

**UNIVERSIDADE PAULISTA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ODONTOLOGIA**

**EFEITO DE DIFERENTES CO-INICIADORES DE  
POLIMERIZAÇÃO NAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS  
DE RESINAS EXPERIMENTAIS**

Dissertação apresentada ao Programa de pós-graduação em Odontologia da Universidade Paulista – UNIP, para obtenção do título de Mestre em Odontologia.

**KARINA CÉLIA VERZOLA**

**São Paulo  
2018**

**UNIVERSIDADE PAULISTA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ODONTOLOGIA**

**EFEITO DE DIFERENTES CO-INICIADORES DE  
POLIMERIZAÇÃO NAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS  
DE RESINAS EXPERIMENTAIS**

Dissertação apresentada ao Programa de pós-graduação em Odontologia da Universidade Paulista – UNIP, para obtenção do título de Mestre em Odontologia, sob orientação do Prof. Dr. Adriano Fonseca de Lima.

**KARINA CÉLIA VERZOLA**

**São Paulo  
2018**

Verzola, Karina Célia.

Efeito de diferentes co-iniciadores de polimerização nas propriedades físico-químicas de resinas experimentais / Karina Célia Verzola. - 2018.

14 f. : il. color. + CD ROM.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Odontologia, São Paulo, 2018.

Área de Concentração: Dentística.

Orientador: Prof. Dr. Adriano Fonseca de Lima.

1. Iniciadores. 2. Contração de polimerização. 3. Transmissão de luz. I. Lima, Adriano Fonseca de (orientador). II. Título.

Ficha elaborada pela Bibliotecária Maria Aládia S. F. de Braga CRB8-2264

**KARINA CÉLIA VERZOLA**

**EFEITO DE DIFERENTES CO-INICIADORES DE  
POLIMERIZAÇÃO NAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS  
DE RESINAS EXPERIMENTAIS**

Dissertação apresentada ao Programa de pós-graduação em Odontologia da Universidade Paulista – UNIP, para obtenção do título de Mestre em Odontologia.

Aprovado em:

**BANCA EXAMINADORA**

\_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_

Orientador: Prof. Dr. Adriano Fonseca de Lima  
Universidade Paulista - UNIP

\_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cíntia Helena Coury Saraceni  
Universidade Paulista - UNIP

\_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_

Prof. Dr. Paulo Francisco César  
Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo

## AGRADECIMENTOS

### Agradeço

A Deus por sempre estar ao meu lado me proporcionando tudo de melhor que a vida pode me oferecer, por me mostrar o tempo exato de todas as coisas, me acalmar nos momentos de desafio extremo e nunca deixar o desânimo e o cansaço me vencerem... Por ter colocado em mim a gratidão pela vida ofertada por Ele, e a esperança de que sempre haverá um novo dia, e que a possibilidade de um mundo melhor é um norte a ser perseguido.

Ao meu pai, Eurípedes Verzola, que tanto orgulho tinha de nos ver “formados” e que nunca se cansou de nos ensinar que a educação é o único caminho para uma vida melhor e um mundo mais justo, sempre nos mostrando que a ignorância é o maior mal da humanidade...

A minha mãe, Jandyra Ferreira Verzola, que partiu dias antes de que tivesse a oportunidade de acompanhar esta etapa final, mas que mesmo na casa do Pai celestial, tenho certeza, está muito feliz e orgulhosa ao me ver concluir mais esta etapa, podendo observar como os exemplos ensinam. Você me ensinou através de suas atitudes a ser absolutamente resiliente, guerreira, forte ao extremo e nunca desistir dos meus objetivos. Obrigada a você e ao papai por toda a perseverança e por todo o sacrifício que fizeram pela minha educação e apoio incondicional em todas as etapas.

Aos amores da minha vida, meus dois filhos, Felipe Verzola Duarte e Isabela Verzola Duarte, que foram maravilhosos apesar de tantos “nãos”, “preciso estudar”, “tenho aula para preparar”, etc. Foram inúmeras vezes privados dos meus cuidados, sentiram a minha ausência, precisaram se virar sozinhos. Tenho uma gratidão gigantesca por sempre me apoiarem, e nunca em momento algum terem me cobrado algo que sabiam que eu não conseguiria fazer. Vocês foram impecáveis e ainda mais, sentem orgulho do título que a mãe adquiriu, sedimentaram o quanto em nossa casa a educação é parte fundamental de nossas vidas.

Ao meu grande apoiador e desafiador de todas as horas, Prof. Dr. Jarbas Eduardo Martins, que como companheiro de vida e profissão foi quem plantou em

mim a necessidade e a importância deste mestrado. Foram incontáveis as horas de ajuda, finais de semana, intervalo entre pacientes, momentos de descontração como jantares, sempre pairava uma dúvida... uma necessidade de ajuda. Você foi desafiado e de forma perfeita pode me ensinar com absoluta generosidade com tudo o que sabe, transmitir toda a sua experiência, se inteirou de um assunto apenas com o intuito de ser o meu parceiro. Ao meu amor, meu mestre, meu amigo, meu super parceiro, minha eterna gratidão, respeito e muito carinho.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Adriano Fonseca de Lima, sem palavras... Você foi excelente, me ensinou sem nenhum pedestal, sem barreiras para me transmitir o seu conhecimento e a sua vasta experiência acadêmica. Em todos os momentos esteve presente ensinando, no sentido literal da palavra. Me lembro no início de nossas reuniões em que você foi para o quadro negro com pincel atômico e me deu aula, me guiou para onde eu deveria ir, onde estudar, como fazer. Obrigada por ser exigente, íntegro, honesto com suas convicções, justo e respeitoso em suas críticas. Me deixou entusiasmada pelo tema, pela pesquisa, sempre com a pergunta seguinte para responder. E quando tudo na vida pessoal estava absolutamente desafiador e muito complicado, foi um ser humano fantástico, colocando as coisas em seus devidos lugares e distribuindo as medidas exatas para cada qual. Você conseguiu a todo momento ser sensato, e nunca deixou sair do nosso horizonte a busca pela excelência, exigindo sempre o limite máximo do que podíamos fazer.

À Profa. Dra. Cíntia Helena Coury Saraceni, nossa coordenadora, que me recebeu e a todo momento foi um exemplo de profissional e pessoa, sempre nos atendendo nos momentos necessários com absoluta competência e maestria. Muito me ensinou em seus créditos, no estágio docente, me proporcionando não apenas conhecimentos científicos, mas também a observação de como se posicionar profissionalmente frente aos desafios.

À Profa. Dra. Sônia Maria R. De Souza, meu agradecimento muito especial pelos ensinamentos em suas aulas e pela sua justa e honesta acolhida nos momentos extremos, nos quais houve a sua solicitação, postura absolutamente impecável.

Aos amigos de turma, que em muito engrandeceram esta caminhada compartilhando conhecimentos e experiências vividas.

A todos os funcionários da Unip, que de alguma forma nos ajudou a chegar ao final deste trabalho, em especial à Juliana da secretaria, à Michelle do laboratório, e ao James do suporte.

À Capes, pelo auxílio financeiro durante este último semestre do curso de pós-graduação.

Aos nossos parceiros University of Birmingham e University of Manchester.

“Morre lentamente quem não viaja, quem não lê, quem não ouve música, quem não encontra graça em si mesmo. Morre lentamente quem destrói o seu amor próprio, quem não se deixa ajudar. Morre lentamente quem se transforma em escravo do hábito, repetindo todos os dias os mesmos trajetos, quem não muda de marca, não se arrisca a vestir uma nova cor ou não conversa com quem não conhece. Morre lentamente quem faz da televisão o seu guru. Morre lentamente quem evita uma paixão, quem prefere o negro sobre o branco e os pontos sobre os “is” em detrimento de um redemoinho de emoções, justamente as que resgatam o brilho dos olhos, sorriso dos bocejos, corações aos tropeços e sentimentos. Morre lentamente quem não vira a mesa quando está infeliz, quem não arrisca o certo pelo incerto para ir atrás de um sonho, quem não se permite pelo menos uma vez na vida fugir dos conselhos sensatos. Morre lentamente quem passa os dias queixando-se da sua má sorte ou da chuva incessante. Morre lentamente quem abandona um projeto antes de iniciá-lo, não pergunta sobre um assunto que desconhece ou não responde quando lhe indagam sobre algo que sabe. Evitemos a morte em doses suaves, recordando sempre que estar vivo exige um esforço muito maior que o simples fato de respirar. Somente a perseverança fará com que conquistemos um estágio esplêndido de felicidade”.

Pablo Neruda

## RESUMO

O objetivo do presente estudo foi avaliar a influência do uso de diferentes co-iniciadores (difeniliodônio hexafluorfosfato-DPI e hexafluorfosfato de bis(4-metilfeniliodônio-BPI), nas propriedades químicas e mecânicas de resinas experimentais. Para isso, nove resinas experimentais (50% BisGMA e 50% TEGDMA) somada a 60% em peso de partículas de carga foram formuladas. O sistema iniciador utilizado em todas as resinas foi a canforoquinona 1mol% e etil dimetilamino benzoato (EDAB) 2mol%. Os grupos experimentais foram estabelecidos variando o montante de DPI e BPI (0,25; 0,5; 0,75 e 1mol%). O grupo controle foi uma resina contendo somente CQ-EDAB. O módulo de elasticidade e resistência à flexão dos materiais foram obtidos a partir do teste de flexão de três pontos (25mm x 2mm x 2mm). A polimerização em tempo real dos sistemas adesivos foi avaliada através de um espectrômetro infra-vermelho transformado de Fourier. A contração de polimerização foi avaliada em tempo real através da técnica do “vidro aderido”, e a transmissão de luz através da resina durante a polimerização foi analisada utilizando um espectrofotômetro. Os grupos experimentais foram analisados estatisticamente por Análise de Variância a dois critérios e teste de Tukey. Foram comparados ao grupo controle pelo teste de Dunnet. Aos 10s de ativação, os grupos contendo DPI e BPI apresentaram maior conversão que o grupo controle. No entanto, a conversão final foi semelhante para todos os grupos. A taxa de polimerização, contração e taxa máxima de contração foi superior para os grupos contendo DPI/BPI comparados ao controle. A transmissão de luz nos grupos experimentais é aumentada no segundos iniciais mas se mantém semelhante ao controle no final da fotoativação, ou levemente menor para as resinas contendo 0.75 e 1mol% de DPI. Pode-se concluir que BPI e DPI aumentam a reatividade das resinas de forma semelhante. Este aumento de reatividade ocasiona um aumento na contração da resina e na velocidade com que esta ocorre, assim como influencia a transmissão da luz através da resina durante o processo de polimerização.

Palavras-Chave: Iniciadores. Contração de polimerização. Transmissão de luz.

## ABSTRACT

The aim of this study was evaluate the influence of different co-initiators (dihenyliodonium hexafluorophosphate-DPI and Bis(4-methylphenyl) iodonium hexafluorophosphate, on chemical and mechanical properties of experimental resins. Nine experimental resins (50% BisGMA and 50% TEGDMA) with 60% filler content were prepared. The initiator system used in all resins was camphorquinone 1mol% and dimethylamino ethyl benzoate (EDAB) 2mol%. The experimental groups were established varying the amount of DPI and BPI (0.25, 0.5, 0.75 and 1mol%). The control group was a resins containing only CQ-EDAB as initiator. The flexural strength and modulus were obtained using the three-point bending test (25mm x 2mm x 2mm). The real-time polymerization was evaluated through a Fourier transformed infra-red. The shrinkage strain was evaluated at real-time using the bonded disk technique, and the light transmission beneath the resin during the polymerization was analyzed using a spectrophotometer. The experimental groups were statistical analyzed by ANOVA tw-way and Tukey's test, and then compared to control group using the Dunnet test. After 10s of activation, the groups containing DPI and BPI had the higher conversion compared to control group. However, the final conversion was similar for all groups. The rate of polymerization, shrinkage and maximum rate of shrinkage were superior in the experimental groups compared to control. The light transmission is higher on the initial seconds but is similar to the control at the final of light activation, or slightly lower to the resins containing 0.75 and 1mol% DPI. It could be concluded that BPI and DPI increase the reactivity of resins in a similar way. This higher reactivity cause an increase on shrinkage strain and rate of this property, as well as influence on light transmission beneath the resins during the polymerization process.

Keywords: Initiators. Polymerization shrinkage. Light transmission.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>10</b>
<b>2 CONCLUSÕES GERAIS .....</b>	<b>12</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>13</b>

## 1 INTRODUÇÃO

As propriedades do sistema restaurador, composto por agente adesivo e resina composta, são extremamente importantes, uma vez que o elemento dental restaurado, seja direta ou indiretamente, origina um sistema único de forças, e este deve ser capaz de absorver e dissipar tensões, em similaridade com o que acontece entre esmalte/dentina, garantindo o sucesso a longo prazo do procedimento.

O grau de conversão (GC) é uma propriedade que corresponde à transformação dos monômeros em polímeros, e esta se dá por meio da quebra de duplas ligações de carbono presentes nos monômeros pelos radicais livres liberados do sistema ativador/iniciador <sup>(1-2)</sup>. Os agentes iniciadores são responsáveis não só pela conversão monomérica, mas também exercem influência no tipo de cadeia polimérica formada, podendo ser linear ou cruzada <sup>(3)</sup>.

A canforoquinona (CQ) é o iniciador mais comumente utilizado em decorrência de sua facilidade de manipulação, e também por apresentar pico de absorbância em 468nm, compatível com a emissão de luz dos atuais aparelhos LEDs odontológicos. No entanto, necessitam de moléculas que participem do processo de iniciação, auxiliando na formação dos radicais, denominados co-iniciadores. As aminas terciárias são amplamente utilizadas para este fim, visto sua boa capacidade de doação de prótons para a CQ <sup>(1-4-5)</sup>.

A eficiência desse sistema (CQ/amina) pode ser melhorada por outros agentes que aumentam a conversão monomérica dos materiais, como por exemplo os sais de ônio, como o sal de hexafluorofosfato de difeniliodônio (DPI) <sup>(6-7)</sup>. O DPI é um co-iniciador amplamente descrito na literatura, que atua regenerando moléculas de CQ através da substituição de radicais inativos e de terminação por radicais iniciadores fenil ativos, e adicionalmente gera radicais fenil ativos que agemativamente na aceleração do processo de polimerização <sup>(4-7-8-9)</sup>, melhorando a reação.

Nessa mesma linha, o hexafluorofosfato de bis(4-metilfenil)iodônio (BPI), é um sal de ônio que atua conjuntamente com a CQ na melhora da reação dos materiais fotopolimerizados. Sua estrutura, quando comparada com o DPI, apresenta dois radicais metil adicionais altamente reativos, os quais poderiam influenciar positivamente na reação polimérica devido a sua instabilidade e consequentemente maior geração de radicais, comparado à reação gerada pelo DPI.

A melhora na reação polimérica pode promover aumento das propriedades físico-químicas do polímero, tão importantes para um ótimo desempenho clínico do material. A eficiência positiva do DPI nessas propriedades do polímero é fundamentada na literatura, todavia as informações a respeito do BPI são escassas.

Dessa maneira, esse trabalho tem por objetivo avaliar a influência do BPI nas propriedades químicas e físicas de resinas experimentais, em comparação com grupos contendo DPI.

## 2 CONCLUSÕES GERAIS

Com base nos resultados do presente estudo, pode-se concluir que:

Tanto DPI como BPI aumentam a taxa de polimerização, contração e taxa máxima de polimerização das resinas avaliadas;

O grau de conversão final foi semelhante para todos os grupos;

BPI e DPI influenciaram positivamente a resistência à flexão e módulo de elasticidade das resinas avaliadas;

A transmissão de luz é rapidamente facilitada nas resinas contendo DPI e BPI, porém a transmissão final é reduzida em comparação com o grupo controle para aquelas resinas contendo alta concentração de DPI (0,75 e 1mol%).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Peutzfeld A, Resin composites in dentistry: the monomer systems, European Journal of Oral Sciences 1997;105:97-116.
2. Albuquerque PPAC, Moreira ADL, Moraes RR, Cavalcante LM, Schneider LFJ, Color stability, conversion, water sorption and solubility of dental composites formulated with different photoinitiator systems, Journal of Dentistry 2013;41:67-72.
3. Sun GJ, Chae KH, Properties of 2,3-butanedione and 1-phenyl-1,2-propanedione as a new photosensitizers for visible light cured dental resin composites, Polymer 2000;41:6205-12.
4. Schneider LFJ, Cavalcante LM, Consani S, Ferracane JL, Effect of co-initiator ratio on the polymer properties of experimental resin composites formulated with camphorquinone and phenyl-propanedione, Dent Mater 2009;3:369-75.
5. Meereis CT, Leal FB, Lima GS, Carvalho RV, Piva E, Ogliari FA, BAPO as an alternative photoinitiator for the radical polymerization of dental resins, Dent Mater, 2014;(9):945–53.
6. 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.
7. Andrade KMG, Paladiol AR, Lancellotti AC, Aguiar FHB, Watts DC, Gonçalves LS, et al, Effect of diphenyliodinium hexafluorophosphate on resin cements containing different concentrations of ethyl 4 -(dimethylamino)benzoate and 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate as coinitiators, Dent Mater, 2016;32(6):749-55.
8. Asmussen E, Peutzfeldt A, Polymer structure of a light-cured resin composite in relation to distance from the surface, Eur J Oral Sci, 2003;111(3):277-9.
9. Phillips Materiais dentários 12<sup>a</sup> edição 2013.
10. Soares PV, Santos-Filho PC, Gomide HA, Araujo CA, Martins LR, Soares CJ. Influence of restorative technique on the biomechanical behavior of endodontically treated maxillary premolars. Part ii: Strain measurement and stress distribution. J Prosthet Dent 2008; 99(2):114-122.
11. Ogliari FA, Ely C, Petzhold CL, Demarco FF, Piva E, Onium salt improves the polymerization kinetics in an experimental dental adhesive resin, Journal of Dentistry, 2007;35(7):583-7

12. Dressano D, Paladiol Ar, Xavier TA, Braga RR, Oxman JD, Watts DC, et al, Effect of diphenyliodonium hexafluorophosphate on the physical and chemical properties of ethanolic solvated resins containing camphorquinone and 1-phenyl-1,2-propanedione sensitizers as initiators, *Dent Mater*, 2016;32(6):756–64.
13. Watts DC, Marouf AS, Optimal specimen geometry in bonded-disk shrinkage-strain measurements on light-cured biomaterials, *Dent Mater*, 2000;16(6):447-451.
14. Randolph LD, Steinhaus J, Moginger B, Gallez B, Stansbury J, Palin WM, Leloup G, Leprince JG. Photopolymerization of highly filled dimethacrylate-based composites using type i or type ii photoinitiators and varying co-monomer ratios. *Dent Mater*. 2016; 32(2):136-148.
15. Randolph LD, Palin WM, Watts DC, Genet M, Devaux J, Leloup G, Leprince JG. The effect of ultra-fast photopolymerisation of experimental composites on shrinkage stress, network formation and pulpal temperature rise. *Dental Materials*. 2014; 30(11):1280-1289.
16. Goncalves LS, Moraes RR, Ogliari FA, Boaro L, Braga RR, Consani S. Improved polymerization efficiency of methacrylate-based cements containing an iodonium salt. *Dent Mater*. 2013; 29(12):1251-1255.
17. Hadis MA, Tomlins PH, Shortall AC, Palin WM. Dynamic monitoring of refractive index change through photoactive resins. *Dent Mater*. 2010; 26(11):1106-1112.
18. Hadis M, Leprince JG, Shortall AC, Devaux J, Leloup G, Palin WM. High irradiance curing and anomalies of exposure reciprocity law in resin-based materials. 2011; *J Dent*. 39(8):549-557.