PEDRO PAULO ALBUQUERQUE CAVALCANTI DE ALBUQUERQUE

Efeito do tipo de monômero ácido empregado em cimentos resinosos autoadesivos experimentais nas propriedades físico-químicas do cimento e na sua resistência de união à dentina e à Y-TZP

São Paulo
2015

PEDRO PAULO ALBUQUERQUE CAVALCANTI DE ALBUQUERQUE

Efeito do tipo de monômero ácido empregado em cimentos resinosos autoadesivos experimentais, nas propriedades físico-químicas do cimento e na sua resistência de união à dentina e à Y-TZP

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo, para obter o título de Mestre, pelo Programa de Pós-Graduação em Odontologia (Biomateriais e Biologia Oral).

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Eloy Rodrigues Filho

São Paulo

2015

FICHA CATALOGRÁFICA

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catálogo da Publicação
Serviço de Documentação Odontológica
Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo

Albuquerque, Pedro Paulo Albuquerque Cavalcanti de.

Efeito do tipo de monômero ácido empregado em cimentos resinosos autoadesivos experimentais, nas propriedades físico-químicas do cimento e na sua resistência de união à dentina e à Y-TZP / Pedro Paulo Albuquerque Cavalcanti de Albuquerque; orientador Leonardo Eloy Rodrigues Filho. -- São Paulo, 2015.

71 p. : fig., tab., graf. ; 30 cm.

Dissertação (Mestrado) -- Programa de Pós-Graduação em Odontologia (Biomateriais e Biologia Oral). -- Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo.

Versão Corrigida.

1. Cimento resinoso. 2. Dentina. I. Rodrigues Filho, Leonardo Eloy. II. Título.

Albuquerque PPAC. Efeito do tipo de monômero ácido empregado em cimentos resinosos autoadesivos experimentais, nas propriedades físico-químicas do cimento e na sua resistência de união à dentina e à Y-TZP. Dissertação apresentada à Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Odontologia.

Aprovado em: / /2015

Banca Examinadora

Prof(a). Dr(a). _____

Instituição: _____ Julgamento: _____

Prof(a). Dr(a). _____

Instituição: _____ Julgamento: _____

Prof(a). Dr(a). _____

Instituição: _____ Julgamento: _____

DEDICO ESTE TRABALHO A ELIANE ALBUQUERQUE E ALBUQUERQUE, MINHA MÃE.

“Amor de mãe é renúncia, é seguro, é único, é querer dar a própria felicidade pela felicidade dos
filhos”.

AGRADECIMENTOS

À Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo – FOU SP, na pessoa do seu diretor **Prof. Dr. Waldyr Antônio Jorge**.

Ao Departamento de Biomateriais e Biologia Oral na pessoa do seu chefe de departamento **Prof. Dr. Leonardo Eloy Rodrigues Filho**.

À coordenação do curso de Pós-graduação em Materiais Dentários da FOU SP, na pessoa do seu coordenador do programa **Prof. Dr. Rafael Yague Ballester**.

Aos Profs. **Antonio Muench, Alyne, Carlos Francci, Fernando, Igor, Josete, Paulo Capel, Rafael, Roberto Braga, Rosa, Victor, Walter** por todo conhecimento transmitido.

Ao **Prof. Dr. Leonardo Eloy Rodrigues Filho** por toda atenção e receptividade ao me receber e me acolher como orientado.

Ao **Prof. Dr. Paulo Francisco Cesar** pela chance de ingresso na FOU SP e por toda atenção dada durante o desenvolvimento do presente projeto.

Ao **Prof. Dr. Rafael Ratto Moraes** da UFPeL pelo auxílio na elaboração do projeto e pelo material cedido para a execução. Seus questionamentos e opiniões foram muito importantes no desenvolvimento do projeto.

Ao **Prof. Dr. Luís Felipe Schneider** e **Prof. Dra. Larissa Maria Cavalcante** por todo carinho, atenção e confiança em mim depositada desde a época da graduação. Jovens professores e pesquisadores excepcionais, que não medem esforços para que os seus alunos cresçam e se desenvolvam como profissionais íntegros com grande qualidade. Sem o incentivo deles, nada disso seria possível.

Aos amigos de Pós-graduação **Alexander, Bruno, Erick, Flávia, Lucas Hian, Karen, Lucas Pabis, Marcela, Marina, Tamara, Flávio, Mariana, Alice, Juliana, Lívia, Yvete, Ana Carolina, Ranulfo, Kelly, Stephani, Nina, Cintia, Ana Carolina Romero, Jun, Vivian, Mariana, Natasha, Erica** pela amizade e troca de experiências.

A minha família, em especial meus irmãos **João Paulo** e **Marcela**, que sempre apoiaram e me deram força durante essa jornada.

Ao amigo e agora irmão **Bernar Monteiro Benites**, agradeço pela amizade e por todo o incentivo dado durante esse pouco mais de um ano em que nos conhecemos. Profissional dedicado e altamente especializado, você sabe que se tornou para mim uma referência quando o assunto é sucesso profissional ou superação de vida. A parceira sempre vai existir, independente do nosso endereço residencial. Foco, fé e coragem descrevem bem o significado da nossa amizade.

Ao amigo e agora irmão **Ezequias Costa Rodrigues Júnior**, agradeço pela amizade e por todas as risadas que tivemos durante esse tempo de pós-graduação. Você é um profissional que assim como eu, busca a todo tempo o aprimoramento e a expertise na profissão em que escolhemos. Lute sempre pelos seus ideais e jamais deixe que ninguém imponha algum tipo de empecilho no seu caminho.

À **Rosa e Eli**, secretárias do Departamento de Biomateriais e Biologia Oral da FOUSP, agradeço por toda a ajuda durante essa longa jornada. O sorriso e um bom dia dados de coração diariamente, mudam completamente o início de um dia de trabalho.

Aos demais funcionários da FOUSP, em especial **Dona Fran**, que cuidou de mim como um filho durante esses dois anos de mestrado.

À **CAPES** pelo auxílio financeiro.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para que esse trabalho fosse concluído.

RESUMO

Albuquerque PPAC. Título Efeito do tipo de monômero ácido empregado em cimentos resinosos autoadesivos experimentais, nas propriedades físico-químicas do cimento e na sua resistência de união à dentina e à Y-TZP. [Dissertação] São Paulo: Universidade de São Paulo, Faculdade de Odontologia; 2015. Versão Corrigida.

Objetivos: o presente estudo teve como objetivo determinar a aplicabilidade e eficácia adesiva de diferentes monômeros ácidos quando aplicados em formulações de cimentos resinosos autoadesivos experimentais sob o grau de conversão, propriedades físico-químicas e resistência de união à dentina e à zircônia tetragonal policristalina estabilizada por ítria (Y-TZP), após um período de 3 meses de armazenamento em água. Material: dois tipos de cimentos do tipo pasta-pasta foram formulados contendo monômeros convencionais UDMA, HEMA, BISGMA, TEGDMA e monômeros ácidos 2MP e GDMAP como matriz orgânica. Um grupo contendo apenas monômeros convencionais foi formulado como grupo controle. Os componentes canforoquinona/EDMAB e peróxido de benzoíla/DHPT foram empregados como sistema de ativação dual. O sal sódico do ácido benzenosulfônico 98% (BAS) foi incorporado nos grupos experimentais. Partículas de carga foram incorporadas na proporção $\pm 55\%$ em peso final. Método: A técnica de espectroscopia no infravermelho (FT-IR) foi empregada para análise do grau de conversão (n=3) imediato e após 24 h. A avaliação do pH (n=3) foi feita através do emprego de um equipamento medidor de pH. Os corpos de provas foram imersos em água destilada e o pH foi analisado de forma imediata e após 5 min, 24 h e 48 h. Os testes de sorção e solubilidade (n=6) e espessura de película (n=5) seguiram as recomendações da ISO 4049. A análise de resistência de união (n=12) foi realizada em dentina e Y-TZP, através do teste de cisalhamento em área reduzida após um protocolo de envelhecimento em água destilada por 3 meses. No caso da Y-TZP, metade dos espécimes receberam um tratamento superficial cojet (30 μ m), associado a aplicação de um agente de união silano. O padrão de fratura foi analisado com o auxílio de um estereomicroscópio. Resultados: O grupo controle (91,7%) e o grupo formulado com 2MP (92%) apresentaram superiores valores de

grau de conversão em relação ao grupo GDMAP (77,7%). O pH dos grupos experimentais 2MP e GDMAP se apresentou mais ácido após 48 h em comparação ao grupo controle. Em contrapartida, esses grupos experimentais apresentaram uma maior sorção e solubilidade em relação ao grupo controle. A espessura da película formada foi semelhante em todos os grupos testados ($p=0,266$). Em dentina o grupo controle (27,0 MPa) e GDMAP (24,1 MPa) não apresentaram diferença estatística após 3 meses de estocagem. O grupo 2MP (13,7 MPa) apresentou resultados inferiores aos demais grupos. O tratamento de superfície empregado não foi capaz de manter ou de elevar os valores de resistência de união à Y-TZP após o período de envelhecimento em água. Todos os grupos experimentais apresentaram falhas precoces ou baixos valores de resistência de união após 3 meses, independente da presença ou não do tratamento de superfície. Conclusão: os grupos experimentais 2MP e GDMAP apresentaram resultados promissores. Entretanto, a adesão dos CRAs experimentais testados em Y-TZP ainda se apresenta frágil e instável.

Palavras-chave: cimentos resinosos autoadesivos, microcissalhamento, degradação hidrolítica, Y-TZP, dentina, monômeros ácidos

ABSTRACT

Albuquerque PPAC. Effect of acid monomer type used in experimental self-adhesive luting cements about physico-chemical properties and bond strength to dentin and Y-TZP [dissertation]. São Paulo: Universidade de São Paulo, Faculdade de Odontologia; 2015. Versão Corrigida.

Objectives: the purpose of this study was to evaluate the applicability and adhesive efficiency of different acid monomers utilized in formulations of experimental self-adhesive resin cement under degree of conversion, physico-chemical properties and bond strength to dentin and Y-TZP after 3 months aging period. **Materials:** two paste-paste luting agents were formulated containing UDMA, HEMA, BISGMA, TEGDMA and acid adhesive monomers 2MP and GDMAP as organic matrix. The control group was formulated containing only conventional monomers. Camphoroquinone/EDMAB and benzoyl peroxide/DHPT were used as dual activation system. BAS salt was incorporated into the experimental groups. Filler particles were added in a proportion of $\pm 55\%$ final weight. **Method:** Infrared spectroscopy technique (FTIR) was employed for degree of conversion analysis ($n=3$) immediately and after 24 hours. The pH assessment ($n=3$) was made using a pH meter. All the specimens were immersed in distilled water and pH assessment was performed immediately and after 5 min, 24 h and 48 h. Tests for sorption and solubility ($n=6$) and thickness ($n=6$) were carried out according to ISO 4049 recommendations. Bond strength analysis ($n=12$) was performed in dentin and Y-TZP through microshear after an aging 3 months protocol in distilled water. Regarding Y-TZP, half of the specimens were submitted to a cojet surface treatment (30 μm) in association to silane bonding agent application. Fracture toughness standard was evaluated with the assistance of a stereomicroscope. **Results:** The control (91,7%) and 2MP (92%) groups presented higher degree of conversion than GDMAP group (77,7%). The 2MP and GDMAP experimental groups showed the highest pH compared to control group. In contrast, experimental groups showed a high hydrolytic degradation. The thickness of the formed film was similar among all the tested groups ($p=0,266$). Regarding the dentin, control and GDMAP groups had statistically similar bond strength (27,0 and 24,1

MPa respectively) after 3 months storage. While 2MP group (13,7 MPa) showed lower results compared the other groups. The surface treatment employed was not capable to maintain or elevate bond strength to Y-TZP results after the aging period in water. All experimental groups showed low bond strength values and even early failures after 3 months, regardless the surface treatment or its absence. Conclusion: the experimental groups 2MP and GDMAP presented promising results. However, chemical adhesion to Y-TZP still remains weak and instable.

Keywords: self-adhesive resin cement, microshear, hydrolytic degradation, Y-TZP, dentin, acid monomers

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 5.1 - Padrão de fratura por estereomicroscópio 1,0x. A e D – Grupo controle imediato e 3 meses; B e E – Grupo 2 MP imediato e 3 meses; C e F – Grupo GDMAP imediato e 3 meses49
- Figura 5.2 - Padrão de fratura por estereomicroscópio 1,0x, imediato (A, B, C) e após 3 meses, sem tratamento (D, E, F) da Y-TZP. A,D – controle; B,E – 2MP; C,F – GDMAP50
- Figura 5.3 - Padrão de fratura por estereomicroscópio 1,0x, imediato (A, B, C) e após três meses, com tratamento (D, E, F) da Y-TZP. A,D – controle; B,E – 2MP; C,F – GDMAP51

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 5.1 - Média e desvio-padrão dos valores de grau de conversão e grupamento estatístico	40
Gráfico 5.2 - Média e desvio-padrão dos valores de sorção e grupamento estatístico.	41
Gráfico 5.3 - Média e desvio-padrão dos valores de solubilidade e grupamento estatístico	41
Gráfico 5.4 - Média e desvio padrão dos valores de espessura e grupamento estatístico	42
Gráfico 5.5 - Médias de pH obtidas em função do tipo de monômero e do tempo de medição.....	44
Gráfico 5.6 - Média e desvio-padrão dos valores de pH (48h) e grupamento estatístico	44
Gráfico 5.7 - Média e desvio padrão dos valores de resistência de união em dentina e grupamento estatístico	46
Gráfico 5.8 - Média e desvio padrão dos valores de resistência de união à Y-TZP (sem tratamento de superfície) e grupamento estatístico	47
Gráfico 5.9 - Média e desvio padrão dos valores de resistência de união à Y-TZP (cojet + silano) e grupamento estatístico.....	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Composição dos cimentos resinosos autoadesivos experimentais.....	33
Tabela 5.2 - Porcentagens do modo de fratura após microcissalhamento em dentina (imediato e após 3 meses)	49
Tabela 5.3 - Porcentagens do modo de fratura após microcissalhamento em Y-TZP sem tratamento superficial (imediato e após 3 meses)	50
Tabela 5.4 - Porcentagens do modo de fratura após microcissalhamento em Y-TZP com tratamento superficial (imediato e após 3 meses)	51

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 REVISÃO DA LITERATURA	18
2.1 Composição dos cimentos resinosos autoadesivos (CRAs)	18
2.2 Grau de conversão dos CRAs	20
2.3 Sorção e solubilidade, espessura de película e pH dos CRAs	22
2.4 Adesão dos CRAs ao esmalte e a dentina	25
2.5 Adesão dos CRAs em Y-TZP	28
2.6 Aplicação clínica dos CRAs	29
3 PROPOSIÇÃO	31
4 MATERIAL E MÉTODOS	32
4.1 Material	32
4.2 Método	33
4.2.1 Grau de Conversão	33
4.2.2 Avaliação do pH	34
4.2.3 Sorção e solubilidade	34
4.2.4 Espessura de película	35
4.2.5 Teste de Resistência de União – Microcissalhamento	36
4.2.5.1 Preparação dos espécimes em dentina e aplicação do cimento	36
4.2.5.2 Preparação dos blocos de Y-TZP e aplicação do cimento	37
4.2.5.3 Teste de Resistência ao Microcissalhamento em dentina e Y-TZP	37
4.6 Conversão de Valores	38
5 RESULTADOS	39
5.1 Grau de Conversão	39
5.2 Sorção e Solubilidade	40
5.3 Espessura do filme	42
5.4 Resultados de pH	43
5.5 Resistência de união à dentina e à Y-TZP	45
5.6 Padrão de Fratura	48
6 DISCUSSÃO	52
7 CONCLUSÕES	60
REFERÊNCIAS	61
ANEXO	68

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de técnicas e materiais que buscam a excelência estética em reabilitações odontológicas fizeram com que os tradicionais cimentos a base de fosfato de zinco (FZ), cimento ionômero de vidro (CIV) convencional ou modificado por resina e o policarboxilato de zinco (PZ) fossem substituídos, em situações específicas, pelos promissores cimentos resinosos (1). Tal substituição se deu em função da alta degradação hidrolítica, baixa resistência mecânica, além da ausência de uma forte interação dos tradicionais cimentos com o substrato dental e protético. Além disso, a necessidade de um maior controle sobre a dissipação de tensões geradas sobre as porcelanas odontológicas, um material restaurador indireto de alta fragilidade, fez com que o emprego dos cimentos resinosos ficasse mais regular (2, 3).

Assim, os cimentos resinosos vem sendo amplamente empregados na prática clínica em função de algumas vantagens como a possibilidade de uma eficiente retenção micromecânica no tecido dentário, que conduza a uma satisfatória resistência de união ao esmalte e à dentina; menor solubilidade a longo prazo na cavidade oral; e adequado controle do tempo de trabalho no caso de cimentos resinosos fotoativados (1). Estes cimentos podem ser classificados de acordo com o tipo de ativação de polimerização (química, foto ou dual) e o modo de tratamento do substrato: a) cimentos que demandam um tratamento prévio com um sistema adesivo (cimento resinoso convencional; CRC) e b) cimentos que dispensam tratamento prévio do substrato, também conhecidos como autoadesivos (cimento resinoso autoadesivo; CRA) (4, 5).

Em relação ao processo de ativação dos cimentos resinosos, é possível identificar três modos distintos de ativação de polimerização: a) fotoativação, que envolve a absorção de luz por componentes fotoiniciadores (ex: canforoquinona (CQ); b) ativação química (reação tipo “redox”), na qual uma molécula ativadora (ex: amina) deflagra a reação de polimerização a partir do iniciador peróxido de benzoíla (BPO) e c) ativação dual, que conjuga os dois sistemas de ativação citados anteriormente (6-8).

Os cimentos fotoativados vem sendo indicados em procedimentos nos quais a transmissão da luz não é significativamente limitada, como em casos de facetas finas. Além disso, esta classe de cimentos resinosos também se mostra vantajosa em casos de alta demanda estética já que, nesse tipo de cimento, o processo de oxidação da amina terciária é mais brando em comparação aos sistemas de ativação químico e dual, garantindo uma maior estabilidade de cor a longo prazo (9). O sistema quimicamente ativado é indicado para situações onde não há possibilidade da penetração de luz e o sistema dual surgiu com o intuito de unir a vantagem do controle do tempo de trabalho com a segurança de obtenção de um alto grau de conversão em áreas de baixa incidência luminosa (10, 11).

Com relação à necessidade de tratamento prévio do substrato, um dos principais problemas reportados na literatura é a alta sensibilidade da técnica adesiva. Tal dificuldade está ligada, em parte, às várias etapas necessárias para concluir esse tipo de cimentação, como por exemplo, o condicionamento ácido total e o tratamento de superfície da peça protética. Diante de tantos passos, a probabilidade de o clínico incorrer em erro é alta, o que coloca em risco o sucesso do tratamento restaurador. Dentre as falhas mais comuns estão a contaminação dos substratos com sangue, saliva ou fluido gengival, e o inadequado controle de umidade da dentina (9, 12).

Os cimentos autoadesivos foram desenvolvidos com o objetivo de diminuir tanto o tempo de trabalho quanto a incidência de erros da técnica adesiva, pois simplificam os passos críticos da cimentação de próteses. Essa nova classe de cimentos foi introduzida no mercado em 2002 com o lançamento do cimento RelyX Unicem (3M ESPE, USA). Seguindo a mesma proposta de utilização e apresentando diferentes composições químicas, outras empresas também desenvolveram CRAs com essas características como por exemplo o BisCem (Bisco Inc., Schaumburg, IL, USA), Bifix SE (Voco, Cuxhaven, Germany), G-CEM (GC, Alsip, IL, USA), iCem (Heraeus, Hanau, Germany), MaxCem Elite (Kerr, Orange, CA, USA), Monocem (Shofu, Kyoto, Japan), Multilink Sprint e Speed Cem (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein, Germany), Set (SDI, Victoria, Australia), Smart Cem (Dentsply, Konstanz, Germany), Clearfil SA Cement (Kuraray America, New York, NY, USA), RelyX U100, U200 e Ultimate (3M) (7, 13). Os CRAs são materiais simplificados

porque apresentam em sua composição um monômero adesivo ácido (MAA), responsável pela interação do cimento com o tecido dentário e com o material protético. Atualmente um dos monômeros mais estudado e bem estabelecido é o 10-metacriloxidecil dihidrogênio fosfato (10-MDP), presente em diversas formulações comerciais (14). Diversos MAA já estão sendo empregados em CRAs comerciais, entretanto, mesmo com uma extensa gama de materiais disponíveis, a literatura ainda se mostra contraditória em relação a alguns pontos como por exemplo o potencial de adesão dos CRAs ao tecido dentário e às cerâmicas ácido resistente (Y-TZP), além da sua estabilidade adesiva a longo prazo.

Portanto, o objetivo do presente estudo foi avaliar a aplicabilidade de diferentes monômeros adesivos ácidos (2MP e GDMA-P) quando empregados em CRAs experimentais, em função da análise do grau de conversão, propriedades físico-químicas e resistência de união à dentina e à Y-TZP.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Composição dos cimentos resinosos autoadesivos (CRAs)

Segundo Ferracane (7), cimentos resinosos autoadesivos geralmente são compostos por uma mistura de monômeros metacrilatos convencionais (ex: bisfenol-A Glicidil metacrilato, BISGMA; dimetacrilato de trietilenoglicol, TEGDMA; dimetacrilato de uretano, UDMA), monômeros ácidos (MAA, ex: 10-metacriloxidecil dihidrogênio fosfato, 10-MDP; dimetacrilato glicerol pirometílico, PMGDM; 2-metacriloxietil fenil hidrogênio fosfato, Phenyl-P; 4-metacriloxietil anidrido trimelítico, 4-META; partículas de carga inorgânica (ex: quartzo, vidro de bário flúoralumíniosilicato, sílica coloidal) e um sistema de ativação quimicamente e/ou fotoativado. Inibidores de polimerização (ex: Hidroxitolueno Butilado, BHT; e Hidroquinona) também são adicionados para inibir a ativação espontânea, aumentando a longevidade e o tempo de trabalho do material. Algumas empresas (ex: 3M ESPE, USA) vêm adicionando Hidróxido de Cálcio (HC) como agente regulador do pH. Além desses componentes, a água é incorporada como veículo ionizador dos monômeros ácidos.

Para que a reação e interação dos CRAs com os substratos ocorra, a água se faz necessária, pois atua como meio ionizador dos MAA. Estudos realizados com sistemas adesivos autocondicionantes reportaram que as moléculas de água são responsáveis pela ionização dos MAA, pois atuam capturando íons H^+ polarizados no grupamento ácido do MAA formando assim moléculas de Hidrônio (H_3O^+), auxiliares na dissolução do tecido dentário. Este processo de desmineralização ocorre simultaneamente à infiltração do adesivo, de modo que, praticamente, todo o volume de tecido desmineralizado é infiltrado pelo adesivo. A camada híbrida resultante alcança uma satisfatória retenção micromecânica no tecido dentário. Adicionalmente, ligações químicas também são reportadas por meio da ligação iônica do grupamento ácido do MAA polarizado negativamente com o Ca^{2+} presente na estrutura dentária, resultando na formação de sais MAA-Ca (15, 16).

Além de essencial para a ionização dos MAA, a água favorece o molhamento superficial dos CRAs em relação aos substratos. A concentração de MAA deve ser bem balanceada, pois em maiores quantidades, causaria um aumento na capacidade de absorção de fluidos e consequente degradação do material (17). Após o início das reações ácido-base presentes nos CRAs, um processo de neutralização do sistema ocorre no qual os grupamentos ácidos vão sendo consumidos a partir da interação com o Ca^{2+} da hidroxiapatita e com a porção inorgânica do cimento. Esta reação se apresenta similar à reação anteriormente descrita para sistemas adesivos autocondicionantes. Entretanto, a interação do CRA com o substrato dentário se dá apenas superficialmente, o que inviabiliza a formação de tag's resinosos ou de uma camada híbrida (7, 18).

Apesar dessa interação apenas superficial dos CRAs, ligações químicas aos substratos também são sugeridas, como potencializadoras do processo de adesão (7, 19). Um MAA é composto basicamente de três partes: um grupamento funcional passível de polimerizável, um promotor de adesão e uma conexão (20). Dentre os grupos promotores de adesão utilizados na química dos MAAs encontram-se: ácido carboxílico ($-\text{COOH}$) ou seu anidrido, grupo fosfínico ($[-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2]$) ou fosfórico [$-\text{OP}(=\text{O})(\text{OH})_2]$). Estes radicais ou grupos funcionais possibilitam a união com o tecido dentário e com óxidos metálicos não preciosos. Quando se faz necessária a adesão a metais preciosos, um grupamento contendo enxofre, por exemplo o tiofenol ($\text{C}_6\text{H}_6\text{S}$), pode ser empregado (21-23).

Atualmente, o MAA 10-MDP está presente em diversos cimentos comerciais se apresentando como o monômero com ligação mais estável ao substrato dentário. Estudos apontam que este monômero quando comparado aos monômeros Phenyl-p e 4-MET, ainda é o MAA que apresenta características de ligação à hidroxiapatita sintética mais estáveis, com formação de um sal insolúvel 10MDP-Ca (14, 24-26). Ao avaliar a interação dos CRAs em cerâmicas, a literatura relata uma ligação química similar à descrita anteriormente entre MAA e à estrutura dentária. Todavia, essa ligação em cerâmicas, principalmente policristalinas, ainda se mostra muito frágil e novas pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o objetivo de melhorar essa interação (19).

2.2 Grau de conversão dos CRAs

Polímeros são formados através de reações químicas que convertem um grande número de moléculas de baixo peso molecular, conhecidas como monômeros ou meros em uma grande e longa rede polimérica formada por macromoléculas. Este processo conhecido como polimerização, permite um rearranjo estrutural que altera completamente as características dos materiais resinosos em estudo. A propriedade grau de conversão (GC) é determinada a partir do número de ligações C=C quebradas nos grupamentos metacrilatos, através da reação com radicais livres reativos (27). Quanto maior for o valor de GC, maiores serão as propriedades mecânicas, e, possivelmente maior biocompatibilidade e desempenho clínico (28, 29).

Em relação à ativação de polimerização e grau de conversão dos CRAs, a literatura ainda se mostra um pouco controversa. A respeito da polimerização dos cimentos resinosos sob as formas de ativação química ou dual, Spinell et al (10) realizou uma comparação entre CRC e CRAs comerciais e constatou que materiais ativados na forma dual apresentaram valores superiores de grau de conversão quando comparados aos de ativação química após 60 min de análise em espectroscopia no infravermelho com transformada Fourier (FTIR). Quando quimicamente ativados o CRC Nexus 2 e o CRA MaxCEM apresentaram GC de 73,2% e 49,6% respectivamente. Quando ativados na forma dual os GC obtidos foram de 85,1% e de 84,8%. Entretanto, um outro trabalho (29) aferiu valores bastante inferiores de GC do mesmo CRA MaxCEM citado anteriormente. Quando ativado na forma dual, o CRA MaxCEM gerou um GC de 26,4%, medido pela mesma técnica FTIR (ATR).

Grande parte dos trabalhos consideram que materiais com ativação dual ou foto apresentam valores superiores de grau de conversão em relação aos materiais somente quimicamente ativados (10, 29, 30). Contrariando tais colocações alguns trabalhos apontam resultados similares ou até mesmo superiores de grau de

conversão de cimentos com ativação química. O CRC Panavia F 2.0 quando quimicamente ativado e após 15 min de análise (FTIR), apresentou um grau de conversão (71,6%), semelhante ao obtido na sua forma dual (78%) (8). Corroborando com este achado, outra pesquisa apontou que quando quimicamente ativados, o CRC RelyX ARC apresentou GC superior (62,4%) em relação aos CRAs BisCEM (10,5%), SmartCEM (39,9%) e RelyX Unicem (34,6%), após 30 min da manipulação, em análise por FTIR (31).

Um trabalho (32) testou o grau de conversão e microdureza (*Vickers*) do CRA RelyX Unicem a partir de diferentes protocolos de ativação, de forma química, com diferentes tempos de fotoativação (20s e 40s) e com a interposição de uma barreira cerâmica IPS Empress 2 (cor A2, Ivoclar® Vivadent, Schan, Liechtenstein) com 2mm de espessura, no intuito de simular a limitação de passagem de luz por uma restauração cerâmica indireta. Os autores relataram que a propriedade grau de conversão não foi afetada a partir dos diferentes protocolos empregados. Já a dureza (*Vickers*) do CRA diminuiu quando a barreira cerâmica foi empregada (14,9 para 11,4). Um ponto interessante observado foi que, mesmo não tendo o GC alterado, o CRA RelyX Unicem apresentou um baixo valor de grau de conversão, após 24h, sendo 32% na forma dual e 20,4% quando quimicamente.

De outro modo, um estudo feito por Nocca et al (33), comparou o efeito de diferentes barreiras físicas (cerâmica e compósito indireto) sob grau de conversão, quantidade de monômeros não reativos e seu potencial citotóxico. O CRA SmartCem 2 apresentou uma diminuição nos valores de grau de conversão do grupo controle (55,51%) em relação ao grupo com uma barreira cerâmica com 2mm de espessura (40,32%). Resultados sob a técnica de HPLC determinaram que a quantidade de monômeros lixiviados foi maior em grupos onde uma barreira física foi interposta. Apesar desses resultados, os autores não relataram um potencial citotóxico dos materiais testados.

Diante de tantos resultados, na maioria das vezes conflitantes, é possível observar alguns pontos chaves ou discrepâncias na metodologia empregada e na padronização dos testes realizados nos diferentes trabalhos avaliados. Frente a isso, Da Silva Fonseca et al (34) avaliaram diferentes cimentos resinosos e constataram

que o intervalo de tempo entre a manipulação do material e a execução do teste, não interfere no grau de conversão se esse intervalo for de até 1 min. Apesar de não interferir no grau de conversão, os autores detectaram um aumento na degradação hidrolítica dos materiais quando o intervalo de tempo foi superior a 1 min. Outros fatores como o tempo de fotoativação, o fotoativador utilizado e a apresentação comercial dos cimentos também podem contribuir para os diferentes resultados obtidos em cada trabalho abordado nessa secção.

2.3 Sorção e solubilidade, espessura de película e pH dos CRAs

Quando um cimento resinoso apresenta um baixo grau de conversão, diversos componentes não reagidos (ex;. monômeros) ficam passíveis de lixiviação, com consequente degradação do material e potencial toxicidade ao organismo (35, 36). Após a cimentação de uma peça protética a linha de cimentação se torna o elo fraco do sistema, ficando sujeita a degradação por hidrólise. Esta deterioração pode conduzir ao fracasso do tratamento restaurador devido a formação de lesões de cáries secundárias, fratura ou descolamento da peça protética (37). Ainda em relação a este tema, os trabalhos publicados até o momento avaliam mais a degradação da interface adesiva do cimento com dente/prótese, e como essa degradação influencia na resistência de união. Um trabalho comparou a sorção e solubilidade de CRCs e CRAs armazenados em água durante um período de 6 meses. O CRA G-CEM apresentou o maior valor de sorção ($79,6 \mu\text{g}/\text{mm}^3$) e solubilidade ($4,7 \mu\text{g}/\text{mm}^3$) em relação aos demais CRC testados, como por exemplo o cimento Clearfil Esthetic Cement, que apresentou sorção de $14,3 \mu\text{g}/\text{mm}^3$ e solubilidade $0 \mu\text{g}/\text{mm}^3$ (38). Em contrapartida, outro estudo (17) detectou que após um período de armazenamento de 168 h em água destilada, o mesmo CRA G-CEM apresentou resultados sorção ($35,08 \mu\text{g}/\text{mm}^3$) e solubilidade ($2,32 \mu\text{g}/\text{mm}^3$) inferiores ao estudo anteriormente citado, mas ainda superiores aos CRC. Apesar de distintos, vale ressaltar a diferença nos períodos de armazenagem nos trabalhos supracitados, o que certamente influenciou nos resultados obtidos. Mesmo assim, a literatura relata maior degradação dos CRAs em relação aos CRCs.

A capacidade de formação de uma fina camada de cimento resinoso durante o procedimento de cimentação favorece uma maior longevidade da restauração. Ozcan et al (39), verificaram a resistência de união de pinos de fibra de vidro (SNOWPOST®), sob ensaio de *push-out*, quando esses foram cimentados com diferentes cimentos resinosos em diferentes espessuras (0,05; 0,15; 0,25 e 0,35 mm). O CRC Variolink II e o CRA Clearfil SA Cement apresentaram resultados inferiores de resistência de união quando a espessura foi igual a 0,35mm. O cimento CRC Panavia F não apresentou diferença na resistência de união independentemente da espessura empregada.

Outro estudo (40) testou CRAs experimentais formulados com diferentes proporções de hidróxido de cálcio (0%, 2% e 4%), no intuito de controlar o pH do sistema e favorecer a polimerização do material. Diversas propriedades foram testadas, dentre elas a espessura do cimento formado. A adição do hidróxido de cálcio favoreceu a formação de menor espessura de película (2%=9µm e 4%=8 µm) comparativamente ao controle (0%=16 µm). Entretanto, os autores relataram uma diminuição no valor de grau de conversão e na resistência à flexão dos materiais quando o hidróxido de cálcio foi adicionado.

Ainda neste mesmo trabalho (40) os autores avaliaram o pH do CRA experimental testado. A adição de hidróxido de cálcio pareceu ser benéfica na neutralização do pH dos cimentos (0% = 4,2 pH; 2% = 6,0 pH; 4% = 6,6 pH, após 24h). Contudo, como mencionado anteriormente, quanto maior a concentração de hidróxido de cálcio adicionado aos CRA experimentais, menores foram os valores de grau de conversão e resistência à flexão dos materiais. Outra pesquisa (41) avaliou o pH de diferentes CRAs comerciais em intervalos de tempo distintos (20s, 90s e 48h). Os autores concluíram que devido às diferentes composições químicas dos cimentos, a neutralização de cada um também se apresenta distinta. Enquanto o CRA RelyX Unicem apresentou um pH 5 após 20s e pH 7 após 48h, o CRA MaxCEM apresentou um pH 2,2 e 2,4 respectivamente.

No mesmo sentido Zorzin et al (5) avaliaram se o potencial de neutralização dos CRAs afeta as propriedades mecânicas do material formado. O pH foi avaliado de forma imediata e após 24h. Os CRAs G Cem e MaxCem apresentaram pH de

4,15 e 3,90 respectivamente após 24h. O restante dos CRAs testados, apresentaram valores de pH mais próximos do neutro (pH=7). A literatura aponta que o pH dos CRAs deve ser ácido no início da reação para interagir com os substratos e posteriormente deve ser tornar o mais próximo do neutro, com o objetivo de favorecer o desenvolvimento da polimerização do material e diminuir a sorção de fluidos (7).

Um aspecto importante da reação dos CRAs diz respeito às limitações impostas pelo pH ao grau de conversão final do cimento. Com o consumo do MAA e liberação dos íons cálcio e fosfato (PO_4^{3-}) a partir da desmineralização da hidroxiapatita, um processo gradual de tamponamento ocorre com elevação do pH. Infelizmente, ainda durante esse processo de neutralização, os monômeros ácidos do cimento conseguem inativar as moléculas de amina ligando-se a elas e formando uma molécula de coloração amarelada denominada complexo de transferência de carga ou *CT-Complex*. Como resultado, o grau de conversão do cimento é negativamente afetado, pois a amina perde sua capacidade de ativação da reação (21-23, 42, 43).

Na tentativa de inibir a interação MAA/amina, conforme reportado na literatura, diferentes sistemas de ativação e outros componentes que possam ser adicionados aos cimentos vêm sendo testados. Um sistema de ativação composto por um agente oxidante ácido-tolerante *cumene hydroperoxide* e um agente redutor como *benzoyl thiourea* foi proposto como possível alternativa ao tradicional sistema químico peróxido de benzoíla/amina (22, 43). Outros componentes como *5-monosubstituted barbituric acid*, *aromatic sulfinat amide* e *tert-butylperoxymaleic acid*, também foram propostos em alguns trabalhos. O uso de tais componentes em materiais de baixo pH resultou em um maior controle do tempo de polimerização química e aumento no grau de conversão final do material (21-23, 42, 43).

Para o presente trabalho um estudo prévio (dados a serem publicados) foi realizado no intuito de avaliar o efeito da incorporação de um sal sódico do ácido benzenossufônico 98% (BAS) na cinética de polimerização dos CRAs experimentais. Os resultados apontaram um aumento no grau de conversão e um maior controle da

polimerização química dos cimentos. Portanto, uma proporção do sal BAS foi incorporada na formulação base do projeto.

2.4 Adesão dos CRAs ao esmalte e a dentina

O uso dos cimentos resinosos na cimentação de próteses fixas (facetas, coroas totais e parciais) além de retentores intra-radiculares, vem sendo amplamente empregado na prática clínica pelos cirurgiões dentistas. No mercado brasileiro diversos são os cimentos resinosos disponíveis com diferentes indicações e técnicas de aplicação. Os cimentos que necessitam de um tratamento prévio do substrato dental (*etch and rise* e *self-etch*) apresentam a desvantagem da grande sensibilidade da técnica devido aos inúmeros passos necessários (9, 12). Já os cimentos autoadesivos (CRAs), menos sensível ao crítico controle da umidade dentinária, e maior simplicidade de aplicação, vem ganhando bastante espaço (1).

Com relação aos resultados de adesão dos CRAs a estrutura dental, é possível verificar pela literatura, que em esmalte, já existem evidências de que esses cimentos apresentam valores mais baixos de resistência de união quando comparado aos CRC. Um estudo (44) realizou uma comparação da resistência de união por microtração dos cimentos RelyX Unicem e Panavia F em esmalte, condicionado ou não com ácido fosfórico 37% após 24h de estocagem em água. Nas amostras sem condicionamento prévio os valores obtidos apontaram resultados inferiores de resistência de união para o CRA RelyX Unicem (19,6MPa) em comparação com o CRC Panavia F (35,4 MPa). Já quando empregado o condicionamento ácido, o cimento RelyX Unicem (35,6 MPa) apresentou resultados estatisticamente similares aos observados no CRC Panavia F.

Corroborando com esses resultados, outras pesquisas apontam resultados inferiores de resistência de união dos CRAs em relação aos CRC. Um estudo (45) comparou a resistência ao cisalhamento em esmalte do CRA RleyX Unicem, CRC Variolink II e CIV modificado por resina Ketac CEM, após termociclagem (6.000 ciclos). O CRA RelyX Unicem (6,6 MPa) apresentou resultados inferiores de

resistência de união em relação ao CRC Variolink II (27 MPa), mas superiores ao cimento Ketac Cem (1,9 MPa). Luhrs et al (46) também identificaram resultados semelhantes onde o CRA RelyX Unicem (23,0 MPa) apresentou valores inferiores de resistência de união (por ensaio de cisalhamento em esmalte) em comparação ao mesmo CRC Variolink II (42,9 MPa), após 24 h de estocagem em água. Portanto, é de consenso que a adesão em esmalte se apresenta mais eficiente quando um CRC é empregado (47).

Além dos resultados de resistência de união em esmalte, alguns trabalhos também avaliaram a capacidade de adesão dos CRAs à dentina. Em um estudo (45), o CRA RelyX Unicem após um período de termociclagem de 6.000 ciclos apresentou uma resistência de união à dentina inferior (14,9 MPa) ao CRC Variolink II (19,8 MPa). Corroborando com estes resultados outras pesquisas também apontaram resultados inferiores de resistência de união dos CRAs (46). Quando submetido a um teste de microtração após 24h de estocagem em água, o CRA RelyX U100 gerou resultado inferior de resistência de união (15,3MPa) quando comparado ao CRC RelyX ARC (69,6MPa) (48).

Um trabalho avaliou a resistência de diversos cimentos resinosos à dentina, por meio de cisalhamento, após termociclagem, em dois centros distintos de pesquisa (Berne e Zurich) (49). Os resultados obtidos foram que no centro Berne o CRA RelyX Unicem (9,4 MPa) apresentou resultado inferior ao CRC Multilink (15,4 MPa), mas similar aos demais CRCs Panavia 21 (11,1 MPa) e RelyX ARC (11,4 MPa). Em contrapartida no outro centro em Zurich, o mesmo CRA Relyx Unicem (8,6 MPa) foi estatisticamente inferior aos CRCs Relyx ARC (13,3 MPa) e Panavia 21 (11,3 MPa), mas semelhante ao CRC Multilink (10,3 MPa). Portanto, o desempenho desses materiais ainda se encontra bem instável, e resultados distintos são relatados na literatura.

A partir dos resultados anteriormente citados, pode-se inferir que a literatura se apresenta controversa em relação a eficiência adesiva dos CRAs em dentina. É possível identificar resultados de resistência de união similares e até mesmo superiores dos CRAs em relação aos CRCs. Um trabalho (44) testou a resistência de união após um período de 24h de estocagem em água e detectou que o CRA

RelyX Unicem (15,9 MPa) gerou resultados estatisticamente semelhantes de resistência de união quando comparado ao CRC Panavia F (17,5 MPa). Outro trabalho (45) apontou resultados superiores de resistência de união (cisalhamento) dos CRAs em relação aos CRC. O cimento RelyX Unicem após um período de termociclagem (6.000 ciclos), gerou um resultado superior (14,9 MPa) em relação ao CRC Panavia F2 (7,4 MPa).

Na tentativa de explicar os resultados contraditórios citados anteriormente, um trabalho (50) avaliou através de técnicas de microscopia, a morfologia da superfície do dente e a formação ou não de uma camada híbrida após o emprego de CRAs. O resultado obtido confirmou que o CRA RelyX Unicem apresentou apenas uma leve desmineralização superficial, não sendo possível identificar uma camada híbrida ou *tag's* resinosos (0,00 μ m).

Devido ao potencial de degradação das fibras de colágeno hibridizadas pelas enzimas metaloproteinases, um estudo avaliou a influência na resistência de união à dentina quando diferentes concentrações de clorexidina foram aplicadas previamente aos CRAs. O resultado obtido confirmou que, a clorexidina diminui o potencial de adesão dos CRA (51). Diante dos resultados apresentados e devido as diferentes formulações dos CRAs testados, ainda não é possível generalizar o potencial de uso dos mesmos, pois cada CRA apresenta uma capacidade de interação diferente com o substrato dentário (52).

2.5 Adesão dos CRAs em Y-TZP

Um aspecto importante que deve ser considerado, quando da utilização dos cimentos autoadesivos é a sua interação com cerâmicas ácido-resistentes (19), como por exemplo a zircônia tetragonal policristalina estabilizada por ítria (Y-TZP). Por ser uma cerâmica restauradora biocompatível e por possuir as melhores propriedades mecânicas dentre as cerâmicas odontológicas, a Y-TZP vem apresentando um bom desempenho clínico (53), sendo indicada até em reabilitações protéticas mais extensas. O mecanismo de tenacificação por transformação de fase da zircônia tetragonal para monoclinica tem sido responsabilizado pela alta tenacidade à fratura da Y-TZP e pelo seu excelente desempenho mecânico (54).

Por outro lado, a superfície da Y-TZP se mostra resistente ao condicionamento com ácido fluorídrico e, portanto, requer outras estratégias adesivas para garantir uma boa interação com o cimento resinoso (55). Na tentativa de elevar a resistência de união da Y-TZP, diversos tratamentos de superfície foram propostos, como asperização com brocas diamantadas, silicatização e tratamentos com laser. Tais tratamentos vêm apresentando resultados variados com relação aos valores de resistência de união à Y-TZP (56-58). Entretanto, apesar de um comprovado aumento na resistência de união imediata, existem evidências de que esses tratamentos mecânicos de superfície podem adicionar defeitos críticos à superfície da Y-TZP e deflagar sua fratura catastrófica (54, 59, 60). Desta forma, tratamentos simplificados têm sido buscados e estudos apontam que os MAA são capazes de estabelecer uma ligação química com óxidos metálicos presentes nas superfícies de materiais cerâmicos (19, 42, 61).

Como forma de se evitar a inserção de defeitos na superfície de cimentação das peças de Y-TZP, tratamentos químicos de superfície à base de primers fosfatados vem sendo propostos (62). Porém, algumas pesquisas apontam resultados superiores de resistência de união quando um primer fosfatado é associado a um tratamento de superfície como jateamento ou silicatização (63, 64). Em contrapartida, apesar de resultados promissores, ainda não foi possível

comprovar uma união estável à Y-TZP com o uso desses primers. Isto demonstra que ainda há necessidade de novos testes com diferentes composições químicas para que uma resistência de união satisfatória e durável seja alcançada.

A aplicação de CRAs na cimentação de cerâmicas ácido-resistentes vem sendo bastante estudada atualmente, entretanto os resultados de resistência de união do cimento à Y-TZP ainda se apresentam controversos. Um estudo (57) demonstrou que CRAs obtiveram uma resistência de união à Y-TZP, que variou de 0,3 a 8 MPa, após termociclagem de 20.000 ciclos. Corroborando com esses resultados outras pesquisas (61, 65) também apontaram resultados similares onde o cimento RelyX Unicem, gerou resultados de resistência de união ao redor de 8 MPa, sem que nenhum tratamento de superfície tenha sido aplicado. Embora esses resultados apontem um valor de adesão próximo a 10 MPa, que é considerado clinicamente suficiente (66), o emprego dos CRAs na cimentação de próteses de zircônia sem tratamento superficial, ainda é contraindicado na literatura.

Apesar do potencial dos CRAs, a maioria dos trabalhos observou muitas falhas adesivas precoces e também valores de resistência de união (ao redor de 4 MPa) relativamente baixos para CRAs aderidos à Y-TZP (61, 65, 67, 68). É importante notar que trabalhos que utilizaram um primer fosfatado ou um tratamento de superfície associados ao CRA obtiveram altos valores de resistência de união à Y-TZP; entretanto nestes trabalhos o bom desempenho adesivo não pode ser creditado somente às propriedades do CRA, uma vez que métodos auxiliares como jateamento/silicatização foram usados para aumentar a resistência de união (56-58, 69, 70).

2.6 Aplicação clínica dos CRAs

Devido à simplicidade de aplicação, os CRAs vêm sendo empregados em diversas situações clínicas como cimentação próteses metálicas, metalocerâmicas ou de cerâmicas puras. Frente a isso, alguns estudos clínicos foram realizados no intuito de comprovar a eficácia a longo prazo desse cimento odontológico. Um

estudo (71) comparou durante 1 ano a eficiência do cimento RelyX Unicem com ou sem condicionamento com ácido fosfórico a 37% em esmalte. Os resultados obtidos da análise da cimentação de próteses parciais fixas determinaram que não foi possível detectar alterações marginais na presença ou não do condicionamento ácido. Além disso, nenhuma restauração falhou no período de avaliação. Corroborando em este achado, outro estudo indica que o condicionamento ácido prévio em esmalte pode sim ser benéfico para o tratamento restaurador quando um CRA é empregado, entretanto pode aumentar o risco de sensibilidade pós-operatória do paciente bem como a formação de uma camada hibridóide (72).

Em relação à sensibilidade pós-operatória, um estudo (73) comparou o efeito dos CRAs e um CIV modificado por resina quando empregados na cimentação de coroas totais. Oitenta e oito coroas foram cimentadas sendo metade com o CRA ICEM e a outra metade com o CIV modificado por resina GC Fuji Plus. Uma análise da sensibilidade foi realizada durante 3 semanas após o procedimento. Os resultados obtidos demonstraram que o CRA gerou uma menor sensibilidade pós-operatória do que o CIV Fuji Plus.

Um estudo (74) realizou uma análise clínica feita com o fosfato de zinco e um CRA quando aplicados na cimentação de coroas totais metalocerâmicas. Após uma análise feita durante um período mínimo de 2 e máximo de 4,5 anos, os autores concluíram que o CRA RelyX Unicem apresentou resultados similares ao fosfato de zinco. Portanto, parece claro, pelo exposto até aqui que os CRAs ainda têm uma grande necessidade do desenvolvimento de suas propriedades, o que poderia contribuir de maneira significativa para um melhor patamar no desempenho clínico das restaurações estéticas indiretas.

3 PROPOSIÇÃO

O objetivo geral do presente trabalho foi caracterizar cimentos resinosos autoadesivos experimentais contendo diferentes tipos monômeros adesivos ácidos.

Os objetivos específicos foram:

- 1) Determinar e comparar o grau de conversão, pH, sorção e solubilidade e espessura da película formada dos grupos experimentais (2MP e GDMAP) e controle (apenas monômeros convencionais). A hipótese nula testada foi de que os resultados das propriedades supracitadas seriam similares para todos os grupos testados.

- 2) Determinar a resistência de união à dentina e à Y-TZP, em função da presença de um monômero ácido ou não, imediatamente e após um protocolo de envelhecimento em água destilada. Além do envelhecimento, a resistência de união à Y-TZP foi testada em função da presença ou não de um tratamento superficial (cojet + silano). A hipótese nula testada foi de que todos os grupos apresentariam resultados semelhantes de resistência de união, independentemente dos fatores tempo ou tratamento de superfície empregados.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Material

Para o presente estudo foram manipulados cimentos resinosos autoadesivos experimentais duais a partir de uma formulação previamente estudada (40). Uma pasta base ácida (PBA) foi formulada e manipulada juntamente com duas pastas catalisadoras ácidas (PCA) contendo dois diferentes monômeros ácidos (MAA). Cada PCA contém um MAA diferente (2MP; (2-metacriloxietil) ácido fosfato) e GDMAP; (Dimetacrilato de glicerol fosfato). Durante a pesagem dos componentes, os MAA foram proporcionados em função do peso molecular, com o intuito de se obter uma pesagem por molaridade. Esta forma de pesagem permite que cada grupo experimental apresente a mesma quantidade de moléculas de MAA. Portanto, para cada 1g de PCA, foi proporcionado 25% em peso dos MAA, sendo que para cada 0,25g do MAA 2MP (peso molecular 322,25g), 0,12g do MAA GDMAP (peso molecular 162g) foi empregado. Uma pasta base controle (PBC) e outra pasta catalisadora (PCC) contendo apenas monômeros convencionais foram utilizadas como grupo controle.

Tabela 4.1 – Composição dos cimentos resinosos autoadesivos experimentais

Pasta Base Grupo Ácido – PBA	Pasta Catalisadora Grupo Ácido – PCA	Pasta Base Controle- PBC	Pasta Catalisadora Controle - PCC
UDMA [†] :HEMA [†] 3:1(36%)	UDMA [†] (10%)	UDMA [†] :HEMA [†] 3:1(36%)	UDMA [†] (20%)
Água destilada (1.6%)	Bis-GMA [†] (5%)	Canforoquinona [†] (0.8%)	Bis-GMA [†] (10%)
Canforoquinona [†] (0.8%)	TEGDMA [†] (5%)	Benzoato de etildimetilamina (EDAB) [†] (1.6%) EDAB	TEGDMA [†] (10%)
Benzoato de etildimetilamina (EDAB) [†] (1.6%) EDAB	HEMA [†] (5%)	Amina terciária [†] <i>N,N- dihidroxietil-para- toluidina</i> (1%) DHPT	HEMA [†] (10%)
Amina terciária [†] <i>N,N- dihidroxietil-para- toluidina</i> (1%) DHPT	Monômero Ácido (25%), 2MP*, GDMA-P**	Carga óxido de bário alumínio silicato 2 µm [†] 50% em peso	Peróxido de Benzoíla [†] (1%)
Ácido Benzenossulfônico sal sódico 98% [†] (1%) BAS	Peróxido de Benzoíla [†] (2%)		BHT [†] (0,05%)
Carga óxido de bário alumínio silicato 2 µm [†] 50% em peso	BHT [†] (0,05%)		Partículas de óxido de bário alumínio silicato 2 µm [†] 60% em peso
	Partículas de óxido de bário alumínio silicato 2 µm [†] 60% em peso		

Sigma-Aldrich USA*; Esstech Inc., Essington, PA, USA[†]; Monômero GDMAP sintetizado**(75)

Após o proporcionamento dos componentes dos cimentos, pesados em balança analítica (Adventurer, Ohaus, AR2140), estes foram levados a potes plásticos estéreis e a manipulação manual com uma espátula 24 foi realizada até a completa homogeneização das pastas. A seguir foram acondicionados em seringas para facilitar a manipulação durante os testes.

4.2 Método

4.2.1 Grau de Conversão

O grau de conversão foi determinado pela técnica de espectroscopia com transformada de Fourier no infravermelho (FT-IR, Vertex 70, Bruker Optik GmbH,

Alemanha) configurada com uma fonte de luz branca estendida por um divisor de feixe KBr e um detector MCT/A. Espectros com 32 *scans* e 4 cm^{-1} de resolução foram obtidos. Três espécimes ($n=3$) de cada grupo foram confeccionados com auxílio de uma matriz de silicone ($\varnothing = 7\text{ mm}$ x espessura = $0,5\text{ mm}$), entre duas lâminas de vidro. Quatro espectros do material não polimerizado foram tomados. A fotoativação foi realizada 40 s com uma irradiância de 1.200 mW/cm^2 (Radii-cal, SDI, Victoria, Austrália) sob temperatura controlada ($23\text{-}25\text{ }^{\circ}\text{C}$). O grau de conversão foi tomado imediatamente após a fotoativação e após 24 h. O grau de conversão foi calculado em função da área do pico de transmitância próximo do grupamento vinílico metacrilato, $6;165\text{ cm}^{-1}$, obtido antes da polimerização e após a fotoativação nos diferentes intervalos de análise.

4.2.2 Avaliação do pH

Para cada grupo, foram confeccionados três discos polimerizados ($n=3$) com as dimensões de uma matriz metálica pré-fabricada ($\varnothing = 20\text{ mm}$ x altura = 2 mm) (40). Cada espécime foi individualmente separado e imerso em 10 ml de água destilada ($\text{pH}=6$). A acidez foi determinada utilizando um medidor de pH (Metrohm Herisau, Switzerland), nos seguintes intervalos de tempo: imediato, 5 min, 24 h e 48 h após a imersão.

4.2.3 Sorção e solubilidade

Foram confeccionados 6 espécimes para cada cimento, utilizando uma matriz metálica pré-fabricada ($\varnothing = 6$ x altura = 1). Os cimentos foram manipulados durante 15 s e inseridos em porção única na matriz. Após a colocação de uma tira de poliéster e de uma lamínula de vidro com $0,3\text{ mm}$ de espessura, sobre a matriz metálica, o material foi comprimido com uma carga constante de 500 g até o total extravasamento do excesso. Após a remoção da carga, os espécimes foram fotoativados durante 40 s com irradiância de 1.200 mW/cm^2 .

O diâmetro e a espessura dos espécimes foram mensurados com um paquímetro de precisão de 1 µm (Mitutoyo, EUA) em quatro pontos equidistantes do centro do espécime. Com os valores médios obtidos foi calculado o volume (V) do espécime em mm³. A seguir, os espécimes foram armazenados em um dessecador com sílica gel durante 24 h em estufa a 37 °C, e pesados em balança analítica com precisão de 0,1 mg. Os espécimes retornaram à estufa e foram então pesados novamente após 1 h. Este ciclo foi repetido até a obtenção de uma massa constante (variação menor que ± 0,2 mg - m₁). Após a obtenção de m₁, os espécimes foram colocados individualmente em *ependorfes*, imersos em 10 ml de água destilada e armazenados em estufa a 37 °C. Durante o primeiro dia de imersão, os espécimes foram pesados após 5, 10, 20, 40, 80, 160, 320 e 640 min. Após o primeiro dia, os espécimes foram pesados a cada 24 h até que a massa mensurada apresentasse equilíbrio (variação menor que ± 0,2 mg - m₂). Antes de cada pesagem, os espécimes foram lavados em água destilada e secos com papel absorvente. Os 10 ml de água destilada foram trocados em cada período de pesagem. Após obtido m₂, os espécimes foram submetidos ao mesmo processo de secagem descrito para m₁, até a obtenção de nova massa constante (variação menor que ± 0,2 mg - m₃).

$$\%W_{sp} = 100 \times \frac{m_2}{m_1} \% \quad W_{sl} = 100 \times \frac{m_1 - m_3}{m_1}$$

4.2.4 Espessura de película

Um volume constante dos cimentos experimentais foi manipulado durante 15 s e adicionado sobre uma placa de vidro com espessura de 5 mm. Outra placa com a mesma dimensão foi posicionada sobre o material já manipulado sobre a primeira placa de vidro e um peso constante de 2,5 kgf foi aplicado durante 10 min. A espessura do filme foi determinada após a medição da diferença da espessura inicial das duas placas e a espessura após a colocação do cimento entre elas. Um paquímetro de precisão de 1 µm (Mitutoyo, EUA) foi empregado nas medições (n=5).

Todas as mensurações foram feitas sob temperatura controlada (23-25 °C). Este experimento seguiu as especificações da ISO 9917.

4.2.5 Teste de Resistência de União – Microcisalhamento

4.2.5.1 *Preparação dos espécimes em dentina e aplicação do cimento*

Setenta e dois terceiros molares livres de lesões cariosas ou restaurações, e após a remoção dos debrís, foram armazenados em uma solução de Cloramina-T 0,5% por 7 dias. Posteriormente, foram armazenados em água destilada por um período de até 6 meses. Todos os dentes tiveram origem do Banco de Dentes Humanos da Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo – BDH-FOUSP, com número de parecer 736.003 e CAAE 33167714.0.0000.0075. Cada dente (n=12) foi embebido em resina epóxica em um cilindro de cloreto de polivinil com 25 mm de diâmetro. Uma cortadeira elétrica de alta precisão realizou cortes da região oclusal do dente, no intuito de gerar espécimes padronizados que apresentassem 4 mm de dentina média exposta a uma distância de 2.0-2.5 mm da polpa. A padronização da distância em relação à polpa foi feita com o auxílio de um espessímetro, após a remoção do terço médio e apical da raiz. Todos os elementos foram polidos com uma lixa 600# durante 1 min e lavados com água corrente por 15 s, para padronização da *smear layer*.

Junto à superfície de cada espécime foram posicionados cilindros de polietileno (*Tygon*), com um diâmetro interno de 0,76 mm e 0,5 mm de altura. Cada cilindro foi fixado com o auxílio de cera pegajosa plastificada e em seguida foram preenchidos com os cimentos já manipulados. Para o grupo CONTROLE, antes da colocação do cimento, foi feito um condicionamento de superfície da dentina com ácido fosfórico a 37% (Biodinâmica) durante 15 s. O gel condicionador foi lavado com água corrente por 30 s e em seguida a umidade foi reduzida com o auxílio de papel absorvente pré-recortado. Em seguida o sistema adesivo Single Bond (3M), um sistema tradicionalmente empregado e já bem estabelecido, foi aplicado com o

auxílio de um *microbrush*. Um jato de ar da seringa tríplice foi aplicado a uma distância de 15 cm no intuito da remoção do solvente do adesivo. Os cimentos foram mantidos somente quimicamente ativados durante 5 min e posteriormente foram fotopolimerizados por 40 s. Os corpos-de-prova foram submetidos ao teste de microcissalhamento imediato e após um período de 3 meses de armazenagem em água destilada em estufa a 37 °C. A troca da água foi feita semanalmente até o final do período de envelhecimento.

4.2.5.2 *Preparação dos blocos de Y-TZP e aplicação do cimento*

Para a execução do teste de resistência de união à Y-TZP, foram utilizados blocos de Y-TZP sinterizados parcialmente ou pré-sinterizados (Vita, In-Ceram, Alemanha), que foram seccionados com disco diamantado montado em cortadeira elétrica de alta precisão (Isomet 1000 Buehler, Germany). Cortes sucessivos foram realizados até a obtenção de corpos-de-prova (n=12) com dimensões aproximadas de 6 x 6 x 3 mm. Estas medidas foram determinadas considerando a contração de 20% da Y-TZP em volume após o processo de sinterização final. Cada bloco foi embebido em um pó de resina fenólica (Buehler), através de uma inclusora com controle de pressão e temperatura (Simplimet 1000). Todos os blocos foram lixados com lixa 1200#, sob irrigação constante. Metade dos blocos receberam um jateamento de óxidos metálicos (30 µm) revestidos de sílica (COJET) a uma distância de 10 mm e pressão de 2.8 bar, seguido da aplicação de um agente de união silano com *microbrush* (Silano Ceramic Primer, 3M). A outra metade não sofreu nenhum tratamento de superfície.

4.2.5.3 *Teste de Resistência ao Microcissalhamento em dentina e Y-TZP*

Os testes de resistência de união por meio de microcissalhamento foram realizados na máquina de ensaios mecânicos (Kratos, IKCL 3, USP, Brasil). Os corpos-de-prova foram adaptados a uma matriz metálica de modo a ficarem

perpendiculares ao longo eixo da máquina de testes. O teste de microcissalhamento foi realizado com o auxílio de um fio ortodôntico de aço inoxidável com 0,2 mm de diâmetro (Morelli Ortodontia, Sorocaba, BR), o qual foi preso ao prolongamento superior da célula de carga da máquina e simultaneamente ao cilindro de cimento resinoso. O fio foi mantido em contato com o semicírculo inferior dos cilindros e também com a superfície da Y-TZP ou dentina. O teste de microcissalhamento foi então realizado a uma velocidade de 0,5 mm/min.

4.6 Conversão de Valores

Os valores de resistência de união foram obtidos por meio da mensuração de carga necessária para provocar o início da fratura e foram expressos em quilograma/força (kgf). Para a conversão em Mega-Pascal (MPa) a seguinte formula foi utilizada:

$RU = F/A$; onde: RU é a resistência de união (MPa); F (N) carga máxima de fratura; e A, a área de união (mm²).

5 RESULTADOS

5.1 Grau de Conversão

Neste teste avaliaram-se dois fatores: tipo de monômero ácido e o intervalo de tempo entre as análises (imediato e 24 h). Os dados foram descritos pelos parâmetros de média e desvio-padrão, apresentados no gráfico 5.1. A distribuição dos dados seguiu um padrão de normalidade e os mesmos se apresentaram homocedásticos ($p > 0,05$), sendo assim, empregou-se análise de variância de dois fatores com medidas repetidas.

O teste *ANOVA* apontou diferença estatisticamente significativa para os dois fatores avaliados e sua interação ($p < 0,01$). O gráfico 5.1 demonstra os resultados de comparações múltiplas pelo teste de Tukey ($\alpha = 0,05$).

Todos os grupos testados apresentaram um aumento significativo no grau de conversão quando os resultados imediatos foram comparados com os dados coletados após 24 h de análise. Considerando-se somente os dados obtidos imediatamente após a fotoativação, o grupo 2MP (69,5%) apresentou um resultado superior de grau de conversão, seguido respectivamente dos grupos GDMAP (55,4%) e controle (50,7%). Os grupos controle (91,7%) e 2MP (92,0%) não apresentaram diferença após o período de 24 h de análise. O grupo GDMAP (77,7%) apresentou o menor resultado de grau de conversão após 24 h.

Valores seguidos de letras diferentes são estatisticamente diferentes ($p < 0,05$).

Gráfico 5.1 – Média e desvio-padrão dos valores de grau de conversão e agrupamento estatístico

5.2 Sorção e Solubilidade

Na análise de sorção e solubilidade, apenas o fator monômero ácido foi estudado. Os dados foram descritos por meio dos parâmetros de média e desvio-padrão, apresentados nos gráficos 5.2 e 5.3. A distribuição, dos dados seguiu um padrão de normalidade e os mesmos se apresentaram homocedásticos ($p > 0,05$), tendo sido utilizada, portanto a análise de variância de um fator (ANOVA).

Para resultados de sorção, o teste ANOVA apontou diferença estatisticamente significativa para o fator em estudo ($p < 0,05$). O gráfico 5.2 demonstra os resultados de comparações múltiplas pelo teste de Tukey ($\alpha = 0,05$). Os grupos GDMAP ($53,9 \mu\text{g}/\text{mm}^3$) e 2MP ($50,5 \mu\text{g}/\text{mm}^3$) apresentaram superiores valores de sorção, sem diferença estatística entre eles. Já o grupo controle ($41,0 \mu\text{g}/\text{mm}^3$), gerou um resultado significativamente inferior de sorção quando comparado aos demais grupos.

Com relação aos resultados de solubilidade (Gráfico 5.3), o grupo GDMAP ($5,2 \mu\text{g}/\text{mm}^3$) apresentou valor de solubilidade significativamente maior do que o valor dos outros dois grupos. Além disso, grupo 2MP ($4,8 \mu\text{g}/\text{mm}^3$) apresentou valor de sorção significativamente maior do que o do grupo controle ($4,3 \mu\text{g}/\text{mm}^3$).

Valores seguidos da letras diferentes são estatisticamente diferentes ($p < 0,05$).

Gráfico 5.2 - Média e desvio-padrão dos valores de sorção e agrupamento estatístico

Valores seguidos da letras diferentes são estatisticamente diferentes ($p < 0,05$).

Gráfico 5.3 - Média e desvio-padrão dos valores de solubilidade e agrupamento estatístico

5.3 Espessura do filme

Nesta análise, apenas o fator monômero ácido foi avaliado. Os dados foram descritos por meio dos parâmetros de média e desvio-padrão, apresentados no gráfico 5.4. A distribuição dos dados seguiu um padrão de normalidade e os mesmos se apresentaram homocedásticos ($p>0,05$), sendo então permitido o emprego da análise de variância de um fator (ANOVA).

Apesar das diferenças numéricas notadas no gráfico 5.4, o teste ANOVA não apontou diferença estatisticamente significativa para as médias dos grupos testados ($p=0,266$). Todos os grupos apresentaram espessura de filme em conformidade com a ISO 4049, sendo que os valores médios dos grupos controle (15 μm), 2MP (13,4 μm) e GDMAP (12,0 μm), foram inferiores a 25 μm .

Valores seguidos da letras iguais são estatisticamente semelhantes ($p<0,05$).

Gráfico 5.4: Média e desvio padrão dos valores de espessura e grupamento estatístico

5.4 Resultados de pH

Para os resultados de pH, foi analisado apenas o fator monômero ácido. As médias e o desvio-padrão estão descritos no gráfico 5.5. A evolução do pH nos diferentes intervalos de tempo (imediato, 5 min, 24 h e 48 h) está descrita no gráfico 5.6, no qual o eixo tempo está expresso em uma escala logarítmica ($\log_{10}$). A análise de variância de um fator ($p=0,001$) foi empregada para os valores de pH após 48 h e os resultados estão apresentados no gráfico 5.6.

Com relação à evolução do pH em função do tempo, o grupo controle foi o que apresentou um valor mais próximo do neutro ($\text{pH}=7$) em todos os tempos, enquanto os demais grupos 2MP e GDMAP apresentaram-se mais ácidos. É possível notar ainda uma tendência de manutenção do pH dos grupos controle e GDMAP ao longo do tempo, enquanto o grupo com 2MP apresentou uma notável diminuição do pH entre os intervalos de 5 min ($\text{pH}=4,7$) e 24h ($\text{pH}=3,4$).

Considerando-se apenas os dados de pH medidos após 48 h (Gráfico 5.6), a análise estatística confirmou diferença entre os grupos ($p=0,001$). O grupo controle ($\text{pH}=6,4$) apresentou um resultado superior de pH em relação aos outros dois grupos, o quais não apresentaram diferença estatística significativa entre si (Gráfico 5.6).

Gráfico 5.5 – Médias de pH obtidas em função do tipo de monômero e do tempo de medição

Valores seguidos da letras iguais são estatisticamente semelhantes ($p < 0,05$).

Gráfico 5.6 - Média e desvio-padrão dos valores de pH (48h) e agrupamento estatístico

5.5 Resistência de união à dentina e à Y-TZP

No teste de resistência de união à dentina, avaliaram-se dois fatores: tipo de monômero ácido e intervalo de tempo das análises (imediato e 3 meses). Os dados foram descritos por meio dos parâmetros de média e desvio-padrão, apresentados no gráfico 5.7. A distribuição dos dados seguiu um padrão de normalidade e se apresentaram homocedásticos ($p > 0,05$), sendo então permitido o emprego da análise de variância dois fatores (ANOVA).

No gráfico 5.7 é possível observar os valores de resistência de união ao microcisalhamento em dentina. Os grupos controle e 2MP apresentaram uma queda bastante significativa nos valores de resistência de união após 3 meses de estocagem em água, enquanto que o grupo GDMAP não apresentou diferença estatística entre as médias de resistência em função do tempo de análise.

Quando comparamos apenas os valores de resistência de união à dentina obtidos no tempo imediato, observamos que o grupo controle (35,7 MPa) apresentou resultados superiores em relação aos dos grupos 2MP (29,8 MPa) e GDMAP (23,3 MPa). Após 3 meses de envelhecimento em água destilada, o grupo controle (27,0 MPa) apresentou valor de resistência de união semelhante ao do grupo GDMAP (24,1 MPa) e ambos os valores foram superiores aos obtidos para o grupo 2MP (13,7 MPa).

Valores seguidos da letras iguais são estatisticamente semelhantes ($p < 0,05$).

Gráfico 5.7 - Média e desvio padrão dos valores de resistência de união em dentina e agrupamento estatístico

Os valores de resistência de união dos cimentos à Y-TZP estão expressos nos gráficos 5.8 e 5.9. No gráfico 5.8 estão os valores de resistência de união à Y-TZP quando nenhum tratamento de superfície foi empregado. Já no gráfico 5.9, estão alocados os resultados de resistência de união à Y-TZP quando um tratamento de superfície (cojet + silano) foi empregado.

Neste teste avaliaram-se dois fatores: tipo de monômero ácido e o intervalo de tempo entre as análises (imediato e 3 meses). Os dados foram descritos por meio dos parâmetros de média e desvio-padrão. A distribuição dos dados seguiu um padrão de normalidade e os mesmos se apresentaram homocedásticos ($p < 0,05$), sendo então permitido o emprego da análise de variância (ANOVA) dois fatores.

Quando nenhum tratamento de superfície foi empregado à Y-TZP (Gráfico 5.8), todos os grupos apresentaram resultados de resistência de união semelhantes no tempo imediato ($p \geq 0,05$). Entretanto, após 3 meses de envelhecimento em água, todos os grupos apresentaram um descolamento prematuro o que não permitiu a realização do ensaio de microcissalhamento.

Valores seguidos da letras iguais são estatisticamente semelhantes ($p < 0,05$).

Gráfico 5.8 - Média e desvio padrão dos valores de resistência de união à Y-TZP (sem tratamento de superfície) e agrupamento estatístico

Nos grupos em que a Y-TZP recebeu um tratamento de superfície (cojet + silano) observou-se uma queda bastante acentuada nos valores de resistência de união para a condição envelhecida em relação a imediata. O grupo 2MP apresentou um valor de resistência de união imediato de 48,5 MPa. Entretanto, quando envelhecido, apresentou múltiplas falhas prematuras (0 MPa). O grupo controle apresentou uma queda significativa nos valores de resistência de união imediato (31,2 MPa) em relação aos valores obtidos após o envelhecimento (2,0 MPa). O grupo GDMAP seguiu o mesmo padrão de queda na resistência do grupo controle,

sendo a média dos valores imediatos (24,8 MPa) muito maior do que aquela obtida após 3 meses (3,0 MPa).

Valores seguidos da letras iguais são estatisticamente semelhantes ($p < 0,05$).

Gráfico 5.9 - Média e desvio padrão dos valores de resistência de união à Y-TZP (cojet + silano) e agrupamento estatístico

5.6 Padrão de Fratura

Após os testes de resistência de união, os espécimes foram levados a um estereomicroscópio para análise do padrão de fratura sendo estes caracterizados da seguinte maneira: adesiva (entre cimento/zircônia); coesiva (no cimento); mista (falhas adesivas e coesivas na mesma superfície de fratura). A distribuição dos padrões de fratura foi expressa em porcentagem, levando em consideração o número de espécimes que apresentaram o padrão de fratura em questão (adesivo, coesivo e misto).

Para a interface cimento/dentina, esta porcentagem está representada na Tabela 5.2. A Figura 5.1 apresenta as imagens feitas em estereomicroscópio. O grupo controle, 2MP e GDMAP apresentaram falhas mistas (100%) tanto na análise imediata quanto após o período de envelhecimento em água.

Tabela 5.2 – Porcentagens do modo de fratura após microcissalhamento em dentina (imediate e após 3 meses)

Tipos de falhas	CONTROLE		2MP		GDMAP	
	Imediato	3 meses	Imediato	3 meses	Imediato	3 meses
Adesiva	0	0	0	0	0	0
Coesiva	0	0	0	0	0	0
Mista	100%	100%	100%	100%	100%	100%

Figura 5.1 - Padrão de fratura por estereomicroscópio 1,0x. A e D – Grupo controle imediato e 3 meses; B e E – Grupo 2 MP imediato e 3 meses; C e F – Grupo GDMAP imediato e 3 meses

A distribuição dos padrões de fraturas da interface cimento/Y-TZP para espécimes que não receberam tratamento de superfície, está representada na Tabela 5.3. A Figura 5.2 apresenta as imagens feitas em estereomicroscópio. Todos

os grupos apresentaram falhas mistas (100%) quando o teste foi feito de forma imediata. Entretanto, após o tempo de armazenagem de 3 meses, todos os grupos apresentaram falhas adesivas precoces (100%).

Tabela 5.3 - Porcentagens do modo de fratura após microcisalhamento em Y-TZP sem tratamento superficial (imediate e após 3 meses)

Tipos de falhas	CONTROLE		2MP		GDMA	
	Imediato	3 meses	Imediato	3 meses	Imediato	3 meses
Adesiva	0	100%	0	100%	0	100%
Coesiva	0	0	0	0	0	0
Mista	100%	0	100%	0	100%	0

Figura 5.2 – Padrão de fratura por estereomicroscópio 1,0x, imediato (A, B, C) e após 3 meses, sem tratamento (D, E, F) da Y-TZP. A,D – controle; B,E – 2MP; C,F – GDMA

A distribuição dos padrões de fratura da interface cimento/Y-TZP com presença de tratamento superficial (COJET + SILANO) está descrita na tabela 5.4. As imagens do padrão de fratura desses grupos, feitas em estereomicroscópio,

estão apresentadas na Figura 5.3. O padrão de fratura seguiu a descrição feita anteriormente para a interface cimento/Y-TZP sem tratamento de superfície.

Tabela 5.4 - Porcentagens do modo de fratura após microcissalhamento em Y-TZP com tratamento superficial (imediatamente e após 3 meses)

Tipos de falhas	CONTROLE		2MP		GDMAP	
	Imediato	3 meses	Imediato	3 meses	Imediato	3 meses
Adesiva	0	100%	0	100%	0	100%
Coesiva	0	0	0	0	0	0
Mista	100%	0	100%	0	100%	0

Figura 5.3 – Padrão de fratura por estereomicroscópio 1,0x, imediato (A, B, C) e após três meses, com tratamento (D, E, F) da Y-TZP. A,D – controle; B,E – 2MP; C,F – GDMAP

6 DISCUSSÃO

O presente estudo mostrou que houve efeito do tipo de monômero empregado nas formulações dos CRAs experimentais nas propriedades grau de conversão, pH, sorção, solubilidade e resistência de união à dentina e à Y-TZP que recebeu um tratamento superficial prévio. Apenas a espessura de película de cimento formada não foi influenciada pelas diferentes composições empregadas em cada grupo experimental.

A presença de um monômero adesivo ácido (MAA) na formulação dos CRAs é apontada como principal fator responsável pela diminuição nos valores do grau de conversão final do cimento resinoso (31, 34). Estudos apontam que esse tipo de monômero prejudica a polimerização, pois afeta a participação da molécula ativadora amina. A inativação se dá quando o monômero ácido se liga à amina, formando um complexo de transferência de carga de cor amarelada, que não participa do processo de polimerização (1, 7). Apesar de se saber que esse processo de anulação ocorre nestes materiais, os grupos testados no presente estudo apresentaram valores de grau de conversão que podem ser considerados satisfatórios, ou seja, superiores a 85% após 24 h (Gráfico 5.1). Além disso, é importante notar que houve um aumento nesses valores de grau de conversão após 24 h em comparação com os dados obtidos de forma imediata.

O aumento do grau de conversão dos cimentos avaliados após 24 h pode estar associado ao mecanismo de ativação dual presente em suas composições (32). Por não apresentar um monômero ácido em sua composição, o grupo controle apresentou valores de grau de conversão superiores (>90%), em comparação com os dos outros cimentos o que confirma os resultados obtidos em estudos prévios com CRCs (8, 10). O cimento contendo o monômero ácido 2MP gerou um grau de conversão (>90%) similar ao encontrado para o grupo controle no mesmo período. Essa alta taxa de conversão de monômeros do CRA contendo o 2MP vai contra resultados prévios obtidos, onde CRAs comerciais apresentaram valores de grau de conversão inferiores aos observados para este tipo de monômero ácido (29, 76).

Sugere-se que esse alto grau de conversão obtido no presente estudo está relacionado em parte à forma molecular linear do 2MP, que apresenta uma maior capacidade de interação intermolecular durante o processo de polimerização (77).

Outro fator que pode ter contribuído para o maior grau de conversão do monômero 2MP é a presença do sal BAS na formulação do cimento. Ikemura et al (22, 43) relataram que a adição de derivados desse sal em sistemas adesivos autocondicionantes contendo o monômero Phenyl-P, proporcionou uma inibição da inativação do componente amina, aumentando o grau de conversão dos materiais testados. Li et al (78) também empregaram componentes semelhantes a esse sal (ex; sal sódico ácido p-toluenosulfínico 95%) em CRAs experimentais e constataram uma reação similar àquela encontrada por Ikemura. É relatado que os derivados dos componentes utilizados por Ikemura et al e Li et al, além de inibirem a inativação da amina, reagem com os MAA produzindo radicais livres reativos que iniciam o processo de polimerização, através da quebra das ligações insaturadas C=C nos grupamentos metacrilato (21, 22, 42, 43).

Diferentemente do grupo 2MP, o grupo experimental contendo o monômero GDMAP não apresentou um valor de grau de conversão tão alto, ficando abaixo de 80%. Mesmo na presença do sal BAS, esse grupo se manteve abaixo dos valores encontrados para os demais grupos controle e 2MP. Sugere-se que esse resultado possa ser creditado à presença de um maior número de sítios metacrilatos reativos para polimerização na molécula do GDMAP. Leal et al (75) reportaram que após a síntetização final do GDMAP, este se apresenta como uma mistura de mono e di-ester fosfato, apresentando de 2 a 4 grupamentos metacrilatos. Portanto, esse maior número de sítios de duplas ligações de carbono (C=C) resulta em um aumento da taxa de polimerização e crescimento das cadeias poliméricas. Entretanto, o aumento rápido do grau de conversão aumenta a viscosidade do material, o que limita a difusão de radicais livres, fazendo com que o grau de conversão atingido pelo material não seja o maior possível (28).

Um ponto crítico dos CRAs relatado na literatura e já anteriormente mencionado é a interferência do pH na vida útil dos CRAs e na polimerização,

principalmente por causa da inibição do ativador químico amina (7). A literatura mostra que concentração de MAA nas formulações de CRAs deve ser alta o suficiente para interagir com os substratos, mas não tão alta a ponto de causar prejuízos à polimerização e estabilidade química (vida útil) do cimento. Os resultados de pH do presente estudo são coerentes com as formulações empregadas e com observações de outros estudos quanto às diferenças de pH entre CRCs e CRAs.(5, 79). Esta diferença está relacionada diretamente com a presença de um MAA nas formulações dos CRAs.

O grupo controle (pH=6,4) manteve um pH próximo ao neutro durante os diversos intervalos de análise (Gráfico 5.5). Em contrapartida, os grupos experimentais 2MP e GDMAP apresentaram valores de pH mais ácidos após 48 h (pH=4,7 e 3,5, respectivamente, Gráfico 5.6). Estes resultados estão de acordo com estudos prévios publicados, onde diferentes CRAs apresentaram valores de pH que variaram de 2,4 a 7,0 (5, 41). É importante observar que a literatura apresenta uma variação de pH muito grande para aos CRAs testados, e que os grupos experimentais usados no presente estudo se mantiveram com pH mais ácido. Outro ponto bastante crítico, é a ausência da reação de neutralização dos CRAs quando em contato com o dente. Como o teste de pH não foi realizado nessas condições, os resultados obtidos quando em contato com o dente podem ser diferentes. Diante desses resultados é possível notar que os CRAs apresentam diferentes reações de neutralização, devido à diferença química de suas formulações, não sendo possível estabelecer um pH padrão para essa classe de cimento resinoso.

Considerando-se a grande variação de pH reportada na literatura, é possível observar que o CRA RelyX Unicem é o único CRA que consegue atingir um pH próximo do neutro após 24 h (41). Tal característica só se apresenta possível em função da adição de hidróxido de cálcio em sua composição (7). O hidróxido de cálcio é uma substância com pH altamente alcalino (80). A adição desse componente permite um maior controle do pH durante e após a manipulação dos CRAs. Um estudo (40) comparou a eficiência da adição de diferentes concentrações de hidróxido de cálcio em CRAs experimentais. O resultado obtido foi que quanto

maior a concentração de hidróxido de cálcio incorporada, menores foram os valores de grau de conversão e resistência a flexão dos cimentos experimentais testados.

A ISO 4049 recomenda que a espessura ideal de um cimento com reação ácido-base deve ser inferior a 25 μm . A espessura dos cimentos resinosos não deve ultrapassar o limite de 50 μm . Os resultados obtidos no presente trabalho estão de acordo com a ISO e com trabalhos previamente publicados (39, 40), uma vez que todos os grupos testados apresentaram uma espessura de película inferior a 15 μm (Gráfico 5.4). Um trabalho apontou espessura superior (± 20 μm) para CRAs comerciais, quando avaliados após diferentes tempos de análise (1, 2 e 3 min) (81). Mesmo considerando que os valores do trabalho citado foram superiores aos valores encontrados no presente trabalho, os CRAs comerciais testados também se mantiveram dentro dos padrões que a ISO 4049 recomenda.

Um alto grau de conversão combinado com a capacidade de formação de uma fina película de cimento permite inferir que os CRAs experimentais podem apresentar uma baixa degradação hidrolítica na cavidade oral. Em relação à sorção de fluidos, a literatura já demonstrou claramente que CRAs apresentam uma maior capacidade de sorção do que CRCs (17, 38, 82). Esta característica é explicada pelo fato dos CRAs apresentarem em sua formulação um MAA, que se comporta de maneira altamente hidrófila, além da água que é um veículo ionizador desses monômeros ácidos (7, 17). Portanto, os resultados do presente estudo corroboram com os da literatura, sendo que o grupo controle ($41,0 \mu\text{g}/\text{mm}^3$) apresentou menor sorção de água em relação aos demais grupos 2MP ($50,4 \mu\text{g}/\text{mm}^3$) e GDMAP ($53,8 \mu\text{g}/\text{mm}^3$) (Gráfico 5.2).

Com relação à solubilidade dos cimentos em água, a literatura aponta que os CRCs têm menor solubilidade que os CRAs (17, 38, 82). No presente estudo o grupo controle ($4,3 \mu\text{g}/\text{mm}^3$) gerou um resultado inferior de solubilidade, seguido respectivamente dos grupos 2MP ($4,7 \mu\text{g}/\text{mm}^3$) e GDMAP ($5,1 \mu\text{g}/\text{mm}^3$) (Gráfico 5.3). A solubilidade medida para o grupo 2MP pode ser creditada à alta absorção de fluidos decorrente da sua hidrofília e baixa estabilidade química após a formação das cadeias poliméricas (77, 83). O valor de solubilidade apresentado pelo grupo

GDMAP pode ser creditado ao baixo grau de conversão obtido em relação aos demais grupos. Portanto, pode-se supor que esse grupo apresentou um maior número de componentes não reagidos, que foram lixiviados após as constantes trocas de água durante 3 meses de armazenagem (84).

Diversas metodologias de ensaios mecânicos são empregadas com o objetivo de analisar a adesão de cimentos resinosos em diferentes substratos. Os testes de tração convencional e microtração em área reduzida são caracterizados por gerarem altos níveis de tensão nos procedimentos realizados antes do teste propriamente dito, como o corte para obtenção das amostras (85). Essa metodologia é pouco indicada em testes de adesão às cerâmicas policristalinas (Y-TZP), pois estes materiais apresentam alta rigidez, o que dificulta ainda mais o procedimento de corte. Como metodologias alternativas, o teste de cisalhamento e microcisalhamento vem sendo apontados como testes que resultam em menor geração de defeitos e tensões na interface adesiva durante a confecção dos espécimes (86). Apesar disso, um estudo apontou por meio de elementos finitos que esses testes apresentam uma distribuição de tensões não homogêneas na interface adesiva, o que poderia gerar resultados de resistência de união sub ou superestimados (87).

No presente estudo a resistência de união dos CRAs foi testada em dentina e em Y-TZP de forma independente, com o intuito da obtenção de resultados de adesão mais precisos em cada substrato. A adesão foi testada imediatamente e após um protocolo de envelhecimento em água destilada por 3 meses em estufa. Diversos protocolos de envelhecimentos estão sendo empregados atualmente para a avaliação da resistência de união. O método de armazenamento em água destilada a 37 °C foi escolhido pois desejou-se avaliar apenas a degradação das possíveis ligações químicas entre os CRAs e os substratos. Em dentina (Gráfico 5.7), quando a resistência de união foi avaliada na condição imediata, o grupo controle (35,7 MPa) apresentou resultados superiores de resistência de união aos valores dos demais grupos 2MP (29,8 MPa) e GDMAP (23,3 MPa). Estes resultados corroboram com estudos prévios que comprovam a efetiva retenção mecânica dos CRCs, através da hibridização dentinária (44, 45). Quando submetidos ao envelhecimento, a média do grupo controle (27,0 MPa) se manteve numericamente superior, mas sem diferença estatística em relação à mediado grupo GDMAP (24,1

MPa). O grupo 2MP (13,7 MPa), na condição de envelhecido, gerou o menor resultado de resistência de união.

Apesar dos CRAs agirem apenas superficialmente na dentina e não formarem uma camada híbrida de qualidade tão boa (50), sugere-se que no presente estudo o MAA GDMAP tenha apresentado uma ligação química estável ao cálcio da hidroxiapatita. Mesmo que possa ter apresentado uma maior degradação hidrolítica e menor grau de conversão em relação ao grupo 2MP, o GDMAP foi capaz de promover uma adesão mais estável em dentina, após a armazenagem em água destilada por 3 meses. Em contrapartida o grupo 2MP se mostrou instável, não conseguindo gerar resultados satisfatórios de resistência de união.

Em relação ao padrão de fratura após 3 meses de estocagem, os resultados do presente estudo corroboram com os resultados previamente publicados na literatura, onde o padrão misto se mostra mais predominante para o teste de cisalhamento (86). Na tabela 5.2 é possível observar que todos os grupos apresentaram 100% de fratura mista, quando avaliados na condição imediata e após 3 meses em água. Estes resultados podem ser creditados à falta de homogeneidade na distribuição de tensões geradas durante o teste de microcisalhamento, o que provavelmente ocasionou um início de fratura no substrato cimento e não na interface adesiva (87).

Ao analisar os resultados de resistência de união à Y-TZP, podemos notar alguns pontos em comum com a literatura. Os resultados de resistência de união obtidos na condição imediata foram superiores aos obtidos após o envelhecimento em água. Todos os grupos experimentais, independentemente da presença ou não do tratamento de superfície, apresentaram valores de resistência de união superiores a 20 MPa, o que é relatado na literatura como sendo clinicamente aceitável (66). Contudo, esses resultados imediatos não refletem o comportamento da junta adesiva cimento/Y-TZP a longo prazo, tendo em vista que quando submetidos ao envelhecimento, todos os grupos do presente estudo apresentaram falhas adesivas precoces ou baixíssimos valores de resistência de união.

Os resultados obtidos estão de acordo com estudos prévios realizados, onde baixos valores de resistência de união foram observados para cerâmicas

policristalinas que não receberam nenhum tipo de tratamento superficial (61, 67, 68). A possibilidade de uma ligação química dos MAA com a superfície inerte da Y-TZP vem sendo sugerida (19). Entretanto, se existentes, tais ligações se apresentam ainda muito frágeis e instáveis a longo prazo. Quando analisados, os resultados de resistência de união à Y-TZP após o tratamento de superfície (Gráfico 5.9) foram contra resultados previamente publicados na literatura.

Os resultados de resistência de união à Y-TZP após o tratamento de superfície (Gráfico 5.9) não estão de acordo com resultados previamente publicados na literatura. É relatado na literatura um aumento na resistência de união à cerâmica ácido-resistentes que receberam o tipo de tratamento de superfície empregado no presente trabalho (silicatização). Estes resultados são geralmente explicados com base no aumento da rugosidade superficial e possibilidade de ligação química à sílica deixada na superfície da Y-TZP por intermédio de um agente silano (56, 58, 69, 70). A explicação provável dos resultados inferiores obtidos pode estar associada à metodologia empregada com o uso de tubos tipo *tygons* para o teste de microcislamento. Como nenhuma pressão foi realizada durante a aplicação do cimento, infere-se que uma pobre interação entre cimento e cerâmica tenha sido estabelecida. É provável que a aplicação de pressão, como por exemplo por meio da cimentação de um cilindro ou bloco de resina/cerâmica sobre a Y-TZP, gere uma diminuição da espessura do cimento e conseqüentemente um menor número de bolhas presentes nesse material, aumentando o seu molhamento superficial (18). Essa melhor interação do cimento com a superfície da Y-TZP deve favorecer um aumento da resistência de união e diminuição da degradação hidrolítica, mas essa hipótese ainda precisa ser confirmada em um estudo subsequente.

Os padrões de fratura observados para os espécimes de cimento/Y-TZP foram mistos para avaliações na condição imediata, independentemente do tratamento superficial, e adesivos para leituras feitas após o envelhecimento (Tabelas 5.3 e 5.4). Esses resultados estão de acordo com a literatura, onde o padrão de fratura adesivo é o mais comum, apontando uma baixa interação do cimento com a superfície da Y-TZP (86). Diante da frágil ligação química dos cimentos com a cerâmica e a alta absorção de fluídos dos CRAs, baixos valores de

resistência de união ainda são observados, quando a adesão de CRAs é testada em cerâmicas ácidos resistente.

7 CONCLUSÕES

Em relação ao grau de conversão, o grupo 2MP apresentou resultados semelhantes em comparação ao grupo controle. Entretanto, o grupo GDMAP gerou um valor de grau de conversão ligeiramente inferior aos demais. O pH dos grupos experimentais se mostrou mais ácido após 48 h de análise, o que colaborou para uma maior degradação hidrolítica ao longo do tempo em comparação ao grupo controle. A espessura de película formada não foi influenciada pela presença ou não de um MAA nas formulações. Portanto, a primeira hipótese de que o grau de conversão e as propriedades físico-químicas testadas seriam semelhantes para os grupos experimentais e controle foi parcialmente aceita.

A adesão do grupo controle em dentina se mostrou estável e superior em relação aos demais grupos experimentais. Um importante ponto a ser destacado é a manutenção da resistência de união em dentina do grupo GDMAP após o envelhecimento em água. Este apresentou valores de resistência de união similares quando comparado de forma imediata e após 3 meses. Já o grupo 2MP não foi capaz de gerar resultados satisfatórios de resistência de união em dentina após a armazenagem. Já em Y-TZP todos os grupos apresentaram resultados significantes de resistência de união, independentemente do tratamento de superfície, quando avaliados de forma imediata. Contudo, após a estocagem, nenhum grupo na presença ou não do jateamento foi capaz de gerar resultados de resistência de união superiores a 3 MPa. Portanto, a hipótese nula de que todos os grupos apresentariam resultados de resistência de união similar em dentina e Y-TZP foi parcialmente aceita.

REFERÊNCIAS¹

1. Hitz T, Stawarczyk B, Fischer J, Hammerle CH, Sailer I. Are self-adhesive resin cements a valid alternative to conventional resin cements? A laboratory study of the long-term bond strength. *Dent Mater.* 2012;28(11):1183-90.
2. Pegoraro TA, da Silva NR, Carvalho RM. Cements for use in esthetic dentistry. *Dent Clin N Am.* 2007;51(2):453-471.
3. JC G. Why use resin cements ? *J Am Dent Assoc.* 2010;141(2):204-6.
4. Edelhoff D, Özcan M. To what extent does the longevity of fixed dental prostheses depend on the function of the cement? Working Group 4 materials: cementation. *Clin Oral Impl Res.* 2007;18 Suppl 3:193-204.
5. Zorzin J, Petschelt A, Ebert J, Lohbauer U. pH neutralization and influence on mechanical strength in self-adhesive resin luting agents. *Dent Mat* 2012;28(6):672-9.
6. Blatz MB DD, Sadan A, Kern M. Resin ceramic bonding. A review of the literature. *The Journal of Prosthetic Dentistry.* 2003;89:268-74.
7. Ferracane JL, Stansbury JW, Burke FJ. Self-adhesive resin cements - chemistry, properties and clinical considerations. *J Oral Rehabil.* 2011;38(4):295-314.
8. Aguiar TR, Di Francescantonio M, Arrais CA, Ambrosano GM, Davanzo C, Giannini M. Influence of curing mode and time on degree of conversion of one conventional and two self-adhesive resin cements. *Oper Dent.* 2010;35(3):295-9.
9. Lad P KM, Tarale K, Kusugal PB. Practical clinical considerations of luting cements. A review. *Journal of International Oral Health.* 2013;6(1):116-20.
10. Spinell T SA, Watts DC. Polymerization shrinkage kinetics of dimethacrylate resin-cements. *Dent Mater.* 2009;25(8):1058-66.
11. Öztürk E, Chiang YC, Cosgun E, Bolay S, Hickel R, Ilie N. Effect of resin shades on opacity of ceramic veneers and polymerization efficiency through ceramics. *J Dent.* 2013;41 Suppl 5:e8-14.
12. Frankenberger R, Kramer N, Petschelt A. Technique sensitivity of dentin bonding: effect of application mistakes on bond strength and marginal adaptation. *Oper Dent.* 2000;25(4):324-30.
13. Radovic I, Monticelli F, Goracci C, Vulicevic ZR, Ferrari M. Self-adhesive resin cements: A literature review. *J Adhes Dent.* 2008;10: 251-8.

¹ De acordo com o Estilo Vancouver.

14. Takahashi H. Effect of calcium salt of 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate produced on the bond durability of one-step self-etch adhesive. *J Dent Mater*. 2014;33(3):394-401.
15. Van Landuyt K, Yoshida Y, I H, J S, De Munck J, M O, et al. Influence of the Chemical Structure of Functional Monomers on Their Adhesive Performance. *J Dent Res* 87(8):757-761. 2008.
16. Van Meerbeek B, Yoshihara K, Yoshida Y, Mine A, De Munck J, Van Landuyt KL. State of the art of self-etch adhesives. *Dent Mater*. 2011;27(1):17-28.
17. HY M. Sorption and solubility characteristics of self-adhesive resin cements. *Dent Mater*. 2012;28(10):187-98.
18. Aguiar TR, Andre CB, Arrais CAG, Bedran-Russo AK, Giannini M. Micromorphology of resin–dentin interfaces using self-adhesive and conventional resin cements: A confocal laser and scanning electron microscope analysis. *Int J Adhes Adhes*. 2012;38:69-74.
19. Papia E, Larsson C, du Toit M, Vult von Steyern P. Bonding between oxide ceramics and adhesive cement systems: a systematic review. *J Biomed Mater Res Part B, Applied biomaterials*. 2014;102(2):395-413.
20. Y K. Chemical structures of adhesion promoting monomers for precious metals and their bond strengths to dental metals. *J Dent Mater*. 2003;22(3):343-58.
21. Ikemura K, Endo T. Effect on Adhesion of New Polymerization Initiator Systems Comprising 5-Monosubstituted Barbituric Acids, Aromatic Sulfinic Amides, and tert-Butyl Peroxymaleic Acid in Dental Adhesive Resin. *J App Pol Sci*, Vol 72, 1655–1668. 1998.
22. Ikemura K, Endo T. A review of our development of dental adhesives — Effects of radical polymerization initiators and adhesive monomers on adhesion. *J Dent Mater*; 29(2): 109–121. 2010.
23. Ikemura K, Jogetsu Y, Shinno K, Nakatsuka T, Endo T, Kadoma Y. Effects of a newly designed HEMA-free, multi-purpose, single-bottle, self-etching adhesive on bonding to dental hard tissues, zirconia-based ceramics, and gold alloy. *J Dent Mater*. 2011;30(5):616-25.
24. Yoshida Y, Nagakane K, Fukuda R, Nakayama Y, Okazaki M, Shintani H, et al. Comparative Study on Adhesive Performance of Functional Monomers. *J Dent Res* 83(6):454-458. 2004.
25. Moszner N, Salz U, Zimmermann J. Chemical aspects of self-etching enamel-dentin adhesives: a systematic review. *Dent Mater*. 2005;21(10):895-910.
26. Yoshihara K, Yoshida Y, Hayakawa S, Nagaoka N, Irie M, Ogawa T, et al. Nanolayering of phosphoric acid ester monomer on enamel and dentin. *Act Biom*. 2011;7(8):3187-95.

27. Anusavice KJ SC, Rawls R. Philips Materiais Dentários. Editora: Elsevier; São Paulo. 2013.
28. Sideridou I TV, Papanastasiou G. Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials*. 2002;23:1819-29.
29. Vrochari AD, Eliades G, Hellwig E, Wrbas KT. Curing efficiency of four self-etching, self-adhesive resin cements. *Dent Mater*. 2009;25(9):1104-8.
30. Arrais CAG GM, Rueggeberg FA. Kinetic analysis of monomer conversion in auto and dual polymerizing modes. *J Prosthet Dent*. 2009;101:128-36.
31. Moraes RR, Boscato N, Jardim PS, Schneider LF. Dual and self-curing potential of self-adhesive resin cements as thin films. *Oper Dent*. 2011;36(6):635-42.
32. Mendes LC MI, Miranda MS, Benzi MR. Dual-Curing, Self-Adhesive Resin Cement: Influence of the Polymerization Modes on the Degree Conversion and Microhardness. . *Materials Research*. 2010;13(2):171-6.
33. Nocca G, Iori A, Rossini C, Martorana GE, Ciasca G, Arcovito A, et al. Effects of barriers on chemical and biological properties of two dual resin cements. *Eur J Oral Sci*. 2015; 1-7.
34. Da Silva Fonseca AS, Mizrahi J, Menezes LR, Valente LL, de Moraes RR, Schneider LF. The effect of time between handling and photoactivation on self-adhesive resin cement properties. *J Prosthet*. 2014;23(4):302-7.
35. Monteiro GQ, Souza FB, Pedrosa RF, Sales GC, Castro CM, Fraga SN, et al. In vitro biological response to a self-adhesive resin cement under different curing strategies. *Journal of biomedical materials research Part B, App Biom*. 2010;92(2):317-21.
36. Schmid-Schwap M, Franz A, Konig F, Bristela M, Lucas T, Piehslinger E, et al. Cytotoxicity of four categories of dental cements. *Dent Mater*. 2009;25(3):360-8.
37. Rosensitel SF LM, Crispin BJ. Dental luting agents: A review of current literature. *J Prosthet Dent*. 1998;80(3):280-300.
38. Liu Q, Meng X, Yoshida K, Luo X. Bond degradation behavior of self-adhesive cement and conventional resin cements bonded to silanized ceramic. *J Prosthet Dent*. 2011;105(3):177-84.
39. Ozcan E, Cetin AR, Tuncdemir AR, Ulker M. The effect of luting cement thicknesses on the push-out bond strength of the fiber posts. *Acta Odontol Scand*. 2013;71(3-4):703-9.

40. Madruga FC, Ogliari FA, Ramos TS, Bueno M, Moraes RR. Calcium hydroxide, pH-neutralization and formulation of model self-adhesive resin cements. *Dent Mater.* 2013;29(4):413-8.
41. Han L OA, Fukushima M, Okiji T. Evaluation of physical properties and surface degradation of self adhesive resin cements. *J Dent Mater.* 2007;26(6):906-14.
42. Ikemura K, Endo T, Kadoma Y. A review of the developments of multi-purpose primers and adhesives comprising novel dithiooctanoate monomers and phosphonic acid monomers. *J Dent Mater.* 2012;31(1):1-25.
43. Ikemura K, Tay FR, Nishiyama N, Pashley DH, Endo T. Multi-purpose Bonding Performance of Newly Synthesized Phosphonic Acid Monomers. *J Dent Mater;* 26)1:105—115,. 2007.
44. De Munck J, Vargas M, Van Landuyt K, Hikita K, Lambrechts P, Van Meerbeek B. Bonding of an auto-adhesive luting material to enamel and dentin. *Dent Mater.* 2004;20(10):963-71.
45. Abo-Hamar SE, Hiller KA, Jung H, Federlin M, Friedl KH, Schmalz G. Bond strength of a new universal self-adhesive resin luting cement to dentin and enamel. *Clin Oral Investig.* 2005;9(3):161-7.
46. Luhrs AK, Guhr S, Gunay H, Geurtsen W. Shear bond strength of self-adhesive resins compared to resin cements with etch and rinse adhesives to enamel and dentin in vitro. *Clin Oral Investig.* 2010;14(2):193-9.
47. Hikita K, Van Meerbeek B, De Munck J, Ikeda T, Van Landuyt K, Maida T, et al. Bonding effectiveness of adhesive luting agents to enamel and dentin. *Dent Mater.* 2007;23(1):71-80.
48. Viotti RG KA, Pena CE, Alexandre RS, Arrais CA, Reis AF. Microtensile bond strength of new selfadhesive luting agents and conventional multistep systems. *J Prosthet Dent.* 2009;102:306-12.
49. Holderegger C, Sailer I, Schuhmacher C, Schlapfer R, Hammerle C, Fischer J. Shear bond strength of resin cements to human dentin. *Dent Mater.* 2008;24(7):944-50.
50. Al-Assaf K, Chakmakchi M, Palaghias G, Karanika-Kouma A, Eliades G. Interfacial characteristics of adhesive luting resins and composites with dentine. *Dent Mater.* 2007;23(7):829-39.
51. Di Hipolito V, Rodrigues FP, Piveta FB, Azevedo Lda C, Bruschi Alonso RC, Silikas N, et al. Effectiveness of self-adhesive luting cements in bonding to chlorhexidine-treated dentin. *Dent Mater.* 2012;28(5):495-501.

52. Suyama Y, de Munck J, Cardoso MV, Yamada T, Van Meerbeek B. Bond durability of self-adhesive composite cements to dentine. *J Dent*. 2013;41(10):908-17.
53. Crisp RJ, Cowan AJ, Lamb J, Thompson O, Tulloch N, Burke FJ. A clinical evaluation of all-ceramic bridges placed in patients attending UK general dental practices: three-year results. *Dent Mater*. 2012;28(3):229-36.
54. Zhang Y, Lawn BR, Rekow ED, Thompson VP. Effect of sandblasting on the long-term performance of dental ceramics. *J Bio Mater Res Part B, Applied biomaterials*. 2004;71(2):381-6.
55. Thompson JY, Stoner BR, Piascik JR, Smith R. Adhesion/cementation to zirconia and other non-silicate ceramics: where are we now? *Dent Mater*. 2011;27(1):71-82.
56. ATTIA A. Bond strenght of three luting agents to zirconia ceramic - Influence of surface treatment and thermocycling. *J Appl Oral Sci*; 388-395. 2010.
57. Blatz MB, Phark JH, Ozer F, Mante FK, Saleh N, Bergler M, et al. In vitro comparative bond strength of contemporary self-adhesive resin cements to zirconium oxide ceramic with and without air-particle abrasion. *Clin Oral Invest*. 2010;14(2):187-92.
58. D'Amario M, Campidoglio M, Morresi AL, Luciani L, Marchetti E, Baldi M. Effect of thermocycling on the bond strenght between dual-cured resin cement and zirconium-oxide ceramics. *J Appl Oral Sci*, Vol 52, No3, 425-430. 2010.
59. Kosmac T OC, Jevnikar P, Funduk N, Marion L. The effect of surface grinding and sandblasting on flexural strength and reliability of Y-TZP zirconia ceramic. *J Dent Mater*. 1999;15:426-33.
60. Chevalier J GL, Deville S. Low-Temperature Degradation of Zirconia and Implications for Biomedical Implants. *Annu Rev Mater Res*. 2007;37(1):1-32.
61. Perdigao J, Fernandes SD, Pinto AM, Oliveira FA. Effect of artificial aging and surface treatment on bond strengths to dental zirconia. *Oper Dent*. 2013;38(2):168-76.
62. Kitayama S, Nikaido T, Takahashi R, Zhu L, Ikeda M, Foxton RM, et al. Effect of primer treatment on bonding of resin cements to zirconia ceramic. *Dent Mater*. 2010;26(5):426-32.
63. Magne P, Paranhos MP, Burnett LH, Jr. New zirconia primer improves bond strength of resin-based cements. *Dent Mater*. 2010;26(4):345-52.
64. Attia A, Kern M. Long-term resin bonding to zirconia ceramic with a new universal primer. *J Prosthet Dent*. 2011;106(5):319-27.

65. Oyague RC, Monticelli F, Toledano M, Osorio E, Ferrari M, Osorio R. Effect of water aging on microtensile bond strength of dual-cured resin cements to pre-treated sintered zirconium-oxide ceramics. *Dent Mater.* 2009;25(3):392-9.
66. Carvalho RM, Manso AP, Geraldelli S, Tay FR, Pashley DH. Durability of bonds and clinical success of adhesive restorations. *Dent Mater.* 2012;28(1):72-86.
67. Gomes AL, Castillo-Oyague R, Lynch CD, Montero J, Albaladejo A. Influence of sandblasting granulometry and resin cement composition on microtensile bond strength to zirconia ceramic for dental prosthetic frameworks. *J Dent.* 2013;41(1):31-41.
68. Osorio R, Castillo-de Oyague R, Monticelli F, Osorio E, Toledano M. Resistance to bond degradation between dual-cure resin cements and pre-treated sintered CAD-CAM dental ceramics. *Med Oral Patol Cir Bucal.* 2012:e669-e77.
69. Yang B, Barloi A, Kern M. Influence of air-abrasion on zirconia ceramic bonding using an adhesive composite resin. *Dent Mater.* 2010;26(1):44-50.
70. Mi-Hee P, Park J-M, Ahn S-G, Song K-Y, Bae T-S, Jung J-Y, et al. The influence of ceramic surface treatments on the microtensile bond strength of resin cements to Y-TZP ceramic. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed.* 2010;25(6):996-1000.
71. Azevedo CGS DGM, Ambrosano GMB, Chan DCN. 1-Year Clinical Study of Indirect Resin Composite Restorations Luted with a Self-Adhesive Resin Cement: Effect of Enamel Etching. *Braz Dent J.* 2012;23(2):97-103.
72. Schenke F, Federlin M, Hiller KA, Moder D, Schmalz G. Controlled, prospective, randomized, clinical evaluation of partial ceramic crowns inserted with RelyX Unicem with or without selective enamel etching. Results after 2 years. *Clin Oral Res.* 2012;16(2):451-61.
73. Blatz MB, Mante FK, Saleh N, Atlas AM, Mannan S, Ozer F. Postoperative tooth sensitivity with a new self-adhesive resin cement--a randomized clinical trial. *Clin Oral Investig.* 2013;17(3):793-8.
74. Behr M, Rosentritt M, Wimmer J, Lang R, Kolbeck C, Burgers R, et al. Self-adhesive resin cement versus zinc phosphate luting material: a prospective clinical trial begun 2003. *Dent Mater.* 2009;25(5):601-4.
75. Leal FB, Madruga FC, Prochnow EP, Lima GS, Ogliari FA, Piva E, et al. Effect of acidic monomer concentration on the dentin bond stability of self-etch adhesives. *Int J Adhes Adhes.* 2011;31(6):571-4.
76. Souza EJ, Jr., Borges BC, Oliveira DC, Brandt WC, Hirata R, Silva EJ, et al. Influence of the curing mode on the degree of conversion of a dual-cured self-adhesive resin luting cement beneath ceramic. *Acta Odontol Scand.* 2013;71(3-4):444-8.

77. Guo X, Peng Z, Spencer P, Wang Y. Effect of initiator on photopolymerization of acidic, aqueous dental model adhesives. *J Biomed Mater Res Part A*. 2009;90(4):1120-7.
78. Li J SI, Teshima I, Nemoto K, Nishiyama N. Development of dual curing type experimental composite resin cement for orthodontic bonding - Effect of additional amount of accelerators on the mechanical properties. *J Dent Mater*. 2009;28(4):401-8.
79. Attar N TL, McComb D. Mechanical and physical properties of contemporary dental luting agents. *J Prosthet Dent*. 2003;89:127-34.
80. Farhad A, Mohammadi Z. Calcium hydroxide: a review. *Int Dent J*. 2005;55(5):293-301.
81. Kious AR RH, Brackett WW. Film thickness of recently introduced luting cements. *J Prosthet Dent*. 2009;101:189-92.
82. Toledano M, Osorio R, Osorio E, Aguilera FS, Romeo A, de la Higuera B, et al. Sorption and solubility testing of orthodontic bonding cements in different solutions. *J Biomater Res Part B, Appl Biomater*. 2006;76(2):251-6.
83. Zhang Y, Wang Y. Improved degree of conversion of model self-etching adhesives through their interaction with dentine. *J Dent*. 2012;40(1):57-63.
84. D'Alpino PH, Silva MS, Vismara MV, Di Hipolito V, Miranda Gonzalez AH, de Oliveira Graeff CF. The effect of polymerization mode on monomer conversion, free radical entrapment, and interaction with hydroxyapatite of commercial self-adhesive cements. *J Mech Behav Biomed Mater*. 2015;46:83-92.
85. Valandro LF OM, Amaral R, Vanderlei A, Bottino MA. Effect of testing methods on the bond strength of resin to zirconia-alumina ceramic: microtensile versus shear test. *J Dent Mater*. 2008;27(6):849-55.
86. Inokoshi M, De Munck J, Minakuchi S, Van Meerbeek B. Meta-analysis of bonding effectiveness to zirconia ceramics. *J Dent Res*. 2014;93(4):329-34.
87. Placido E, Meira JB, Lima RG, Muench A, de Souza RM, Ballester RY. Shear versus micro-shear bond strength test: a finite element stress analysis. *Dent Mater*. 2007;23(9):1086-92.

ANEXO A – Parecer do Comitê de Ética em Pesquisa

FACULDADE DE
ODONTOLOGIA DA
UNIVERSIDADE DE SÃO

PARECER CONSUBSTANCIADO DO CEP

DADOS DO PROJETO DE PESQUISA

Título da Pesquisa: Efeito do tipo de monômero ácido empregado em cimentos resinosos autoadesivos experimentais, nas propriedades físico-químicas do cimento e na sua resistência de união à dentina e à Y-TZP.

Pesquisador: PEDRO PAULO ALBUQUERQUE C DE ALBUQUERQUE

Área Temática:

Versão: 1

CAAE: 33167714.0.0000.0075

Instituição Proponente: Universidade de São Paulo

Patrocinador Principal: Financiamento Próprio

DADOS DO PARECER

Número do Parecer: 736.033

Data da Relatoria: 01/08/2014

Apresentação do Projeto:

Devido a grande importância da odontologia restauradora adesiva e pelo fato das formulações dos adesivos não serem de conhecimento público, os autores tem como proposta, em dentes cedidos pelo Banco de Dentes da FOUSP, determinar a influência de quatro diferentes monômeros ácidos sobre a resistência de união à dentina, a partir da formulação de cimentos resinosos autoadesivos experimentais.

Objetivo da Pesquisa:

Cimentos resinosos duais, obtidos a partir de uma formulação base, comparados a um grupo controle, os pesquisadores tem como objetivo específico estabelecer a resistência de união à dentina após termociclagem, esperando com isso propor diferentes formulações com melhor resistência de união à dentina.

Avaliação dos Riscos e Benefícios:

Por se tratar de um estudo in vitro, os pesquisadores consideram que o risco é mínimo.

Comentários e Considerações sobre a Pesquisa:

A pesquisa é extremamente interessante, podendo trazer uma contribuição relevante para o conhecimento dos sistemas adesivos duais.

Endereço: Av Prof Lineu Prestes 2227

Bairro: Cidade Universitária

CEP: 05.508-900

UF: SP

Município: SAO PAULO

Telefone: (11)3091-7960

Fax: (11)3091-7814

E-mail: cepfo@usp.br

Considerações sobre os Termos de apresentação obrigatória:

Foram apresentados os seguintes termos: folha de rosto, carta de doação do Banco de Dentes Humanos da FOU SP e projeto na íntegra. Todos em conformidade as exigências do CEPFO.

Recomendações:

Não há recomendações aos pesquisadores, apenas lembra-los que tendo em vista a legislação vigente, devem ser encaminhados ao CEP-FOUSP relatórios parciais anuais referentes ao andamento da pesquisa e relatório final ao término do trabalho. Qualquer modificação do projeto original deve ser apresentada a este CEP, de forma objetiva e com justificativas, para nova apreciação.

Conclusões ou Pendências e Lista de Inadequações:

Projeto aprovado.

Situação do Parecer:

Aprovado

Necessita Apreciação da CONEP:

Não

Considerações Finais a critério do CEP:

SAO PAULO, 01 de Agosto de 2014

Assinado por:
Maria Gabriela Haye Biazevic
(Coordenador)