de DMAEMA e EDAB nos materiais resinosos, de forma combinada ou não ao hexafluorofosfato de difeniliodônio e à canforoquinona, torna-se pertinente avaliar os efeitos da interação destes componentes em cimentos resinosos fotopolimerizáveis experimentais.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Cimentos Resinosos: Composição

Cimentos resinosos são compósitos assim como os adesivos e resinas compostas, sendo formados por uma matriz de monômeros e partículas de carga revestidas por um agente de união, que permite a união entre estes dois componentes (Ferracane, 1995).

Em 1997, Peutzfeldt em estudo revisão de literatura mostrou que os compósitos são na verdade uma combinação de ao menos dois componentes diferentes, do ponto de vista químico. Sendo assim, os compósitos odontológicos possuem três divisões sendo elas a matriz, as partículas de carga e um agente de união, geralmente organo-silanos.

A matriz resinosa é a mistura de monômeros contendo sistema fotoiniciador e inibidores da reação de polimerização. As partículas de carga são vidros, quartzo ou sílica coloidal, revestidas pelo agente de união a fim de unir a matriz à carga no momento da reação. São estes componentes que influenciam o desempenho dos materiais em suas propriedades mecânicas para restauração e cimentação. Na matriz resinosa, o Bisfenol A Diglicidil Metacrilato (Bis-GMA) é o monômero mais utilizado. Por ser muito viscoso, precisa ser utilizado em conjunto com monômeros menos viscosos, como o Trietilenoglicol Dimetacrilato (TEGDMA). Esta combinação confere à matriz menos viscosidade, o que permite maior incorporação de partículas de carga conferindo melhores propriedades mecânicas. Além disso, a adição de TEGDMA aumenta o grau de conversão e a formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas. Porém, a diluição do Bis-GMA causa o aumento da contração de polimerização, fator diretamente ligado à durabilidade de restaurações (Peutzfeldt, 1997).

A polaridade dos monômeros também tem importante papel na matriz resinosa. Monômeros dimetacrilatos, principalmente aqueles contendo grupamento éter, podem ser suscetíveis à sorção de água por sua natureza polar.

A água também é uma substância polar, o que facilita a penetração em compósitos com monômeros de mesma natureza. A ligação entre a carga e a matriz pode ser prejudicada pela sorção de água, além da possibilidade de solubilizar para o meio bucal subprodutos como os formaldeídos, que podem ser potencialmente alérgênicos. Por tudo isso, as formulações devem passar por mudanças, a fim de melhorar o desempenho dos materiais resinosos (Peutzfeldt, 1997).

Os monômeros dimetacrilatos mais utilizados são Bis-GMA, TEGDMA e Uretano dimetacrilato (UDMA). O Bis-GMA foi desenvolvido por Bowen e é uma molécula descrita como um éster aromático de dimetacrilato sintetizado a partir de metilmetacrilato e resina epóxica. É um monômero altamente viscoso, de alto peso molecular (512g/mol) o que promove menor contração de polimerização e polímeros com qualidade superior. Os dois volumosos anéis aromáticos presentes na molécula além de tornarem sua estrutura mais rígida, dificultam a sua mobilidade durante a polimerização (Van Laduyt *et al.*, 2007).

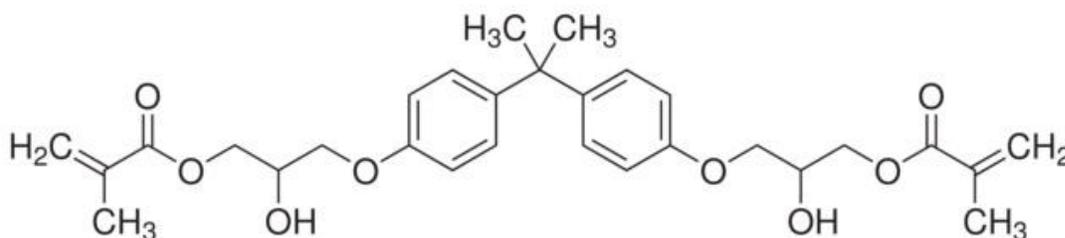


Figura 2.1.1 - Fórmula molecular do Bis-GMA.

Fonte: www.sigmaaldrich.com. SIGMA-ALDRICH®

TEGDMA é comumente utilizado em conjunto ao Bis-GMA, para fins de diluição devido ao seu menor peso molecular (286g/mol). A flexibilidade do TEGDMA compensa a rigidez do Bis-GMA, tornando a conversão dos polímeros maior (Asmussem & Peutzfeldt, 1998).

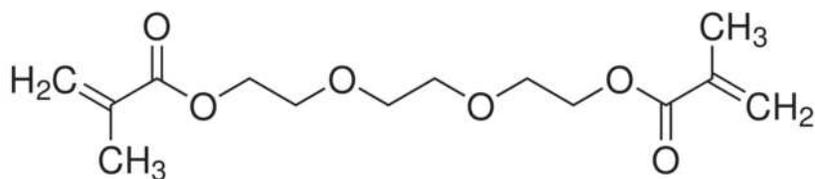


Figura 2.1.2 - Fórmula molecular do TEGDMA.

Fonte: www.sigmaaldrich.com. SIGMA-ALDRICH®

O estudo de Asmussen & Peutzfeldt (2001) avaliou a influência da utilização de monômeros metacrilatos bifuncionais na densidade de ligações cruzadas em compósitos experimentais, variando as proporções entre Bis-GMA e TEGDMA. O estudo foi realizado testando as seguintes proporções: 50:50, 60:40, 50:30, 40:20, 30:10, 20:0. O aumento da concentração de TEGDMA, fez com que a quantidade de ligações duplas remanescentes diminuísse, o que indica maior conversão no polímero formado.

Além dos monômeros base da matriz, os compósitos possuem um sistema de ativação da polimerização. Estes sistemas geralmente são formados pela combinação de uma molécula sensível à luz e um co-iniciador, sendo um sistema de dois componentes. A molécula sensível à luz mais comumente utilizada é a canforoquinona, que necessita ser exposta a um espectro de luz na faixa de 400 a 500 nanômetros (nm), pois seu pico de absorbância é de 470nm, para ser levada a um estado excitado. Uma vez neste estado ela induz uma amina terciária utilizada como co-iniciador no sistema a sofrer quebra de ligação, transformando-se em radicais livres para o início da polimerização ao mesmo tempo em que doa um hidrogênio para a canforoquinona (Anusavice, 2005).

De acordo com a forma como os radicais iniciadores são formados, os fotoiniciadores são divididos em duas classes. A primeira, fotoiniciadores que se decompõem por meio de reações de Norrish tipo I. Estas reações ocorrem pela clivagem da própria molécula, gerando radicais livres. A segunda classe é

composta por fotoiniciadores com reações de Norrish tipo II, onde duas moléculas interagem para a formação de radicais livres. (Schroeder *et al.*, 2007)

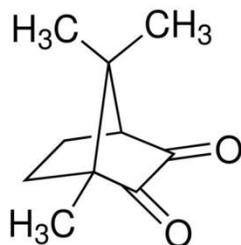


Figura 2.1.3 - Fórmula molecular da canforoquinona

Fonte: www.sigmaaldrich.com. SIGMA-ALDRICH[®]

A canforoquinona requer um co-iniciador para efetiva reação de polimerização. Um co-iniciador é um componente que não absorve fótons, mas interage com a canforoquinona em estado excitado para produzir radicais livres. No caso dos compósitos odontológicos, uma amina terciária é utilizada como co-iniciador (Stansbury, 2000)

Desde 1960, a fotopolimerização de dimetacrilatos tem sido largamente utilizada na odontologia. O sistema iniciador é geralmente formado pela combinação entre canforoquinona e amina. Importantes propriedades são influenciadas por esta composição, como o grau de conversão. Nas formulações, a concentração destes componentes é entre 0 a 2% para a canforoquinona e de 0 a 6% para as aminas. Aminas terciárias aceleram a polimerização em maior extensão que aminas secundárias ou primárias. (Cook, 1992).

Quando um quantum, ou seja, um fóton é absorvido pela canforoquinona nestes sistemas, a carbonila presente na molécula é levada a um estado singleto. A molécula pode voltar ao estado fundamental, liberando a energia em forma de fluorescência, ou passar a outro nível de excitação, o estado tripleto. Neste estado, pode ocorrer a interação com uma amina terciária, formando um estado exciplete. Nesse caso, a amina é um agente redutor doador de elétrons e sofre oxidação, pois doa um átomo de hidrogênio para o grupo

carbonila da canforoquinona. O radical amino é considerado o responsável pela iniciação da polimerização, enquanto o radical formado a partir da cetona não é considerado eficiente e dimeriza (Cook, 1992). Também pode retardar a polimerização, por meio de reações de terminação de cadeias poliméricas (Stansbury, 2000).

Dimetilamietil benzoato (EDAB) e dimetilaminoetil metacrilato (DMAEMA) são exemplos de amins terciárias que podem ser utilizadas em sistemas fotoiniciadores, combinadas à canforoquinona (Teshima *et al.*, 2003; Lovell *et al.*, 2003). EDAB possui maior potencial que DMAEMA para a doação de elétrons para a canforoquinona no estado excipletto. A eficiência destas amins depende de sua estrutura estérica e da possibilidade de seus radicais livres alcançarem as ligações insaturadas dos monômeros (Emami & Söderholm, 2005). A concentração de amina pode ser de 1 a 3 vezes a concentração de canforoquinona (Alvin *et al.*, 2007).

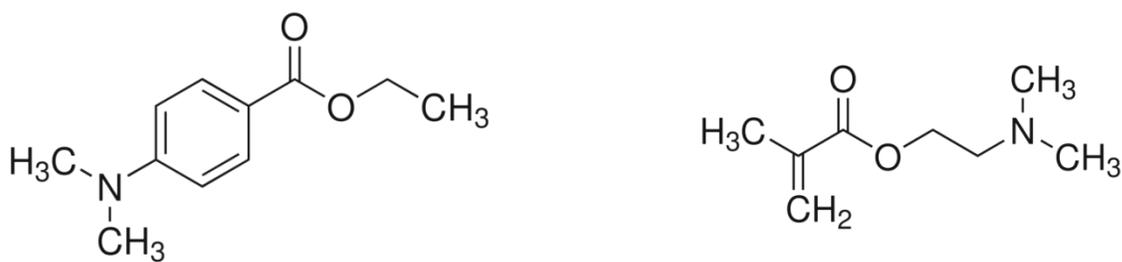


Figura 2.1.4 - Fórmula molecular de EDAB e DMAEMA

Fonte: www.sigmaaldrich.com. SIGMA-ALDRICH[®]

Um compósito também deve conter inibidores, capazes de manter a estabilidade do produto mesmo quando radicais livres são gerados de forma prematura. A exposição ao calor excessivo pode ocasionar esta reação, sendo estas moléculas antioxidantes responsáveis por neutralizar estes radicais. Um dos

inibidores mais utilizados é o hidroxitolueno butilado (BHT), uma molécula de natureza hidrófoba (Van Laduyt *et al.*, 2007).

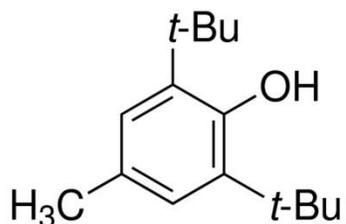


Figura 2.1.5 - Fórmula molecular do BHT

Fonte: www.sigmaaldrich.com. SIGMA-ALDRICH[®]

Além da matriz orgânica, os cimentos resinosos possuem em sua composição partículas de carga inorgânica, que são envolvidas por um agente de união capaz de promover a união destas duas fases no momento da polimerização (Manso *et al.*, 2011). O tamanho pode variar entre 0,04µm até 10µm, dependendo do material (Stansbury, 2000).

2.2 Cimentos Resinosos: Propriedades Mecânicas

A utilização de materiais cimentantes confere à restauração indireta a possibilidade de exercer suas funções na boca. Além do adequado preparo no dente, é por meio deles que as restaurações permanecem em posição e conseguem resistir às tensões geradas pela mastigação, por exemplo. Groten & Pröbster (1997), relataram o efeito de diferentes cimentos à fratura de coroas de cerâmica. Os cimentos utilizados nesse estudo foram Phosphacap (cimento de fosfato de zinco), Ketac-Cem (cimento de ionômero de vidro) e Dual Cement (cimento resinoso). As 120 coroas cerâmicas utilizadas nos ensaios foram confeccionadas com o sistema Empress (Ivoclar) e cimentadas a troquéis

metálicos. Para a realização do teste de resistência à fratura, uma carga foi aplicada com angulação de 45 graus na borda incisal das coroas cimentadas, com velocidade de 0,5 mm/min até a fratura. Os resultados mostraram que os espécimes cimentados com o cimento resinoso apresentaram maiores valores, especialmente quando utilizados em conjunto com o silano e o sistema de cobertura de troquéis Rocatec.

A preocupação em determinar o comportamento de materiais cimentantes sempre foi objetivo de pesquisas, devido ao seu importante papel na durabilidade de restaurações indiretas. Em 1998, Rosentiel e colaboradores em estudo de revisão de literatura, enfatizaram os principais assuntos nas pesquisas até aquele momento como, por exemplo, propriedades mecânicas, sorção e solubilidade em água e estabilidade de cor. O material ideal segundo esse estudo deve ser biocompatível, inibidor de formação de cárie, resistente às forças funcionais além de apresentar boa resistência de união. Também precisa ser estável em relação à sorção e solubilidade no ambiente bucal, baixa contração de polimerização, estabilidade de cor, radiopacidade, adequada espessura de película, adequada viscosidade, adequado tempo de trabalho e de presa. Estes são os parâmetros para análise dos resultados obtidos nos estudos revisados. Cimentos resinosos, segundo o estudo, apresentam boas propriedades mecânicas, bom tempo de trabalho assim como melhor estabilidade de cor, especialmente os fotopolimerizáveis.

Por outro lado, a influência de fatores relacionados à cimentação como espessura de restaurações indiretas, irradiância do aparelho fotoativador bem como o adequado tempo de ativação durante a cimentação são importantes para a análise de propriedades mecânicas dos agentes cimentantes. Watts & Cash (1994) realizaram estudo relacionado à quantidade de luz transmitida através de restaurações estéticas, para avaliar a ativação de compósitos duais ou fotoativados. Para isso, discos foram confeccionados com a espessura variando entre 0,2mm até 5mm e diâmetro entre 8mm e 10mm, os quais foram confeccionados em dentina humana, cerâmica à base de alumina, cerâmica vítrea,

quinze compósitos resinosos e cimento de ionômero de vidro modificado por resina. A análise foi realizada com radiômetro e fotocélula de diodo coletora da luz transmitida através dos diferentes materiais. Esse estudo demonstrou que existe perda na transmissão de luz através de todos os materiais testados, sendo naturais ou não.

Em relação aos diferentes tipos de unidades fotoativadoras disponíveis, Rasetto e colaboradores (2001) analisaram três fontes de luz e sua influência sobre a dureza de um cimento resinoso fotopolimerizável. Três cerâmicas vítreas (Ceramco II, Vitadur Alpha e IPS Empress) foram utilizadas como anteparos sobre os espécimes. A fotoativação foi realizada através destes discos utilizando como cimento a pasta base do cimento resinoso Variolink II, por ser fotopolimerizável. Os resultados obtidos mostraram que todas as variáveis como fonte de luz, tempo de ativação e tipo de sistema cerâmico influenciaram os valores de dureza. Aparelhos de luz halógena convencionais devem ser utilizados pelo tempo de 60 segundos para obtenção de adequada polimerização. Já os aparelhos de luz halógena de alta intensidade, são mais eficientes em menores tempos de fotoativação. Por outro lado, o tempo de 5 segundos preconizado pelo fabricante do arco de xenônio não foi considerado adequado.

As propriedades dos compósitos são influenciadas não só pelo tipo e composição de sua matriz e carga, mas também pelas formas de ativação. Cimentos resinosos apresentam-se comercialmente disponíveis em três formas de ativação: fotopolimerizável, química e dual. Com a finalidade de avaliar a eficiência destas, Hofmann e colaboradores (2001) estudaram a dureza, o módulo de elasticidade e a resistência à flexão de quatro cimentos duais (Cerec Vita DuoCement, Nexus, Variolink II e SonoCem) e um quimicamente ativado (Panavia 21). A pasta catalizadora dos cimentos Variolink II e Nexus é apresentada em duas viscosidades, sendo a de alta viscosidade escolhida para as análises. O fabricante destes cimentos recomenda o uso destas pastas de forma isolada, para a utilização do cimento apenas no modo fotopolimerizável para cimentação de facetas. Os espécimes confeccionados para o módulo de elasticidade e

resistência a flexão foram confeccionados de acordo com a ISO 4049. Após a análise dos resultados, os autores concluíram que a ativação química em conjunto com a fotoativação é eficiente em cimentos duais. Esses cimentos, quando utilizados na forma dual apresentaram melhores propriedades, mesmo com a presença da espessura da porcelana durante a ativação.

Uma importante característica necessária ao cimento é a estabilidade no ambiente bucal. Em 2006, Ferracane avaliou os fatores envolvidos nos processos higroscópicos e degradação hidrolítica dos compósitos odontológicos. Esse estudo de revisão foi baseado na literatura de 30 anos até aquele momento. Os polímeros apresentam características hidrófilas dependentes dos monômeros que os compõem. Os monômeros mais comumente utilizados nos compósitos odontológicos são o Bis-GMA, UDMA e TEGDMA, que podem ser combinados entre si ou com outros monômeros nas formulações. Uma análise estrutural da fórmula destes monômeros mostra a presença de grupos susceptíveis à degradação hidrolítica como éster, uretano e éter, assim como grupamentos hidroxila.

O TEGDMA tem papel importante na formação das ligações cruzadas. A água penetra no polímero através de porosidades e espaços intermoleculares, podendo causar espaçamento entre as cadeias poliméricas. Assim, polímeros com maior densidade de ligações cruzadas poderiam ser menos susceptíveis à sorção de água. Além disso, a reação de polimerização pode apresentar monômeros não reagidos remanescentes, assim como iniciadores, oligômeros e íons nos compósitos com carga.

Em 2001, Örtengren e colaboradores avaliaram a sorção e solubilidade de compósitos dentais e identificaram os monômeros liberados durante o armazenamento em água. Foram utilizados no trabalho um compósito restaurador (TPH Spectrum), dois compósitos para fabricação de coroas e pontes (Alcaglass e Targis) e três cimentos resinosos (Sono-Cem, C & B Cement e Variolink II). A água utilizada para armazenar os espécimes foi utilizada para identificar os

monômeros liberados através de HPLC (High Performance Liquid Chromatography – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência).

O cimento resinoso Sono-Cem apresentou os menores valores de sorção assim como foi o que menos liberou monômeros para o meio. Após quatro horas de armazenamento, os cimentos C & B e Variolink II liberaram principalmente o TEGDMA na análise por HPLC, onde o Bis-GMA também foi identificado. A maior liberação de TEGDMA seria explicada por ser uma das menores moléculas utilizadas nos compósitos. Além disso, apesar da ausência de grupamentos hidroxila, possui em sua estrutura o grupo éter, que apresenta afinidade com a água.

Os autores concluíram que a composição da matriz é importante na análise do comportamento de sorção e solubilidade dos materiais. Além disso, foi nos primeiros sete dias de armazenamento que a maior liberação de monômeros para o meio ocorreu. Em trabalho posterior foi constatado que nas primeiras semanas de imersão ocorre de forma mais intensa a sorção de água, sendo o período de sete dias considerado adequado para armazenamento de amostras (Chutinan *et al.*, 2004).

Sideridou e colaboradores (2003) avaliaram a sorção e solubilidade em água e o módulo de elasticidade de duas resinas compostas comerciais (Z100 e Z250) e nove misturas de compósitos experimentais. Os compósitos experimentais variavam entre 50/50% ou 70/30% em peso dos componentes, sendo o Bis-GMA combinado com TEGDMA, UDMA e Bisfenol A polietileno glicol diéter dimetacrilato (Bis-EMA). O sistema iniciador de todos os compósitos experimentais foi constituído de 2mol% de Canforoquinona e 2mol% de DMAEMA.

Para os testes de sorção e solubilidade foram confeccionados 5 espécimes para cada grupo com 12mm de diâmetro e 1mm de espessura, fotoativados com luz halógena. Após a obtenção da massa inicial (massa 1), os espécimes foram mantidos por 7 dias em água destilada para obtenção da massa 2 e em seguida novamente acondicionados em dessecador para obtenção da

massa 3. As medidas de diâmetro e espessura de cada espécime foram utilizadas para o cálculo do volume.

Os resultados mostraram que os polímeros compostos apenas por TEGDMA não apresentaram valores aceitáveis de sorção, sendo mais solúveis que polímeros compostos apenas por Bis-GMA. O monômero TEGDMA em si, possui caráter hidrófilo, e sua diferença estrutural pode ter ocasionado a diferença em relação à sorção enquanto polímeros. Os valores de solubilidade foram satisfatórios para polímeros compostos com estes dois monômeros combinados. TEGDMA tem capacidade de formar polímeros mais densos, porém, menos homogêneos. Polímeros gerados por polimerização com radicais livres apresentam uma maior heterogeneidade espacial. Isso causa um maior número de microporos, o que favorece a sorção de água. Estes sítios de heterogeneidade são formados desde o início da polimerização, resultando em zonas de polímeros de alta densidade em meio a monômeros não reagidos (microgéis). O polímero resultante tem uma morfologia contendo microgéis aprisionados em aglomerados poliméricos que por sua vez, se ligam a outros aglomerados.

Os valores obtidos para o módulo de elasticidade levaram à conclusão de que TEGDMA possui maior densidade de ligações cruzadas e maior flexibilidade, devido a sua estrutura monomérica alifática. O efeito da rigidez conferida pela presença de ligações de hidrogênio foi demonstrado no polímero de Bis-GMA, que possui duas hidroxilas (OH) com potencial para este tipo de ligação. Polímeros formados pela combinação dos dois monômeros apresentaram maior módulo de elasticidade, provavelmente pela ligação entre o grupo hidroxila (OH) do Bis-GMA e o grupo carbonila (C=O) ou éter (-O-) do TEGDMA. Os maiores valores de módulo para polímeros com TEGDMA mostram o efeito antiplástico deste. As resinas compostas testadas apresentaram maiores valores de módulo de elasticidade que os polímeros experimentais provavelmente pela presença das partículas de carga. A resina Z250 obteve menores valores de sorção e solubilidade que a resina Z100.

Os autores concluíram que a utilização do TEGDMA nas formulações resulta em polímeros mais densos, porém mais flexíveis, com maior sorção de água e menor liberação de monômeros não reagidos. O Bis-GMA é o mais rígido e absorve menos água. A combinação destes dois monômeros resultou em maiores valores para o módulo de elasticidade.

No ambiente bucal, os cimentos estão em contato com a umidade principalmente o fluido sulcular. Portanto, é considerado um ponto de vista importante o comportamento de sorção e solubilidade desses materiais, frente à longevidade das restaurações indiretas. Meşe e colaboradores (2008) avaliaram a sorção e a solubilidade de agentes cimentantes em diferentes soluções. Foram confeccionados 10 espécimes de 10mm de diâmetro por 2mm de espessura para cada cimento (GC Fuji Plus, RelyX Luting 2: cimentos de ionômero modificados por resina, Maxcem, seT, Panavia F, RelyX Veneer, Nexus 2 e VariolinkII: cimentos resinosos), totalizando oitenta espécimes.

Dos dez espécimes de cada grupo, 5 foram armazenados em água destilada e 5 em solução contendo 50% de álcool e 50% de água. A análise dos resultados mostrou que independente da solução de armazenamento, os cimentos de ionômero de vidro modificados por resina apresentaram os maiores valores de sorção e solubilidade. Entre os cimentos resinosos, os maiores valores de sorção estiveram presentes nos cimentos com menor quantidade de carga. A sorção e a solubilidade se mostraram dependentes do tipo, quantidade e tamanho da carga, agentes de ligação, natureza da matriz monomérica e tipo de solução de armazenamento.

Para avaliar a sorção e solubilidade de cimentos odontológicos, Gerdolle e colaboradores (2008) utilizaram 2 cimentos resinosos (Variolink II e Panavia F), um cimento resinoso modificado por poliácido (Resinomer) e um cimento de ionômero de vidro modificado por resina (Fuji Plus). Foram confeccionados 5 espécimes para cada cimento, com 15mm de diâmetro por 1mm de espessura. A análise dos resultados mostrou que o cimento de ionômero de

vidro apresentou valores de sorção 4 vezes maiores que os do cimento resinoso modificado por poliácidos e 12 vezes maior que os cimentos resinosos.

A análise das massas após a imersão em água mostrou que a sorção ocorreu na maior parte nas primeiras 24 horas. A maior solubilidade foi também para o cimento de ionômero de vidro, enquanto os outros três cimentos obtiveram valores similares. Os cimentos resinosos mostraram-se mais apropriados para os requisitos de uma cimentação durável.

2.3 Sistemas fotoiniciadores experimentais

A fotoativação tem sido utilizada nas últimas décadas como padrão para a polimerização de compósitos resinosos odontológicos. Incorporado à matriz dos compósitos, está um sistema fotoiniciador, composto por moléculas capazes de gerar radicais livres para a iniciação da polimerização.

Ogunyinka e colaboradores (2007) avaliaram a influência do tipo e concentração de iniciador e co-iniciador em compósitos experimentais, utilizando o grau de conversão e a mudança na transmissão de luz durante a polimerização. Para o estudo, o compósito experimental foi formulado com a proporção de 6:4 de Bis-GMA e TEGDMA. Foram utilizados nos sistemas fotoiniciadores a canforoquinona, fenil propanodiona (PPD) e o benzil na concentração de 0,2%. Os co-iniciadores utilizados foram EDAB, *N, N*-cianoetil metilanilina (CEMA) e *N,N*-dietanol-*p*-toluidina (DEPT) nas concentrações de 0%, 0,1% e 0,3%. Partículas silanizadas foram adicionadas 74% em peso.

Foram confeccionados 3 espécimes cilíndricos para cada grupo, com 4mm x 2mm de espessura. A fotoativação foi realizada com luz halógena e LED, com variações de tempo de 10, 20 e 40 segundos. Um sistema óptico-eletrônico acoplado contendo um fotodiodo foi utilizado durante todo o período da fotoativação, para medir a irradiância total através do espécime. Para o grau de conversão, pelo método de espectroscopia de reflectância difusa, foram utilizados estes mesmos espécimes.

Os resultados mostraram que a canforoquinona obteve bons valores de grau de conversão para ambas as fontes de luz, enquanto os outros iniciadores, precisaram de maiores exposições para a obtenção de resultados aceitáveis. O papel do co-iniciador EDAB e do tempo de ativação foi evidenciado pelos menores valores de grau de conversão quando a concentração utilizada foi de 0% por 10 segundos (19%) em contraste à concentração de 0,3% por 40 segundos (65%).

Com o objetivo de comparar a eficiência de sistema fotoiniciador composto por canforoquinona/amina, Schroeder & Vallo (2007) realizaram um estudo variando a concentração do sistema. Uma matriz base de Bis-GMA e TEGDMA na proporção 70:30 foi confeccionada e adicionada a ela uma concentração de 0,5% ou 1,5% de canforoquinona combinada à equivalente proporção das aminas DMAEMA, EDAB, DMPOH (4(*N,N*dimetilamino) fenetil álcool) e TMA (*N,N*3,5 tetrametilnilina). Dois cimentos a mais foram confeccionados com a concentração de DMAEMA e EDAB em 0,25%, para analisar o comportamento nestas concentrações. O grau de conversão foi analisado de acordo com diferentes tempos de fotoativação utilizando LED durante 2, 10, 20, e 40 segundos. O método utilizado foi a espectroscopia de infravermelho próximo.

Os resultados obtidos mostraram que as aminas aromáticas (EDAB, DMPOH e TMA) alcançaram maior conversão nos primeiros 10 segundos. O aumento da concentração de canforoquinona resultou em aumento do grau de conversão, onde a concentração de 1,5% ocasionou o aumento em 20% da conversão comparada a concentração de 0,5%.

No compósito contendo DMAEMA, a conversão mostrou-se de forma mais gradual, dependendo de maiores tempos de exposição à luz. Para a concentração de 0,25% de CQ/DMAEMA, o tempo necessário para conversão foi de 90 segundos. Sendo assim, DMAEMA foi menos eficiente que as aminas aromáticas. A explicação para este fato seria que DMAEMA é menos reativa, tendo maior tendência a ligar-se a oxigênios que as aminas aromáticas. Além

disso, pode formar oligômeros durante a formação de radicais livres, por ter em sua composição uma dupla ligação entre carbonos.

O aumento proporcional entre CQ/DMAEMA e CQ/EDAB, não alterou o grau de conversão final das formulações. Porém, é recomendado o uso de mínima concentração de canforoquinona, devido a sua coloração amarelada e possível comprometimento estético.

A busca pela qualidade de conversão dos monômeros vem sendo o alvo de várias pesquisas, não só buscando uma adequada concentração das moléculas iniciadoras da reação de polimerização, mas também a possibilidade de sistemas alternativos, contendo outras classes de moléculas. Em 1977, um estudo demonstrou a síntese de sais de ônio para a ativação de compostos monoméricos. Sais de ônio são moléculas que possuem um íon e um contra-íon (ânion e cátion). O cátion geralmente é um haleto orgânico, composto derivado de hidrocarboneto, onde ocorre a substituição de um ou mais hidrogênios da molécula por átomos de halogênios (Flúor, Cloro, Bromo, Iodo e Astató) elementos do grupo 7A da tabela periódica.

Crivello & Lam (1977) sintetizaram os seguintes sais de ônio: 3,3-Dinitrofeniliodônio Hexafluorarsenato, Dinitrofeniliodônio Fluorborato e 4-Metoxidinitrofeniliodônio Fluorborato. Estes sais foram submetidos à fotodecomposição, mensuração de quanta produzido e fotopolimerização. Foi demonstrado através destes testes que estes compostos possuem potencial para gerar radicais livres, pois a fotólise não ocorre de forma restrita e os radicais gerados do tipo aril possuem energia suficiente para a difusão no local da polimerização.

Os três sais sintetizados mostraram-se eficientes de forma similar na geração destes radicais. É relatado nesse estudo que a sensibilização destes compostos é dada no espectro ultravioleta. Uma vez sensibilizado, decompõe-se facilmente em um radical cátion ariliodo, um radical aril e um ânion devido à baixa energia de ligação presente entre Carbono e Iodo (entre 26 e 27 kcal/mol). Os estudos da fotopolimerização indicaram a eficiência destes radicais em gerar

polímeros, através de polimerização catiônica em uma grande variedade de monômeros, como os éteres cíclicos.

Para que ocorra a decomposição destes sais, seria necessário um espectro de luz não visível (UV). Porém, a maioria das fontes de luz utilizadas atualmente possuem um espectro mais limitado, como alguns LEDs. Sendo assim, a utilização dos sais de ônio em espectro de luz diferente de sua absorbância, exige a utilização de outra molécula que seja fotossensível a fim de promover a decomposição do sal.

Hua e colaboradores (2002) estudaram o desenvolvimento de moléculas para potencializar a decomposição dos sais de ônio. Os sais de ônio utilizados foram Deciloxifenil feniliodônio hexafluoroantimonato, Deciloxifenil difenilsulfônico hexafluoroantimonato e Dodecilfenacilsulfônio hexafluoroantimonato. Foram adicionados a uma matriz de monômeros contendo Bis(3-etil-3-oxetanilmetil) éter, Dióxido de Limonano e 3,4-Epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexancarboxilato. Os fotoiniciadores utilizados nesta formulação foram o óxido de ciclohexeno 0,1 mol% e 2mol% e 1-piranometanol. A fotoativação foi realizada com luz ultravioleta durante 10 minutos. A cinética da reação e a fotossensibilização catiônica dos compostos foi monitorada pela Espectroscopia Infravermelha Transformada de Fourier em Tempo Real (FT-RTIR). Os fotossensibilizadores foram efetivos também em testes envolvendo luz visível.

Assim como outras moléculas foram utilizadas juntamente aos sais de ônio, um sistema contendo canforoquinona como molécula fotosensível poderia ser eficiente na decomposição destes sais e na geração de radicais livres. Com este objetivo, Ogliari e colaboradores (2007) avaliaram adesivos experimentais contendo no sistema fotoiniciador um sal de ônio, uma amina terciária e canforoquinona. Os adesivos experimentais foram formulados a partir de uma matriz de Bis-GMA 50%, TEGDMA 25% e HEMA (Hidroxietil metacrilato) 25%. Os sistemas fotoiniciadores testados foram: 1) canforoquinona 1mol%, 2) canforoquinona 1mol% + hexafluorofosfato de difeniliodônio (0,25; 0,5; 1; 2;

4mol%), 3) canforoquinona 1mol% + dimetilaminoetil benzoato (0,25; 0,5; 1; 2; 4mol%), 4) canforoquinona 1mol% + dimetilaminoetil benzoato 2mol% + hexafluorofosfato de difeniliodônio (0,25; 0,5; 1; 2; 4mol%).

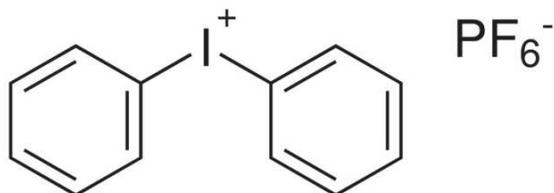


Figura 2.3.1 - Fórmula molecular do DFI

Fonte: www.sigmaaldrich.com. SIGMA-ALDRICH®

A cinética de polimerização foi avaliada por espectroscopia transformada de Fourier em tempo real durante a fotoativação. Os resultados demonstraram que o sistema ternário (CQ + DFI + EDAB) obteve os maiores valores na cinética de polimerização e no grau de conversão. Independente da concentração de DFI, os valores para o grau de conversão se igualaram após os primeiros 10 segundos de fotoativação. Assim, os sistemas compostos por três componentes são alternativas mais eficientes em função de menores tempos de fotoativação. A possível explicação para a ocorrência desta reação inicia-se no estado excitado da canforoquinona, devido à utilização de fonte de luz com emissão do seu espectro de absorvância (400nm – 500nm). Assim, quando o estado exciplex da canforoquinona é formado junto ao sal de ônio, este recebe um elétron. Assim, o sal decompõe-se em Feniliodínio e um radical fenil livre. O radical fenil tem potencial para iniciar a reação de polimerização dos monômeros metacrilatos. Além disso, os radicais metacrilatos que são gerados com o início da polimerização podem clivar a ligação carbono-iodo do segundo produto da decomposição do sal, o feniliodínio ou até mesmo do sal. Assim, mais radicais são gerados promovendo a reação de polimerização (Ogliari *et al.*,2007).

Em 2008, Guo e colaboradores verificaram os efeitos da quantidade de água e da composição do sistema iniciador em um compósito experimental. Uma matriz monomérica de Bis-GMA e HEMA foi formulada na proporção em massa 60:40. Os dois sistemas iniciadores testados foram 1% hexafluorofosfato de difeniliodônio + 0,5% canforoquinona + 0,5% dimetilaminoetil metacrilato e 1% hexafluorofosfato de difeniliodônio + 0,5% canforoquinona + 0,5% dimetilaminoetil benzoato. Dentre estes reagentes, CQ e EDAB são relativamente hidrófobos, enquanto DMAEMA e DFI são hidrófilos. As concentrações de água utilizadas foram de 5, 10 e 15%.

O monitoramento das reações foi feito em tempo real através de espectrofotômetro infravermelho transformado de Fourier, onde as formulações foram colocadas diretamente sobre o cristal e fotoativadas. A análise dos resultados mostrou que o sistema iniciador binário (CQ/amina) obteve o máximo de polimerização em 40 segundos, enquanto o sistema ternário (canforoquinona/amina/DFI) obteve em 20 segundos. O sistema mais afetado pela presença de água foi CQ/DMAEMA, que também obteve a menor taxa de polimerização sem a presença de água em relação aos outros sistemas.

Para os sistemas ternários, contendo o DFI, a presença de água não afetou a taxa de polimerização. Apesar de os valores de CQ/DMAEMA terem sido os piores, a adição do sal de ônio tornou este o melhor sistema quando a concentração de 15% de água foi adicionada. A melhora dos valores com a adição do sal seria pela presença de radicais tanto hidrófobos a partir do sal, quanto hidrófilos a partir de DMAEMA. Os autores indicaram que a molécula hidrófila DMAEMA é aparentemente incompatível com a matriz relativamente hidrófoba Bis-GMA/HEMA. A adição do DFI aumentou a conversão de maneira significativa. Apesar da natureza hidrófila do sal DFI, de caráter iônico, os radicais gerados por ele são relativamente hidrófobos. Exceto para CQ/DMAEMA/DFI, os demais sistemas ternários apesar de apresentarem menores taxas de polimerização, apresentaram maior grau de conversão em presença de água.

O pior desempenho de DMAEMA poderia ser explicado por sua natureza hidrófila em contraste à CQ de natureza relativamente hidrófoba. Na presença de água, a separação de fases pode ocasionar a localização da CQ na fase hidrófoba do bis-GMA, enquanto a DMAEMA na fase hidrófila do HEMA. Isto diminui a chance de contato entre as moléculas, gerando menos radicais. No caso da combinação CQ/EDAB, ambos localizam-se na fase hidrófoba do bis-GMA. Os autores concluíram que a presença do sal pode reciclar a canforoquinona, gerando radicais fenil hidrófobos, efetivos em iniciação de polimerização.

Gonçalves (2011) avaliou a utilização de hexafluorofosfato de difeniliodônio em cimentos resinosos experimentais. A matriz base foi composta de Bis-GMA e TEGDMA 1:1 mol% e as concentrações 0, 0,25%, 0,5%, 1% ou 2% do sal foram adicionados. O sistema fotoiniciador também foi composto por 2mol% de DMAEMA e 1mol% de CQ. Como inibidor, foi adicionada a concentração de 0,1mol% de BHT. Partículas silanizadas de bário-alumino-silicato foram adicionadas 60% em peso. Algumas das propriedades analisadas foram a sorção, a solubilidade e a cinética de conversão. Para os testes de sorção e solubilidade, as amostras foram confeccionadas com 1mm de espessura por 5 mm de diâmetro e foram armazenadas em água destilada pelo período de 21 dias.

Os resultados obtidos mostraram que a adição do sal aumentou a cinética de polimerização, principalmente em concentrações superiores a 0,25% e inferiores a 2%. Além disso, a solubilidade apresentou menores valores com a utilização do sal. O autor concluiu que a concentração de 0,5% do sal DFI parece ser a mais conveniente para a utilização em cimentos resinosos experimentais.

O sistema iniciador radicalar ternário utilizando DFI é uma alternativa viável para a obtenção de adesivos dentais e compósitos para cimentação mais reativos. Desta forma, torna-se pertinente avaliar os efeitos da adição deste sal combinado a diferentes aminas terciárias em diferentes concentrações.

3. PROPOSIÇÃO

O objetivo deste estudo foi avaliar o comportamento de cimentos resinosos experimentais com diferentes combinações de hexafluorofosfato de difeniliodônio e aminas terciárias através de:

- Sorção e solubilidade em água destilada;
- Resistência à flexão e módulo de elasticidade;
- Grau de conversão.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Reagentes

Os reagentes utilizados para a manipulação dos cimentos resinosos fotopolimerizáveis experimentais são mostrados nas figuras 4.1.1 e 4.1.2. Canforoquinona (CQ), partículas silanizadas de vidro de bário-alumínio-silicato, Canforoquinona (CQ), partículas silanizadas de vidro de bário-alumínio-silicato,



Figura 4.1.1- (A) Bis-GMA; (B) TEGDMA; (C) partículas silanizadas de bário-alumino-silicato 0,7 μ m; (D) BHT.

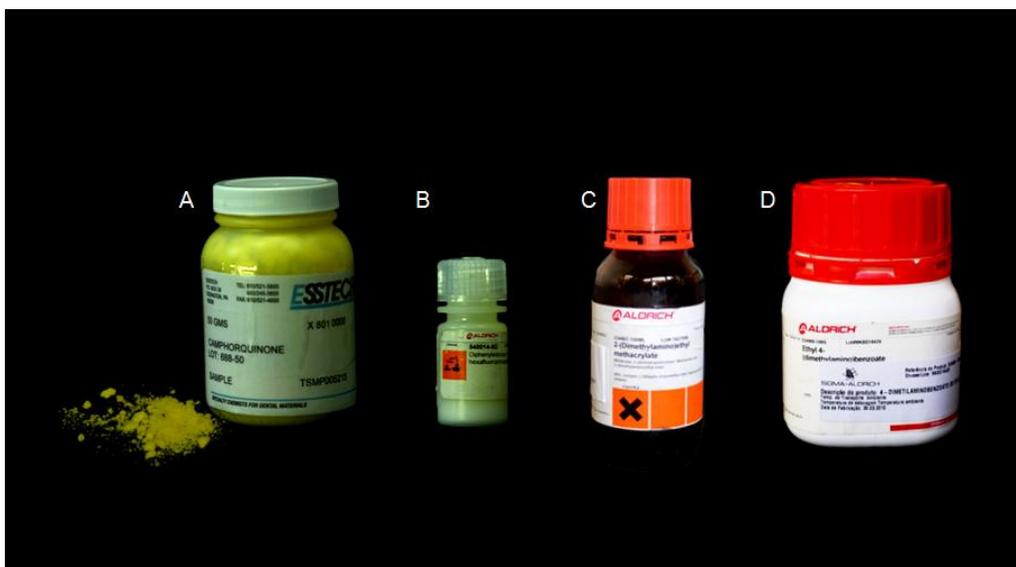


Figura 4.1.2- (A) Canforoquinona; (B) Hexafluorofosfato de difeniliodônio; (C) DMAEMA; (D) EDAB

Bisfenol A Glicidil Metacrilato (Bis-GMA) e Trietilenoglicol Dimetacrilato (TEGDMA), foram fornecidos por Esstech Inc. (Essington, PA, USA) e utilizados sem purificações adicionais. Dimetilaminoetil metacrilato (DMAEMA), Dimetilaminoetil benzoato (EDAB), Hidroxitolueno butilado (BHT) e Hexafluorofosfato de difeniliodônio (DFI) foram adquiridos em Sigma-Aldrich (Millwaukee, WI, EUA) e utilizados sem processamentos adicionais.

4.2. Preparo dos cimentos experimentais

Um composto base foi obtido a partir da mistura dos monômeros Bis-GMA e TEGDMA na proporção 1:1 em massa. Ao composto base foi adicionado como sistema fotoiniciador 1mol% de CQ e a variação das seguintes aminas terciárias: DMAEMA que foi utilizado nas concentrações de 1mol% ou 2mol% e EDAB que foi utilizado nas concentrações de 1 mol% ou 2mol%. Uma quantidade de 0,1mol% de BHT foi adicionado à mistura como inibidor.

A partir do composto base, diferentes misturas de compósitos foram obtidas com o acréscimo do sal DFI nas concentrações: 0 (controle), 0,5 mol%, e 1 mol%, definindo assim doze cimentos resinosos fotopolimerizáveis experimentais. Os componentes foram pesados em balança analítica digital, (Modelo DV215CD OHAUS, México, D.F) com precisão de 0,01mg.

A manipulação dos cimentos foi realizada em ambiente com umidade controlada e com luz fluorescente amarela para evitar a interação do ambiente com o sistema iniciador. A mensuração de massa dos monômeros e demais componentes utilizados foi realizada em balança analítica de precisão. No Quadro1 estão dispostos os componentes e as concentrações em que foram utilizados para a confecção dos cimentos experimentais.

Em cada formulação foram adicionadas 60% em peso de partículas silanizadas de vidro de bário-alumínio-silicato com diâmetro médio de 0,7 μ m. Os compósitos assim formulados foram condicionados em frascos de vidro âmbar, isolados com fita adesiva escura e papel alumínio (figura 4.2.2), evitando qualquer

contato com a luz. Foram homogeneizados utilizando um dispositivo adaptado numa peça reta (figura 4.2.1), funcionando em baixa-rotação.

0,1 BHT e 1 CQ em todas as formulações	Concentração do DFI	Concentração do DMAEMA	Concentração do EDMAB
G1 - controle	0	1	0
G2 - controle	0	2	0
G3- controle	0	0	1
G4- controle	0	0	2
G5	0,5	1	0
G6	0,5	2	0
G7	0,5	0	1
G8	0,5	0	2
9	1	1	0
G10	1	2	0
G11	1	0	1
G12	1	0	2

Quadro 4.2.1- Distribuição dos componentes de acordo com variação na concentração de DFI, DMAEMA e EDAB em mol%.

Em seguida, foram colocados em cuba acoplada a uma bomba para vácuo (Quimis Aparelhos Científicos Ltda., Diadema, SP) por 20 minutos, para eliminação de bolhas de ar. Posteriormente, os frascos foram agitados em cuba ultrassônica por 30 minutos, a fim de homogeneizar a mistura dos componentes e então foram armazenados em ambiente livre de luz com refrigeração a 4°C.

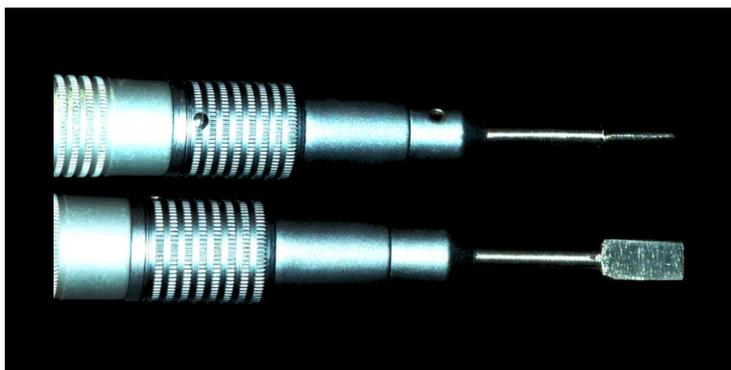


Figura 4.2.1- Dispositivo utilizado para homeogeneizar os cimentos experimentais.



Figura 4.2.2- Diferentes concentrações dos cimentos experimentais em mol%.

4.3. Sorção e solubilidade em água

O teste de sorção e solubilidade foi realizado de acordo com a norma ISO 4049/2009, no entanto com modificação nas dimensões das amostras e forma de ativação. Para a confecção das amostras, foi utilizada uma matriz de aço, com dimensões de 4,5 mm de largura e 1 mm de espessura. A fotoativação foi realizada por 20 segundos com o aparelho Bluephase G2 (Ivoclar-Vivadent,

Schaan, Liechtenstein) com irradiância de $1200\text{mW}/\text{cm}^2$, totalizando uma densidade de energia de 24 J. Cinco amostras por grupo foram confeccionadas.

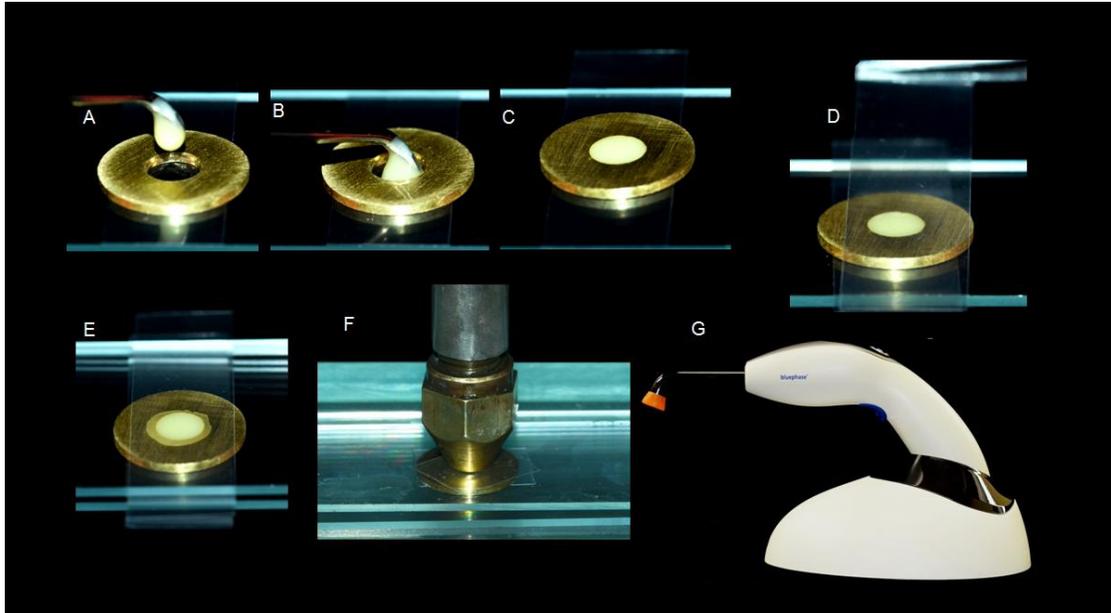


Figura 4.3.1- (A, B e C) preenchimento da matriz metálica sobre placa de vidro e tira de poliéster para confecção dos espécimes; (D) posicionamento da segunda tira de poliéster; (E) posicionamento da segunda placa de vidro; (F) aplicação de peso de 500g durante 1 minuto; (G) aparelho Bluephase G2.

Os corpos de prova foram armazenados em ependorfs secos por 24 horas após a fotoativação a 37°C . Em seguida, os mesmos foram submetidos ao dessecamento inicial, em sílica gel, para remoção da água livre, como recomendado pela norma para materiais resinosos. Durante todo período de 3 semanas de dessecamento, os corpos de prova foram pesados diariamente em uma balança analítica de alta precisão até a obtenção de uma massa constante (m_1), onde a variação entre três pesagens consecutivas fosse no máximo de $\pm 0,01$ mg. O diâmetro e a espessura iniciais foram medidos em quatro pontos equidistantes utilizando paquímetro digital (Mitutoyo, Tóquio, Japão). Estas medidas foram utilizadas para cálculo do volume das amostras em mm^3 . Após a

estabilização das massas, os corpos de prova foram imersos em 1,5 ml de água destilada e armazenados em estufa a 37°C, onde permaneceram por 7 dias.



Figura 4.3.2- (A) espécimes confeccionados; (B) dessecador; (C) armazenamento em 1,5ml de água destilada por sete dias; (D) balança analítica de precisão Modelo DV215CD OHAUS.

Após o período de contato com água destilada, os corpos de prova foram lavados e secados de ambos os lados com papel absorvente, sem pressão. Em seguida, foram pesados em balança analítica para a obtenção da massa constante (m_2). Em seguida, as amostras foram novamente colocadas no dessecador, com sílica gel, a 37°C a fim de se obter o dessecamento final. Para isto, foram pesados diariamente até a obtenção de uma massa constante (m_3). Os valores de sorção e solubilidade foram calculados em $\mu\text{g}/\text{mm}^3$, através das seguintes fórmulas:

$$\text{Sorção} = (m_2 - m_3)/V \quad \text{Solubilidade} = (m_1 - m_3)/V$$

Onde:

m_1 = massa inicial, antes da imersão em água destilada, em mg;

m_2 = massa após imersão em água destilada, em mg;

m_3 = massa após o segundo ciclo de dessecação em mg;

V = volume das amostras em mm^3 .

A sorção de água (SR) e a solubilidade (SL) foram calculadas pelo ganho ou perda percentual de massa em relação ao valor da massa inicial m_1 . Os dados obtidos foram analisados quanto à normalidade e homogeneidade das variâncias. Não sendo preenchidos os pré-requisitos para a realização de análise estatística paramétrica, os dados foram submetidos aos testes de Kruskal-Wallis e Student Newman-Keuls ($\alpha=0,05$).

4.4. Resistência à flexão e módulo de elasticidade

A resistência à flexão foi avaliada por meio do teste de três pontos, de acordo com a especificação ISO 4049 (2009) (International Standard Organization Specification), exceto pelas dimensões do corpo-de-prova, que foram reduzidas de maneira a facilitar o procedimento de fotoativação, para o teste de microflexão. (Gaglianone et al, 2012). Cada corpo de prova foi confeccionado, de forma padronizada, utilizando como molde uma matriz de silicone de adição (Aquasil, Dentsply, DeTrey, Konstanz, Germany), com o formato de barra. Dez amostras retangulares (7 mm de comprimento \times 2 mm de largura \times 1 mm de espessura) foram confeccionadas para cada grupo. Após a inserção do cimento resinoso na matriz, uma tira transparente de poliéster (3M ESPE, St. Paul, MN, EUA) foi posicionada sobre a superfície, sendo a fotoativação realizada com Bluephase G2 por 20 segundos.

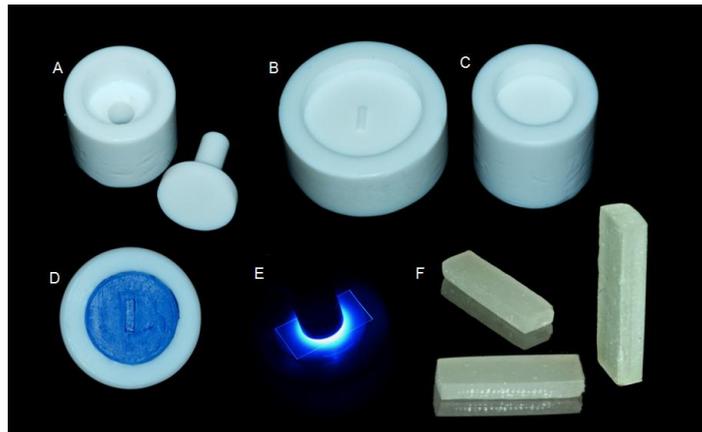


Figura 4.4.1- (A, B e C) Matriz utilizada para obter os moldes para confecção das amostras; (D) Molde da matriz; (E) Fotoativação do incremento único de cimento resinoso; (F) Espécimes utilizados nos ensaios.

Os espécimes removidos da matriz foram regularizados com lixas de carbeto de silício granulação 1200 (Norton S/A, São Paulo, SP). Após armazenamento em estufa a 37°C por 24 horas, as dimensões de cada corpo-de-prova foram conferidas com paquímetro digital (Mitutoyo, Tóquio, Japão), com precisão de 0,01 mm. O teste de flexão de três pontos foi realizado em máquina de ensaios mecânicos (modelo 4411, Instron Corporation, Canton, MA, EUA), com velocidade de 0,5 mm/minuto apoiada num dispositivo contendo dois suportes metálicos distantes entre si 5 mm.

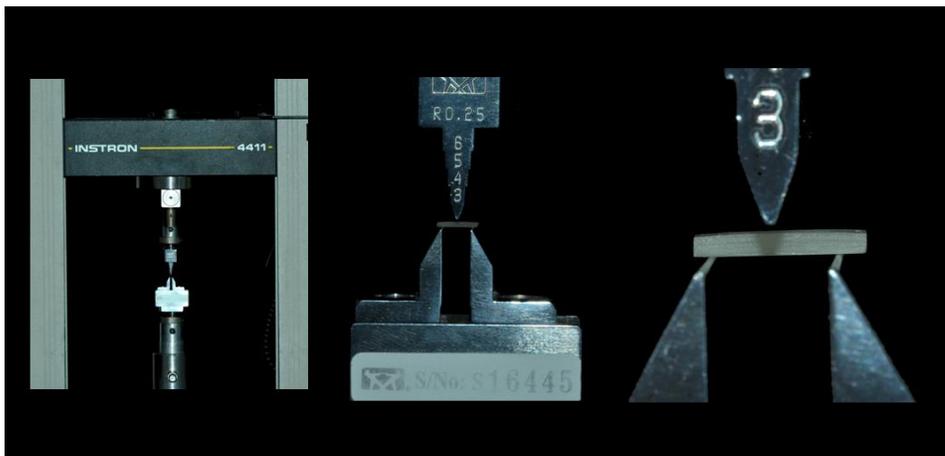


Figura 4.4.2- Dispositivo utilizado nos testes de resistência à flexão e módulo de elasticidade.

A resistência à flexão (RF) foi calculada de acordo com a fórmula:

$$RF = \frac{3Fl}{2bh^2} \quad \text{onde:}$$

F = a carga máxima (N) necessária para fratura do espécime;

l = distância entre os suportes (5 mm);

b = média da largura do corpo-de-prova;

h = média da espessura do corpo-de-prova.

O teste de resistência à flexão foi monitorado pelo *software* (Bluehill 2, Instron Corporation, Canton, USA) com um computador conectado à máquina de ensaios, o qual gerou automaticamente um gráfico tensão × deformação para cada corpo-de-prova.

O módulo de elasticidade (E) para cada corpo-de-prova foi calculado a partir da porção linear da curva tensão × deformação, correspondendo à deformação elástica do material, utilizando a fórmula:

$$E = (\Delta F / \Delta Y) \times (l^3 / 4bh^3) \quad \text{onde:}$$

$\Delta F / \Delta Y$ = alteração da força (ΔF) por alteração de unidade na deflexão no centro do corpo-de-prova (ΔY)

l = distância entre os suportes (5 mm);

b = média da largura do corpo-de-prova;

h = média da espessura do corpo-de-prova.

Após a verificação da normalidade dos dados e homogeneidade das variâncias, foi realizada a Análise de Variância a dois critérios (ANOVA two-way) e teste de Tukey, a um nível de significância de 5%.

4.5. Grau de conversão

As mensurações do grau de conversão dos compósitos foram realizadas em espectrômetro de raios infra-vermelhos transformado de Fourier - FTIR (Spectrum 100 Optica; PerkinElmer, MA, USA) (figura 4.5.1). Os espécimes foram confeccionados da mesma maneira que os espécimes utilizados para os testes e sorção e solubilidade, sendo 5 amostras para cada grupo. Após a confecção, os espécimes foram condicionados a 37 C e as análises foram realizadas após vinte e quatro horas no topo de cada espécime. O cálculo do grau de conversão foi baseado na proporção entre as duplas ligações de carbono alifáticas e aromáticas, usadas como padrão interno, nos estados polimerizados e não polimerizados.



Figura 4.5.1- Spectrum 100 Optica; PerkinElmer - espectrômetro de raios infra-vermelhos transformado de Fourier.

Durante a reação de polimerização, a absorvância das duplas ligações de carbono aromáticas permanece constante, enquanto há redução da quantidade de duplas ligações alifáticas ($-C=C-$). A dupla ligação de carbono alifática absorve a energia no comprimento de onda de 1638 cm^{-1} , enquanto que a aromática no comprimento de 1608 cm^{-1} . Para o cálculo, foi utilizada a técnica de

baseline (Rueegeberg et al., 1990), traçada pelo próprio programa Spectrum. O grau de conversão foi calculado a partir da seguinte equação: $DC=100 \times [1 - (R_{\text{polimerizado}}/R_{\text{não polimerizado}})]$, na qual R representa a razão entre o pico de absorvância em 1638 cm^{-1} e em 1608 cm^{-1} .

Os dados foram analisados através da Análise de Variância a dois critérios e Teste de Tukey ($\alpha=0,05$), após observação da normalidade dos dados e homogeneidade das variâncias.

5. RESULTADOS

Todos os dados obtidos foram analisados quanto à normalidade e homogeneidade das variâncias. Após observação destes parâmetros, a não observação dos pré-requisitos para a realização da Análise de Variância para os testes de sorção e solubilidade, foi realizado o teste não paramétrico Kruskal-Wallis e teste de Dunn.

Os resultados referentes à resistência à flexão, módulo de elasticidade e grau de conversão foram analisados através da Análise de Variância a dois critérios (ANOVA two-way), considerando os fatores “amina” e “concentração de DFI”, e teste de Tukey. Todas as análises foram realizadas com um nível de significância de 5%.

5.1 Sorção

A Tabela 5.1 mostra os resultados referentes à sorção de água. A concentração de DFI causou modificação nos valores de sorção em cimentos resinosos contendo 1 mol% das aminas DMAEMA e EDAB. Considerando as diferentes concentrações das aminas utilizadas sem adição do sal, o cimento contendo 1 mol% DMAEMA apresentou o maior valor de sorção de água. Após a utilização do sal em 0,5 mol% houve diminuição da sorção nesse cimento, enquanto a adição de 1 mol% do sal tornou o valor de sorção semelhante ao cimento sem a adição deste. O cimento contendo 1 mol% EDAB apresentou valor intermediário para a adição do sal em 0,5 mol%, de forma que o valor de sorção para a adição de 1 mol% do sal foi maior que no cimento sem a utilização deste. Os valores de sorção quando as concentrações de DMAEMA e EDAB foram utilizadas em 2 mol% não foram influenciados pela adição do sal de ônio.

Tabela 5.1- Sorção ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$)* dos diferentes cimentos experimentais

DFI	1 mol% DMAEMA	2 mol% DMAEMA	1 mol% EDAB	2 mol% EDAB
0 mol%	47,17 (45,33; 50,95) Aa	27,63 (19,78; 36,17) Ba	25,82 (25,53; 25,90) Bb	28,13 (26,92; 28,98) Ba
0,5 mol%	30,23 (26,5; 32,25) Ab	29,24 (26,23; 32,26) Aa	28,88 (27,22; 30,31) Aab	27,49 (25,75; 33,25) Aa
1 mol%	37,41 (32,34; 45,46) Aa	34,72 (31,94; 37,75) Aa	32,27 (29,4; 34,01) Aa	31,46 (30,3; 34,88) Aa

* Mediana (valor mínimo; valor máximo). Letras diferentes indicam diferença estatística ($p < 0,05$). Letras maiúsculas comparam as diferentes aminas. Letras minúsculas comparam as diferentes concentrações do sal.

5.2 Solubilidade

A Tabela 5.2 mostra os resultados relativos à solubilidade. Cimentos contendo 1 mol% de DMAEMA apresentaram os maiores valores de solubilidade em comparação aos contendo a amina EDAB, para qualquer concentração do sal avaliada.

Somente com a adição de 1 mol% do sal houve diminuição no valor de solubilidade desse cimento. No cimento contendo 2 mol% DMAEMA o valor de solubilidade com a adição de 0,5 mol% do sal apresentou valor intermediário de solubilidade, uma vez que o maior valor foi obtido por esta amina sem a adição do sal e o menor valor com a adição do sal em 1 mol%.

O DFI não influenciou estatisticamente as formulações contendo EDAB, que apresentaram comportamento semelhante nas diferentes concentrações avaliadas.

Tabela 5.2- Solubilidade ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$)* dos diferentes cimentos experimentais.

DFI	1 mol% DMAEMA	2 mol% DMAEMA	1 mol% EDAB	2 mol% EDAB
0 mol%	13,56 (14,12; 13,02) Aa	9,4 (1,06; 11,3) Aa	0,61 (0,58; 3,68) Ba	0,56 (-1,75; 1,7) Ba
0,5 mol%	13,81 (11,62; 16,12) Aa	2,43 (-0,57; 2,81) Bab	1,15 (0,54; 4,75) Ba	0,00 (-1,61; 3,94) Ba
1 mol%	6,18 (4,04; 6,99) Ab	1,18 (-2,76; 2,22) Bb	1,09 (0,00; 2,37) Ba	0,49 (0,00; 2,64) Ba

* Mediana (valor mínimo; valor máximo). Letras diferentes indicam diferença estatística. Letras maiúsculas comparam as diferentes aminas. Letras minúsculas comparam as diferentes concentrações do sal.

5.3 Resistência à flexão

A Tabela 5.3 mostra os resultados do teste de resistência à flexão, no qual a interação entre os fatores foi significativa nos cimentos experimentais avaliados. Nos cimentos sem adição do sal a concentração de 1 mol% DMAEMA apresentou o menor valor de resistência à flexão. Somente quando o sal foi adicionado em 1 mol%, o valor desse cimento alcançou similaridade à maioria das concentrações de amins testadas.

A adição das duas concentrações do sal nos cimentos contendo 1 e 2 mol% DMAEMA foi capaz de aumentar os valores de resistência à flexão. Nos cimentos contendo a amina EDAB a influência da adição do sal foi praticamente ausente. A exceção ocorre quando utilizado 1 mol% de DFI para 2 mol% de EDAB, onde o valor da resistência à flexão foi reduzido em relação aos demais cimentos nessa concentração de amina.

Tabela 5.3- Resistência à flexão (MPa)* dos diferentes cimentos experimentais

DFI	1 mol% DMAEMA	2 mol% DMAEMA	1 mol% EDAB	2 mol% EDAB
0 mol%	65,85 (13,99) Cb	95,66 (10,88) Bb	118,78 (17,17) ABa	140,58 (14,91) Aa
0,5 mol%	93,76 (19,41) Ba	122,96 (23,38) Aa	130,78 (15,46) Aa	136,46 (14,09) Aa
1 mol%	109,44 (17,7) Aa	120,64 (20,84) Aa	130,73 (14,61) Aa	102,19 (26,94) Bb

*Média (desvio padrão). Letras maiúsculas comparam as diferentes amins dentro de uma concentração do sal. Letras minúsculas comparam as diferentes concentrações do sal dentro de uma concentração de amina.

5.4 Módulo de elasticidade

A análise de variância apontou a influência não só do fator “DFI” e “amina”, mas também a interação entre estes, sendo assim analisada a última. A presença e a concentração do DFI foram significantes para os cimentos contendo 1 e 2 mol% DMAEMA. A adição de 1 mol% de DFI foi responsável pelos maiores valores, comparando esses cimentos dentro da mesma concentração de amina, assim como proporcionou similaridade destes cimentos em relação aos contendo EDAB.

Para os cimentos contendo EDAB, a presença de DFI não foi significativa. Os cimentos contendo EDAB obtiveram o melhor desempenho em comparação aos contendo DMAEMA, apresentando resultados superiores quando houve ausência ou adição de 0,5 mol% DFI. Após o acréscimo de 1 mol% de DFI, todos os cimentos apresentaram comportamento semelhante independente da concentração e tipo de amina utilizada.

Tabela 5.4- Módulo de elasticidade (GPa)* dos diferentes cimentos experimentais

DFI	1 mol% DMAEMA	2 mol% DMAEMA	1 mol% EDAB	2 mol% EDAB
0 mol%	1,32 (0,3) Cc	2,72 (0,36) Bc	3,82 (0,19) Aa	3,92 (0,27) Aa
0,5 mol%	2,27 (0,33) Cb	3,38 (0,37) Bb	3,84 (0,36) ABa	3,87 (0,28) Aa
1 mol%	3,45 (0,23) Aa	3,92 (0,33) Aa	3,79 (0,33) Aa	3,71 (0,37) Aa

*Média (desvio padrão). Letras maiúsculas comparam as diferentes aminas dentro de uma concentração do sal. Letras minúsculas comparam as diferentes concentrações do sal dentro de uma concentração de amina.

5.5 Grau de conversão

Os resultados referentes ao grau de conversão podem ser avaliados na Tabela 5.5. A interação dos fatores também foi significativa para esta avaliação. Para os cimentos contendo DMAEMA, o acréscimo de 0,5 mol% DFI promoveu um aumento nos valores de grau de conversão. Porém, o acréscimo de 1 mol% do DFI no cimento contendo 1 mol% DMAEMA diminuiu o grau de conversão.

Novamente, os melhores valores foram obtidos pelos cimentos que continham EDAB na composição. Para estes cimentos, o acréscimo de DFI causou uma redução no grau de conversão quando 1 mol% EDAB foi utilizado. Para os cimentos contendo 2 mol% EDAB, o acréscimo de DFI não foi capaz de alterar a conversão monomérica.

Tabela 5.5- Grau de conversão (%)* dos diferentes cimentos experimentais

DFI	1 mol% DMAEMA	2 mol% DMAEMA	1 mol% EDAB	2 mol% EDAB
0 mol%	13,71 (2,30) Cc	44,95 (2,41) Bb	72,71 (2,54) Aa	76,79 (2,5) Aa
0,5 mol%	54,2 (2,31) Ca	58,46 (2,25) Ca	67,39 (2,35) Bb	77,26 (1,25) Aa
1 mol%	31,60 (2,49) Db	54,37 (2,28) Ca	68,02 (1,75) Bb	76,43 (1,52) Aa

*Média (desvio padrão). Letras maiúsculas comparam as diferentes aminas dentro de uma concentração do sal. Letras minúsculas comparam as diferentes concentrações do sal dentro de uma concentração de amina.

6. DISCUSSÃO

De acordo com Chai e colaboradores (2004), a sorção e a solubilidade são, respectivamente, as medidas de quanto um espécime ganha em peso pela entrada das moléculas de água, e quanto perde em peso pela saída de monômeros e outras moléculas menores, após imerso em um meio aquoso. Ping e colaboradores (2001) descreveram 3 mecanismos pelos quais a água pode penetrar a matriz de natureza hidrófoba. O primeiro seria pela difusão direta através do material, pela interação com grupos susceptíveis à degradação hidrolítica como éster (O–C=O), éter (–O–), e hidroxila (OH) presentes nos monômeros. O segundo seria pela penetração através de microporos ou microdefeitos, já presentes no material polimerizado ou causados pelo contato com a água. O terceiro mecanismo seria a penetração através das interfaces presentes entre as partículas de carga e a matriz.

Polímeros formados a partir de polimerização por radicais livres possuem estrutura heterogênea, com presença de microporos devido à incorporação do TEGDMA em sua composição (Sideridou, *et al.*, 2003). As ligações cruzadas formadas por estes monômeros também apresentam estas características. Monômeros como Bis-GMA e TEGDMA, presentes na matriz monomérica dos cimentos avaliados no presente estudo, têm susceptibilidade à sorção e solubilidade, devido à presença de grupamentos polares éster, éter e hidroxila no Bis-GMA e éster e éter no TEGDMA (Ferracane, 2006). Peutzfeldt (1997) salientou a importância da polaridade dos monômeros em relação à susceptibilidade à sorção de água. A presença de grupamentos éster, por exemplo, confere natureza polar ao monômero o que facilita a difusão da água, molécula de natureza polar.

Para a ISO 4049 (2009), os valores aceitáveis de sorção devem estar abaixo de 40 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ e os valores de solubilidade abaixo de 7,5 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ em período de sete dias de armazenamento. Os valores de sorção deste estudo na

Tabela 5.1, que variaram entre 25,82 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ e 37,41 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$, são semelhantes a cimentos resinosos comercialmente disponíveis observados em outros estudos, como Panavia F (27,3 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$) e Rely X Veneer (30,8 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$) (Meşe *et al.*, 2008). A exceção para esta comparação é encontrada quando 1 mol% de DMAEMA foi utilizado no cimento experimental sem a adição do sal de ônio (47,17 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$). A infiltração da água através da rede polimérica do presente estudo pode ser explicada pela composição dos cimentos experimentais. A matriz monomérica tendo como base Bis-GMA/TEGDMA tem susceptibilidade à infiltração das moléculas de água, uma vez que estes monômeros possuem grupamentos polares hidroxila éster e éter (Bis-GMA) e grupos éster e éter (TEGDMA). A molécula de água, de natureza polar, tem capacidade de difundir-se através da interação com estes grupamentos polares (Ping *et al.*, 2001).

Além disso, a qualidade do polímero formado, que apresentou baixo valor de grau de conversão, indica a possibilidade de monômeros não reagidos, o que também facilita a liberação destes no meio (Tabela 5.5 e 5.2). DMAEMA foi utilizada na proporção de 1:1 em relação à canforoquinona. A característica hidrófila dessa amina, comparada à natureza hidrófoba da canforoquinona (Guo *et al.*, 2008), pode ter dificultado ainda mais a possibilidade de aproximação destas moléculas para a formação do exciplex e efetiva formação de radicais livres, comprometendo a qualidade do polímero formado.

Na reação de polimerização, a conversão de monômeros em polímeros não é completa (Asmussen & Peutzfeldt, 2001). Como consequência, substâncias químicas não reagidas mesmo após a polimerização podem ser liberadas após a reação. No presente estudo, os valores de solubilidade da maioria dos cimentos experimentais, mostrados na Tabela 5.2, foram satisfatórios de acordo com as exigências da ISO 4049. Além disso, foram semelhantes a trabalhos anteriores envolvendo cimentos resinosos comerciais (Gerdolle *et al.*, 2008; Meşe *et al.*, 2008).

Um dos maiores valores de solubilidade (Tabela 5.2) também foi apresentado pelo cimento contendo DMAEMA 1 mol% sem adição do sal. A

menor reatividade em comparação a EDAB (Enami & Söderholm, 2005) pode ter causado um menor rendimento na reação, com iniciação de polimerização iniciando de forma mais tardia que cimentos contendo EDAB, o que provavelmente resultou em mais moléculas não reagidas, com maior potencial de solubilização. A amina terciária DMAEMA é uma amina de cadeia aberta, sem a presença de anéis aromáticos, e de característica hidrófila, considerada menos reativa que as aminas aromáticas. Quando incorporada ao sistema fotoiniciador a reação de polimerização é gradual, o que implica na necessidade de maiores tempos de exposição à luz para obtenção de maiores valores de conversão (Schroeder & Vallo, 2007). O tempo de 20 segundos, utilizado no presente estudo para a fotoativação, pode ter contribuído para o menor desempenho desta amina.

Outra característica é a facilidade de ligar-se ao oxigênio tornando-se inativa na presença destes, além da possibilidade de formação de oligômeros durante a formação dos radicais livres, devido à presença de uma ligação dupla entre carbonos em sua estrutura. Todos estes fatores supracitados em relação à amina DMAEMA não só estão relacionados com os valores obtidos nos testes de sorção, solubilidade e grau de conversão, mas também podem ser os responsáveis pelos resultados inferiores das demais propriedades, como módulo de elasticidade e resistência à flexão nos cimentos com 1 mol% de DMAEMA sem adição do sal de ônio.

Por outro lado, apesar da concentração reduzida de DMAEMA nos cimentos utilizando a proporção canforoquinona : amina 1 : 1, a presença do DFI na concentração de 0,5% mostrou-se importante na composição deste sistema ternário, demonstrando a eficácia deste sal na melhora das propriedades químico-mecânicas de cimentos resinosos contendo 1 mol% DMAEMA. A melhora dos valores de sorção, resistência à flexão, módulo de elasticidade e grau de conversão em função da adição do sal de ônio pode ser explicada pela efetiva formação de radicais livres para iniciação da polimerização. A baixa energia de ligação presente entre o iodo e o carbono no difeniliodônio torna possível a quebra desta molécula (Crivello & Lam 1977). A explicação desta reação inicia-se no

estado excitado da canforoquinona devido à exposição à luz azul. O sal é reduzido e ao ganhar o elétron da canforoquinona decompõe-se em difeniliodínio e hexafluorofosfato. O difeniliodínio, por ser altamente instável, decompõe-se rapidamente em feniliodínio e fenil, tornando a reação irreversível. Estes radicais do tipo fenil são efetivos na polimerização de metacrilatos e a própria propagação da cadeia pode gerar novos radicais livres, induzindo a quebra de outra molécula de DFI. Os resultados obtidos no presente estudo corroboram resultados anteriores (Ogliari *et al*, 2007) e comprovam a afirmação de que mesmo em baixas concentrações, a adição do hexafluorofosfato de difeniliodônio participa de forma eficiente na polimerização.

No cimento onde a concentração de 1 mol% do sal foi combinada a 1 mol% de DMAEMA a mesma melhora não foi observada. Os radicais hidrófobos advindos do sal podem ter dificultado a formação do exciplex canforoquinona-amina, acarretando uma subutilização da amina na reação quando comparada à concentração superior de 2% de DMAEMA. Mesmo com a presença dos radicais gerados pela quebra do sal, o polímero formado não apresentou a mesma qualidade, sendo mais susceptível à sorção.

Os valores de grau de conversão (Tabela 5.5) mostram que ocorre uma diminuição da conversão com a adição de 1 mol% do sal a 1 mol% DMAEMA, apesar do contrário ter ocorrido com o acréscimo de 0,5 mol% do sal. Porém, a conversão ainda que diminuída com 1 mol% do sal, ainda é maior que no cimento sem adição do sal, o que justifica a menor solubilidade. Apesar disso a resistência à flexão e o módulo de elasticidade aumentaram, indicando que apesar da menor conversão, a rede polimérica formada pode apresentar maior densidade de ligações cruzadas, o que auxiliaria na obtenção de um polímero mais resistente quando comparado ao formado sem adição do sal. A estrutura final deste polímero pode conter espaços entre as cadeias pela característica da própria combinação entre TEGDMA e Bis-GMA durante a polimerização por radicais livres, formando estrutura polimérica heterogênea. A possível maior formação de ligações cruzadas utilizando 1 mol% DFI preservam o polímero, tornando-o menos solúvel

(Ferracane, 2006). Apesar da presença dos espaços entre as cadeias, zonas de polímeros não reagidos e características que favorecem a penetração da água, há dificuldade para a lixiviação de monômeros para o meio.

De acordo com a Tabela 5.1, quando a concentração de DMAEMA foi aumentada para 2 mol%, os valores de sorção não foram influenciados pela adição das duas concentrações do sal. Apesar disso, houve diminuição gradativa da solubilidade, aumento na resistência à flexão e no grau de conversão, provavelmente pela maior disponibilidade de aminas para a reação resultando em menor número de monômeros não reagidos. O módulo de elasticidade aumentou gradativamente com a adição do sal.

Cimentos contendo a amina EDAB apresentaram comportamento menos influenciado pela adição do sal. Os valores de sorção aumentam quando a amina EDAB é utilizada em 1 mol% combinada a 1 mol% sal. A possível explicação seria a baixa concentração da amina EDAB utilizada na mesma proporção que o DFI. Apesar de sistemas contendo EDAB apresentarem maior taxa de polimerização com a utilização de sal de ônio, altas concentrações podem promover efeito inibitório na polimerização (Ogliari *et al*, 2007). Isso foi observado pelo presente estudo, pois os valores de grau de conversão para EDAB em 1 mol% diminuíram com a adição das duas concentrações do sal, provavelmente pela baixa concentração dessa amina. Por outro lado, módulo de elasticidade, resistência à flexão e solubilidade não foram influenciados pela adição do sal.

A concentração de 2 mol% EDAB foi a menos influenciada pela adição do sal em todas as propriedades testadas. Nas Tabelas 5.1 e 5.2, a adição do sal em cimentos contendo 2 mol% EDAB não influenciou os valores de sorção e solubilidade, o que também foi observado nos testes de grau de conversão (Tabela 5.5) e módulo de elasticidade (Tabela 5.4). Na resistência à flexão (Tabela 5.3) apenas a adição de 1 mol% do sal promoveu diminuição do valor. A amina EDAB obteve melhor desempenho em função de sua maior capacidade de doar íons hidrogênio para a canforoquinona em menores tempos de exposição à luz (Enami & Söderholm, 2005). Além disso, EDAB tem natureza hidrófoba

compatível tanto com a canforoquinona quanto com os radicais advindos da quebra do sal de ônio (Guo *et al.*, 2008).

7. CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos é possível concluir que:

- Os cimentos contendo DMAEMA são os mais sensíveis à adição do sal de ônio considerando as propriedades testadas neste estudo;
- Para cimentos contendo 1 mol% das aminas avaliadas a adição de 0,5 mol% do sal é a mais indicada;
- A concentração menos influenciada pela adição do sal é a de 2 mol% das duas aminas;
- Cimentos contendo EDAB são pouco influenciados pela adição do sal de ônio.

REFERÊNCIAS*

Alvim HH, Alecio AC, Vasconcellos WA, Furlan M, de Oliveira JE, Saad JR. Analysis of camphorquinone in composite resins as a function of shade. *Dent Mater.* 2007; 23(10): 1245-9.

Anusavice, KJ. Phillips: Materiais dentários. 11^a ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2005.

Archeegas LR, Freire A, Vieira S, Caldas DB, Souza EM. Colour stability and opacity of resin cements and flowable composites for ceramic veneer luting after accelerated ageing. *J Dent.* 2011; 39(11): 804-10.

Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of UEDMA BisGMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites. *Dent Mater.* 1998; 14(1): 51-6.

Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of composition on rate of polymerization contraction of light-curing resin composites. *Acta Odontol Scand.* 2002; 60(3): 146-50.

Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of selected components on crosslink density in polymer structures. *Eur J Oral Sci.* 2001; 108: 282-285.

Brandt W.C, Schneider L.F.J, Frollini E, Correr-Sobrinho L, Sinhoreti M.A.C. Effect of different photo-initiators and light curing units on degree of conversion of composites. *Braz Oral Res.* 2010; 24(3): 263-70

* De acordo com a norma da UNICAMP/FOP, baseadas na norma do International Committee of Medical Journal Editors – Grupo de Vancouver. Abreviaturas dos periódicos em conformidade com Medline.

Breeding LC, Dixon DL, Caughman WF. The curing potential of light-activated composite resin luting agents. *J Prosthet Dent* 1991; 65(4):512–8.

Caughman WF, Chan DC, Rueggeberg FA. Curing potential of dual-polymerizable resin cements in simulated clinical situations. *J Prosthet Dent* 2001;86(1):101–6.

Chai J, Takahashi Y, Hisama K, Shimizu H. Water sorption and dimensional stability of three glass fiber-reinforced composites. *Int J Prosthodont*. 2004; 17(2): 195-9.

Chutinan S, Platt JA, Cochran MA, Moore BK. Volumetric dimensional change of six direct core materials. *Dent Mater*. 2004; 20(4): 345-51.

Cook WD. Photopolymerization kinetics of dimethacrylates using the camphorquinone/amine initiator system. *Polymer*. 1992; 33(3): 600-609.

Crivello JV, Lam JHW. Diaryliodonium Salts. A New Class of Photoinitiators for Cationic Polymerization. *Macromolecules*. 1977; 10(6): 1307-1315.

Emami N, Soderholm KJ. Influence of light-curing procedures and photo-initiator/co-initiator composition on the degree of conversion of light-curing resins. *J Mater Sci Mater Med*. 2005; 16(1): 47-52.

Ferracane JL. Current trends in dental composites. *Crit Rev Oral Biol Med*. 1995; 6(4): 302-18.

Ferracane JL. Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks. *Dent Mater*. 2006; 22(3): 211-22.

Gaglianone, L.A. et al. Mechanical properties and degree of conversion of etch-and-rinse and self-etch adhesive systems cured by a quartz tungsten halogen lamp and a light-emitting diode. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials* 2012; 12: 139–143

Gerdolle DA, Mortier E, Jacquot B, Panighi MM. Water sorption and water solubility of current luting cements: an in vitro study. *Quintessence Int.* 2008; 39(3): e107-14.

Gonçalves L.S, Avaliação de cimentos resinosos experimentais contendo diferentes concentrações de um sal derivado do difeniliodônio. Dissertação (Doutorado em Materiais Dentários) – Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Piracicaba, SP.

Groten M, Probster L. The influence of different cementation modes on the fracture resistance of feldspathic ceramic crowns. *Int J Prosthodont.* 1997; 10(2): 169-77.

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.

Hofmann N, Papsthart G, Hugo B, Klaiber B. Comparison of photo-activation versus chemical or dual-curing of resin-based luting cements regarding flexural strength, modulus and surface hardness. *J Oral Rehabil.* 2001; 28(11): 1022-8.

Hua Y, Jiang F, Crivello JV. Photosensitized Onium-Salt-Induced Cationic Polymerization with Hydroxymethylated Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. *Chem. Mater.* 2002; 14(2369-2377).

International Organization for Standardization. ISO 4049: Dentistry polymer – based filling, restorative and luting materials. Switzerland, 2000.

Komori PC, de Paula AB, Martin AA, Tango RN, Sinhoreti MA,Correr-Sobrinho L. Effect of light energy density on conversion degree and hardness of dual-cured resin cement. *Oper Dent.* 2010; 35(1): 120-4.

Lima AF, de Andrade KM, da Cruz Alves LE, Soares GP, Marchi GM, Aguiar FH, *et al.* Influence of light source and extended time of curing on microhardness and degree of conversion of different regions of a nanofilled composite resin. *Eur J Dent.* 2012; 6(2): 153-7.

Lovell LG, Newman SM, Donaldson MM,Bowman CN. The effect of light intensity on double bond conversion and flexural strength of a model, unfilled dental resin. *Dent Mater.* 2003; 19(6): 458-65.

Manso AP, Silva NR, Bonfante EA, Pegoraro TA, Dias RA,Carvalho RM. Cements and adhesives for all-ceramic restorations. *Dent Clin North Am.* 2011; 55(2): 311-32, ix.

Meng X, Yoshida K,Atsuta M. Hardness development of dual-cured resin cements through different thicknesses of ceramics. *Dent Mater J.* 2006; 25(1): 132-7.

Mese A, Burrow MF,Tyas MJ. Sorption and solubility of luting cements in different solutions. *Dent Mater J.* 2008; 27(5): 702-9.

Mundim FM, Garcia Lda F, Cruvinel DR, Lima FA, Bachmann L,Pires-de-Souza Fde C. Color stability, opacity and degree of conversion of pre-heated composites. *J Dent.* 2011; 39 Suppl 1(e25-9).

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(7): 583-7.

Ogunyinka A, Palin WM, Shortall AC, Marquis PM. Photoinitiation chemistry affects light transmission and degree of conversion of curing experimental dental resin composites. *Dent Mater.* 2007; 23(7): 807-13.

Ortengren U, Wellendorf H, Karlsson S, Ruyter IE. Water sorption and solubility of dental composites and identification of monomers released in an aqueous environment. *J Oral Rehabil.* 2001; 28(12): 1106-15.

Peutzfeldt A. Resin composites in dentistry: the monomer systems. *Eur J Oral Sci.* 1997; 105(2): 97-116.

Ping ZH, Nguyen QT, Chen SM, Zhou JQ, Ding YD. States of water in different hydrophilic polymers - DSC and FTIR studies. *Polymer.* 2001; 42(8461-8467).

Rasetto FH, Driscoll CF, von Fraunhofer JA. Effect of light source and time on the polymerization of resin cement through ceramic veneers. *J Prosthodont.* 2001; 10(3): 133-9.

Rosenstiel SF, Land MF, Crispin BJ. Dental luting agents: A review of the current literature. *J Prosthet Dent.* 1998; 80(3): 280-301.

Rueggberg, F.A., Hashinger, D.T., Fairhurst, C.W. Calibration of FTIR conversion analysis of contemporary dental resin composites. *Dent Mater* 6:241-249, October, 1990

Schroeder W, Arenas G, Vallo C. Monomer conversion in a light-cured dental resin containing 1-phenyl-1,2-propanedione photosensitizer. *Polymer International*. 2007a; 56(10):99-1105.

Schroeder WF, Vallo CI. Effect of different photoinitiator systems on conversion profiles of a model unfilled light-cured resin. *Dent Mater*. 2007b; 23(10): 1313-21.

Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G. Study of water sorption, solubility and modulus of elasticity of light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials*. 2003; 24(4): 655-65.

Stansbury JW. Curing dental resins and composites by photopolymerization. *J Esthet Dent*. 2000; 12(6): 300-8.

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.

Van Landuyt KL, Snauwaert J, De Munck J, Peumans M, Yoshida Y, Poitevin A, *et al*. Systematic review of the chemical composition of contemporary dental adhesives. *Biomaterials*. 2007; 28(26): 3757-85.

Watts DC, Cash AJ. Analysis of optical transmission by 400-500 nm visible light into aesthetic dental biomaterials. *J Dent*. 1994; 22(2): 112-7.