**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE BAURU**

THIAGO AMADEI PEGORARO

**Efeito do protocolo de ativação da polimerização e envelhecimento
acelerado em algumas propriedades de cimentos resinosos**

**BAURU
2010**

THIAGO AMADEI PEGORARO

**Efeito do protocolo de ativação da polimerização e envelhecimento
acelerado em algumas propriedades de cimentos resinosos**

Tese apresentada à Faculdade de Odontologia de Bauru, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de doutor em Odontologia.

Área de Concentração: Reabilitação Oral.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Marins de Carvalho

BAURU

2010

Pegoraro, Thiago Amadei

P349e Efeito do protocolo de ativação da polimerização e envelhecimento acelerado em algumas propriedades de cimentos resinosos / Thiago Amadei Pegoraro. -- Bauru, 2010.
111 p.: il. ; 30 cm.

Tese (Doutorado) -- Faculdade de Odontologia de Bauru. Universidade de São Paulo.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Marins de Carvalho

Autorizo, exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese, por processos fotocopiadores e outros meios eletrônicos.

Assinatura:

Data:

DADOS CURRICULARES

THIAGO AMADEI PEGORARO

Nascimento:	26 de Dezembro de 1979
Naturalidade:	Bauru, S.P
Filiação:	Luiz Fernando Pegoraro Leila Liz Amadei Pegoraro
1999 – 2003	Curso de Graduação em Odontologia: Universidade do Sagrado Coração de Jesus, Bauru, São Paulo
2001 – 2003	Bolsista de Iniciação Científica – FAPESP (Nº: 02/02703)
2004 – 2005	Estágio supervisionado junto ao Departamento de Prótese, da Faculdade de Odontologia de Bauru, Universidade de São Paulo
2005 – 2006	Pós – Graduação em Reabilitação Oral, em nível de Mestrado, junto ao Departamento de Prótese da Faculdade de Odontologia de Bauru, Universidade de São Paulo
2006 – 2010	Pós – Graduação em Reabilitação Oral, em nível de Doutorado Direto, junto ao Departamento de Prótese da Faculdade de Odontologia de Bauru, Universidade de São Paulo
Associações:	APCD: Associação Paulista de Cirurgiões-Dentistas ABO: Associação Brasileira de Odontologia SBPqO: Sociedade Brasileira de Pesquisa Odontológica ADM: Academy of Dental Materials IADR: International Association for Dental Research JSCD: Japanese Society of Conservative Dentistry

DEDICATÓRIA

DEDICO ESTE TRABALHO

A toda minha família, em especial aos meus queridos pais, **Leila Liz** e **Luiz Fernando**, e minha irmã **Thaís**. Por tudo que sempre fizeram e fazem por mim. Se estou aqui hoje, com certeza, é por causa de vocês!

Ao **Pedro**, meu querido filho, meu melhor amigo!

OBRIGADO POR EXISTIREM EM MINHA VIDA! AMO VOCÊS!

AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

À minha querida família, em especial a meus avós, pelos ensinamentos que nunca se tornam ultrapassados!

À minha querida peregrina, Leila Liz...

Mãe...Não são oitocentos e tantos quilômetros a pé que a fazem minha heroína. São os valores como amor, respeito, educação, persistência, coragem e força de vontade divina...Seus superpoderes como mãe, avó e mulher fazem-me sentir privilegiado e eternamente agradecido por ser seu filho. Obrigado pelos cuidados diários, ensinamentos e oportunidades inesquecíveis que, com certeza, me fizeram homem e pai. Amo você

Ao meu eterno professor, Luiz Fernando...

Pai...que privilégio eu tenho por tê-lo como professor! Sua competência, amor e prazer à arte de ensinar e à instituição universitária me inspiram diariamente. Mas o maior privilégio, com certeza, vem pelos ensinamentos de vida. Humildade, caráter, educação, responsabilidade, amizade, simplicidade e dedicação são algumas palavras que aprendi tendo você como modelo. Obrigado pelas oportunidades e apoio que sempre me fizeram e fazem crescer como profissional e, principalmente, como pessoa. Amo você

Aos meus queridos pais: Que exemplo de casal...de pais!! Meu espelho pra uma família feliz. Se eu proporcionar metade para meu filho do que proporcionaram pra mim, me sentirei realizado.

A Thaís,

Ninja, apesar da distância e tempos sem se falar, obrigado por ser minha melhor amiga e irmã querida. Amo você

Ao Pedro, meu filho, meu melhor amigo. Parceiro de vida, mesmo com a distância que às vezes nos separa. Graças a Deus, você apareceu pra mim! Obrigado por mudar minha vida.

Ao Prof. Dr. Ricardo Marins de Carvalho, meu orientador, grande amigo e “irmão mais velho”...

Que sorte eu tive de ter um orientador como você. Exemplo de inteligência, exigência, humildade, generosidade, caráter, amor à profissão e à arte de ensinar e fazer ciência. Obrigado por me acolher desde a casa do forno, pelo convívio diário, por transformar minhas dúvidas científicas em aulas particulares. Com certeza aprendi muito...

Obrigado por me proporcionar experiências internacionais inesquecíveis, as quais nunca imaginei ter, principalmente na nossa estada no Japão, que não só me fizeram crescer profissionalmente, mas como homem.

Demos muitas risadas juntos, choramos um pouco, e fizemos ciência também. Tornamo-nos acima de tudo, grande amigos, chefe! Obrigado pela força nas horas boas e ruins!! Do coração!

Aos meus parceiros das antigas: Mika, Zorba, Magrão, Fabio, Guto, Bruno, Kiko, et al... Muitas histórias, experiências e, acima de tudo, uma grande e verdadeira amizade que se formou. Com certeza, pra sempre!!! Valeu galera

Aos meus parceiros de odontologia... Labareda, Dudu, Buda, Estevinha, Romão, Psico, Daniel et al... Pelo convívio amigo nesse período de aprendizado, mudanças e decisões. A convivência diária não só serviu para realizarmos um curso de excelência, mas para criarmos uma bela e duradoura amizade.

A Camila, pelo grande apoio demonstrado durante a realização deste trabalho.

E, por fim, a Deus, por ter-me proporcionado saúde, as oportunidades que surgiram e, mais importante, por ter colocado pessoas maravilhosas no meu caminho!

AGRADECIMENTOS

À Faculdade de Odontologia de Bauru, na pessoa do diretor Prof. Dr. Luiz Fernando Pegoraro, meu querido pai e do vice-diretor José Carlos Pereira.

Aos professores do Departamento de Prótese: Prof. Dr. Accácio Lins do Valle, Prof^a Dr^a Ana Lúcia Pompéia Fraga de Almeida, Prof. Dr. Carlos dos Reis Pereira de Araujo, Prof. Dr. Gerson Bonfante, Prof. Dr. José Henrique Rubo, Prof^a Dr^a Lucimar Falavinha Vieira, Prof. Dr. Luiz Fernando Pegoraro, Prof. Dr. Milton Carlos Gonçalves Salvador, Prof. Dr. Paulo César Rodrigues Conti, Prof. Dr. Paulo Martins Ferreira, Prof. Dr. Pedro César Garcia de Oliveira, Prof. Dr. Renato de Freitas, Prof. Dr. Ricardo Marins de Carvalho, Prof. Dr. Vinícius Carvalho Porto, Prof. Dr. Wellington Cardoso Bonachela e Prof^a Dr^a Karin Hermana Neppelenbroek, pela amizade, exemplo e por participarem da minha formação profissional e humana.

Aos funcionários do Departamento de Prótese: Déborah, Cláudia, Válquiria, Reivanildo e Marcelo, por sempre estarem solícitos a ajudar.

À Comissão de Pós-Graduação: Prof^a Dr^a Maria Aparecida de Andrade Moreira Machado, Prof. Dr. Paulo César Rodrigues Conti e demais membros, pela seriedade e competência. Às funcionárias da Pós-Graduação Meg, Leticia, Giane, Leila, Graciane, Cleusa e Hebe, sempre dispostas a ajudar.

Ao Departamento de Bioquímica, em nome da Prof^a Dr^a Marília Afonso Rabelo Buzalaf por ceder o espaço e os equipamentos utilizados na tese, bem como à Prof^a Dr^a Daniela Rios pela valiosa ajuda no manejo do microdurômetro.

À Casa do Forno, meu início no conhecimento científico, e às pessoas que fizeram parte desse período maravilhoso: Prof. Dr. Ricardo Marins de Carvalho, Prof^a Dr^a Maria Teresa Atta, Nelsinho, Adriana, Marcela, Fernanda, Lucia, Safira, Luiz, Linda, Leo, Diego e Kiyoshi.

Ao Centro Integrado de Pesquisa - CIP-1, em especial a Neusa, Márcia, Marcelo e Renato pela agradável convivência diária durante esses anos todos.

Agradecimentos

À turma de graduação XLV, pela valiosa e inesperada homenagem. Obrigado pela honra.

A todo contingente da FOB-USP que, de alguma forma, ajudaram e colaboraram na realização deste trabalho.

À FAPESP e CAPES, pelo apoio e incentivo à ciência durante a minha iniciação científica, mestrado e doutorado.

À turminha da New York University, em especial ao Nelsinho e PG.

À turminha do Japão, em especial ao Prof. Dr. Hidehiko Sano e Masayuki Otsuki pela oportunidade e experiência únicas durante minha estada por lá.

À empresa de materiais odontológicos BISCO, Inc., em especial ao seu presidente Dr. Byoung Suh e ao químico Dr. Li Feng, pela oportunidade de conhecer a empresa e utilizar equipamentos para a realização deste trabalho, doação de materiais utilizados e conhecimentos transmitidos.

**“A VIDA É IGUAL ANDAR DE BICICLETA. PARA SEGUIR EM FRENTE É PRECISO
SEMPRE MANTER O EQUILÍBRIO.”**

Albert Einstein

RESUMO

Este estudo teve como objetivo avaliar os efeitos de variações no protocolo de ativação e envelhecimento acelerado em algumas propriedades de cimentos resinosos de polimerização dual. Adicionalmente, investigaram-se os efeitos da variação da temperatura ambiente e envelhecimento acelerado no tempo de trabalho e tempo de presa dos cimentos quando ativados exclusivamente pela reação química. As propriedades avaliadas foram o grau de conversão, determinado por espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR), microdureza Knoop, expressa em KHN, e resistência mecânica à tração expressa em MPa. Os tempos de trabalho e tempos de presa foram determinados por um reômetro oscilatório com controle de temperatura da plataforma de teste estabelecida em 24°C ou 37°C. O envelhecimento acelerado foi determinado pela armazenagem dos cimentos, em suas embalagens originais, e após os testes iniciais, em estufa a 37°C por 12 semanas. A variável de modo de ativação foi determinada em 3 níveis. Os cimentos foram manipulados de acordo com as instruções dos fabricantes e ativados por luz imediatamente (controle), ativados por luz após 10 minutos de reação química no escuro (Exp 1) ou mantidos no escuro por 15 minutos, permitindo a reação química, mas sem fotoativação (Exp 2). Os cimentos tiveram suas propriedades avaliadas em função desses diferentes modos de ativação, antes e após o envelhecimento acelerado. Cimento exclusivamente ativado pela reação química foi empregado como controle quando necessário. Os diversos resultados podem ser resumidos em alguns aspectos de interesse. O tempo de trabalho e o tempo de presa de todos cimentos foram afetados significativamente pela temperatura e envelhecimento ($p < 0.05$). O aumento da temperatura acelerou os tempos de trabalho e presa. Os efeitos do envelhecimento foram materiais-dependentes. Alguns materiais apresentaram redução, enquanto outros apresentaram aumento dos tempos de trabalho e presa, independentemente da variação da temperatura. O modo de ativação e envelhecimento afetaram significativamente as propriedades dos cimentos ($p < 0.05$). Em geral, o grau de conversão aumentou com o tempo após a fotoativação. O retardo da fotoativação por 10 minutos causou alterações no grau de conversão, independentemente do envelhecimento, e para alguns produtos somente. O envelhecimento afetou a cinética da reação química de polimerização dos cimentos. Alguns materiais não apresentaram suficiente reação química após o envelhecimento. As propriedades variaram amplamente de acordo com o modo de ativação e produto. O envelhecimento foi a variável que causou alterações mais significantes e com grande implicação na utilização clínica dos produtos. Alguns materiais se tornaram impróprios para uso após o envelhecimento acelerado.

Palavras-chave: Cimento Resinoso Dual. Modo de polimerização. Envelhecimento. Tempo de Trabalho. Tempo de Presa. Grau de Conversão. Propriedades Mecânicas.

ABSTRACT

Effects of polymerization activation protocol and accelerated aging in some resin cements properties

The study aimed to evaluate the effects of curing protocol and accelerated aging on some properties of dual-cure resin cements. Additionally, the effects of different ambient temperature and aging on the working and setting times were investigated when cements were self-cured only. Properties evaluated were degree of conversion as determined by FTIR-ATR spectroscopy, Knoop microhardness as expressed by KHN, and tensile strength as expressed in MPa. Working time and setting time were determined by an oscillating rheometer with controlled temperature stage at either 24°C or 37°C. Accelerated aging was performed by storing the original product kits in an oven at 37°C for 12 weeks after initial testing had been executed. Different curing protocols were established in 3 levels. Cements were manipulated according to the manufacturer's instructions and light-activated immediately (control), light-activated after 10 minutes delay of self-curing in the dark (Exp 1), or simply allowed to self-cure for 15 minutes in the dark (Exp 2). Properties were evaluated according to the different curing protocol and both before and after aging. Exclusively self-curing cement was used as control product when appropriate. The results can be summarized in some aspects of interest. The working time and setting time of all products were significantly affected by temperature and aging ($p < 0.05$). Increased temperature resulted in shorter working time and setting time. The effects of aging were material dependent. Some products presented reduced working and setting times, while others behave otherwise, regardless of the temperature. Curing mode and aging significantly affected the properties of the cements ($p < 0.05$). In general, the degree of conversion increased with time after light-activation. The curing delay for 10 minutes caused alterations in the degree of conversion, regardless of aging, for some products, but not all. Aging affected the curing kinetics and general properties of all cements. Some materials did not present sufficient cure after aging. Properties varied widely according to curing protocol and product. Aging was the variable that most affected the products and the most relevant regarding the clinical use of the materials. Some products were deemed improper for clinical use after accelerated aging.

Key words: Dual-cured Resin Cement. Polymerization Mode. Aging. Working Time. Setting Time. Degree of Conversion. Mechanical Properties.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURAS

Figura 1 -	Estrutura dos monômeros comumente usados em cimentos resinosos	31
Figura 2 -	Esquema e fotos do dispositivo para obtenção de espécimes para o teste de microdureza, bem como do Microdurômetro Shimadzu MicroHardness Tester	55
Figura 3 -	Exemplo de indentações no teste de microdureza	56
Figura 4 -	A- Matriz de polietileno previamente esvaziada e acoplada na seringa; B- Matriz preenchida com cimento; C- Vista aproximada da matriz preenchida com cimento; D- Seccionamento dos espécimes com comprimento de 10,0mm; E- Remoção do palito com sonda exploradora;	58
Figura 4 -	F- Palito fixado em dispositivo rotatório fixo; G/H- Confeção de desgaste na região central do palito para indução localizada de ruptura; I/J- Palitos prontos para o teste, com área de secção transversal de aproximadamente 1mm ² ;	59
Figura 4 -	K- espécime fixado para o teste de resistência mecânica à tração.....	60
Figura 5 -	Reômetro Oscilatório: plataforma móvel superior posicionada sobre o cimento em processo de polimerização (plataforma inferior) e indicador de temperatura	62
Figura 6 -	Medidas reológicas. Tempo de trabalho e de presa	62
Figura 7 -	Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)	64
Figura 8 -	Esquema do ATR.....	65
Figura 9 -	Fotografia do equipamento de FT-IR ATR.....	65
Figura 10 -	Esquema gráfico do software de leitura do grau de conversão do FT-IR	66

GRÁFICO

Gráfico 1 -	Tempo de trabalho e presa em função da temperatura e envelhecimento. Material C&B®.....	71
Gráfico 2 -	Tempo de trabalho e presa em função da temperatura e envelhecimento. Material Biscem®.....	72
Gráfico 3 -	Tempo de trabalho e presa em função da temperatura e envelhecimento. Material Calibra®.....	73
Gráfico 4 -	Tempo de trabalho e presa em função da temperatura e envelhecimento. Material Duolink®.....	74
Gráfico 5 -	Tempo de trabalho e presa em função da temperatura e envelhecimento. Material Panavia F 2.0®	75
Gráfico 6 -	Tempo de trabalho e presa em função da temperatura e envelhecimento. Material Variolink II®.....	76
Gráfico 7 -	Médias do grau de conversão (%) dos cimentos testados, através dos diferentes modos de ativação da polimerização e envelhecimento.....	84
Gráfico 8 -	Médias de dureza Knoop (KHN) dos cimentos testados, através dos diferentes modos de ativação da polimerização e envelhecimento.....	89
Gráfico 9 -	Médias de resistência mecânica à tração (MPa) dos cimentos, através dos diferentes modos de ativação da polimerização e envelhecimento.....	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Materiais selecionados para o estudo.....	50
Tabela 2 -	Tempo de trabalho e tempo de presa dos cimentos em função da temperatura e condição. Valores em min' seg" $\pm$ DP	70
Tabela 3 -	Resultados do grau de conversão % $\pm$ DP. FA indica fotoativação; AQ indica ativação exclusivamente química; Grupo Controle: FA – 5min: fotoativação imediata e leitura do GC após 5 minutos; FA – 15min: leitura do GC após 15 minutos da fotoativação; Grupo Experimental 1: AQ – 10min: leitura do GC após 10 minutos de ativação da polimerização exclusivamente química; FA – 5min: fotoativação após polimerização AQ e leitura do GC após 5 minutos da fotoativação; Grupo Experimental 2: AQ – 15min: leitura do GC após o período total de 15 minutos após a AQ.....	83
Tabela 4 -	Dureza dos cimentos em função do protocolo de ativação da polimerização e envelhecimento. KHN $\pm$ DP	88
Tabela 5 -	Resistência mecânica à tração em função do protocolo de ativação da polimerização e envelhecimento. MPa $\pm$ DP	90

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

FTIR	ensaio de espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier
ATR	método de reflexão atenuada total
KHN	número de dureza Knoop
MPa	mega Pascal
°C	graus Celsius
Exp 1	grupo experimental 1
Exp 2	grupo experimental 2
p	nível de significância
BisGMA	bisfenolA-metacrilato de glicidila
TEGDMA	triétilenoglicoldimetacrilato
UDMA	uretano dimetacrilato
10-MDP	10-metacriloxidecil di-hidrogenio fosfato
mm	milímetro
mm²	milímetro quadrado
®	marca registrada
REDOX	reação química de óxido-redução
%	porcentagem
Q₁₀	índice de reação
Te	temperatura ambiente
Ta	temperatura elevada
g	gramas
seg	segundos
min	minutos
Hz	hertz
VA	volt – Ampere
mV	miliwatt
ANOVA	análise de variância
α	alfa
ml	mililitro
x	vezes

x'y''	minutos e segundos
cm	centímetro
cm⁻¹	unidade de energia de comprimento de onda
C=C	dupla ligação de carbono
GC	grau de conversão
±	mais ou menos
DP	desvio-padrão
<	menor
>	maior
FA	fotoativação
AQ	ativação exclusivamente química

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	REVISÃO DE LITERATURA	27
2.1	CIMENTOS RESINOSOS DE ATIVAÇÃO DUAL	29
2.2	CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E FÍSICAS DOS CIMENTOS RESINOSOS	30
2.3	MECANISMO DE POLIMERIZAÇÃO DOS CIMENTOS RESINOSOS	33
2.4	INFLUÊNCIA DO ENVELHECIMENTO E TEMPERATURA NOS CIMENTOS RESINOSOS DUAL	35
2.5	EFEITOS DA ALTERAÇÃO DO MODO DE ATIVAÇÃO DA POLIMERIZAÇÃO NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DOS CIMENTOS	38
2.5.1	Grau de conversão	38
2.5.2	Relação entre qualidade de polimerização e respectivas propriedades de materiais resinosos	41
2.5.3	Tempo de trabalho e de presa	42
3	PROPOSIÇÃO	43
4	MATERIAIS E MÉTODOS	47
4.1	MATERIAIS UTILIZADOS	49
4.2	PARTE A	51
4.2.1	Descrição dos métodos: protocolo de ativação da polimerização	51
4.3	PARTE B	52
4.3.1	Descrição dos métodos: envelhecimento acelerado	52
4.3.2	Descrição dos métodos: testes de propriedades	53
4.3.2.1	Microdureza	53
4.3.2.2	Resistência mecânica à tração	57
4.3.2.3	Reologia: tempo de trabalho e de presa	61
4.3.2.4	Grau de conversão	63
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
5.1	EFEITOS DA TEMPERATURA E ENVELHECIMENTO NO TEMPO DE TRABALHO E DE PRESA DE CIMENTOS RESINOSOS DUAL	69

5.2	EFEITOS DO MODO DE POLIMERIZAÇÃO E ENVELHECIMENTO NO GRAU DE CONVERSÃO DE CIMENTOS RESINOSOS DE POLIMERIZAÇÃO DUAL	82
5.3	EFEITOS DO MODO DE ATIVAÇÃO DA POLIMERIZAÇÃO SOBRE A RESISTÊNCIA MECÂNICA À TRAÇÃO DE CIMENTOS RESINOSOS DUAL	87
6	CONCLUSÕES	95
	REFERÊNCIAS	99

1 INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

Restaurações adesivas indiretas estão cada vez mais fazendo parte dos procedimentos de Reabilitação Oral. Procedimentos clínicos integram trabalhos de coroas totais, facetas estéticas, “inlays” e “onlays”, pinos endodônticos e próteses fixas, os quais são rotineiramente fixados ao substrato dental pelo uso de cimentos resinosos adesivos, de polimerização dual (ARRAIS, 2007; CARVALHO, 2004; CAUGHMAN, 2001; EL-BADRAWY, 1995; FERRARI, 2001; PEDREIRA, 2009; PEGORARO, 2007; TEZVERGIL-MUTLUAY, 2007).

Entre vários fatores, a qualidade final dos cimentos é determinante para o sucesso das técnicas de cimentação adesiva em prótese. Como regra geral, deve-se proceder a uma cimentação de maneira a alcançar as propriedades máximas dos cimentos e respectiva união com os agentes adesivos. Assim, entende-se que os cimentos resinosos de polimerização dual devem ser misturados, aplicados e em seguida fotoativados. A fotoativação imediata assegura a estabilidade inicial necessária para suportar tensões clínicas, e a polimerização química deverá assegurar o alcance de suas propriedades máximas ao longo do tempo. Ainda que deflagrados de modo independente, os dois mecanismos de polimerização iniciam uma dinâmica de formação de radicais livres e conversão de monômeros que naturalmente se sobrepõem durante a fase de polimerização (BLACKMAN, 1990; FLOYD, 2006; PEDREIRA, 2009; PFEIFER, 2009). Idealmente, ambas as vias de ativação deveriam gerar reações que se completassem, proporcionando propriedades máximas ao material. Entretanto reporta-se que o enrijecimento de cadeias poliméricas iniciadas pela fotoativação, mais rápida, pode dificultar a movimentação espacial das mesmas, impedindo a posterior conclusão da polimerização química, mais lenta, resultando em um menor grau de conversão e consequente alteração das propriedades físicas (ASMUSSEN, 2004; PEUTZFELDT, 2005). Enquanto é geralmente aceito que todos os cimentos dual devam ser fotoativados para que se atinjam as propriedades máximas (RUEGGEBERG, 1999), questionamentos existem demonstrando que fotoativação pode comprometer o grau de conversão e resistência flexural de alguns cimentos dual (VELARDE, 2005). Nesse caso, seria interessante permitir que os cimentos dual polimerizassem

livremente pela reação química pelo maior tempo possível, permitindo a flexibilidade estrutural das cadeias em formação e aumentando o grau de conversão, para posteriormente ser fotoativado. A fotoativação tardia poderia, então, reforçar as propriedades físicas através da conversão adicional de monômeros via ativação pela luz. Afirmções recentemente lançadas na literatura, como a de que nem todos os cimentos resinosos de dupla polimerização podem ou devem ser fotoativados para atingirem propriedades máximas (MILLER, 2004), levantam questionamentos sobre a real necessidade de fotoativação dos cimentos. Por outro lado, outros estudos apontam para o fato de que alguns cimentos dual somente atingem elevado grau de conversão e superiores propriedades físicas quando expostos à luz, sugerindo uma ineficiência da via química de ativação e polimerização (FONSECA, 2005; VELARDE, 2005). Achados interessantes demonstraram que alguns cimentos resinosos de polimerização dual, quando fotoativados (como recomendado pelos fabricantes), tiveram o mecanismo de polimerização química e propriedades finais comprometidos (SHARP, 2005). Em um material que apresenta um mecanismo dual de polimerização, é possível que as reações se sobreponham ou até que a formação de uma cadeia deflagrada pela fotoativação cause impedimentos espaciais para que a mesma cadeia participe da reação química. Variações dessa natureza podem determinar a formação de um polímero que apresente, por exemplo, alto grau de conversão, mas baixa densidade de ligações cruzadas (ASMUSSEN, 2004). É interessante notar, entretanto, que alterações de grau de conversão causadas por diferentes modos de polimerização não necessariamente afetam as propriedades físicas de alguns materiais (ASMUSSEN, 2004). Isso ocorre provavelmente pela falta de relações diretamente proporcionais entre o grau de conversão e a densidade de ligações cruzadas do polímero. Excetuando-se as consequências sobre as propriedades físicas do cimento e sua performance clínica, cimentos resinosos de polimerização dual que apresentam mecanismo de autopolimerização deficiente ou mecanismo de autopolimerização que é comprometido pela fotoativação podem apresentar alterações nas suas características de união. A resposta para este e outros questionamentos sobre o modo de polimerização dos cimentos pode gerar uma mudança nos conceitos de cimentação adesiva e, principalmente, na conduta clínica de emprego dos mesmos.

Outros estudos apontam para a problemática da degradação dos cimentos durante a armazenagem. Demonstrou-se que, após o envelhecimento acelerado, alguns cimentos podem apresentar alteração nos seus tempos de trabalho e presa (SHARP, 2005). É sabido que cimentos resinosos de polimerização dual apresentam seu mecanismo de autopolimerização baseado na reação REDOX (oxi-redução), que acontece entre o peróxido de benzoíla (pasta catalisadora) com as aminas aromáticas terciárias (pasta base). Aliado a isso, uma ou ambas as pastas contêm em sua composição um componente foto-sensível, responsável pelo mecanismo de ativação pela luz. A velocidade da reação de autopolimerização é controlada pela presença de inibidores, que são responsáveis por permitir um tempo de trabalho adequado após a mistura das pastas, e pela quantidade relativa de peróxido e aminas terciárias responsáveis pelo tempo de presa e consequente desenvolvimento da polimerização.

Os inibidores e os peróxidos presentes na composição do cimento são componentes químicos orgânicos e, assim sendo, são susceptíveis aos fenômenos de degradação sob armazenagem (MALACARNE, 2006; PEGORARO, 2007; SANTERRE, 2001). Por todos esses fatores, os cimentos resinosos têm prazo de armazenagem limitado e alterações no mecanismo de polimerização podem ocorrer durante esse período. As alterações resultam em um cimento resinoso possivelmente instável, causando consequente alteração no tempo de trabalho e de endurecimento do material.

Além das consequências sobre as propriedades físicas e características de manipulação, cimentos resinosos com tempo de trabalho e de presa aumentados, por exemplo, podem comprometer os mecanismos de união com sistemas adesivos simplificados. Os efeitos das reações químicas adversas de incompatibilidade e permeabilidade dos sistemas adesivos simplificados com os cimentos resinosos são tempo – dependentes. Assim, cimentos que apresentem o tempo de polimerização aumentado tornam-se mais vulneráveis a sofrerem as reações adversas com o sistema adesivo (CARVALHO, 2005; MAK, 2002; SUH, 2003; TAY, 2002; TAY, 2003; TAY, 2003).

Pelo exposto acima, fica evidente a problemática que envolve esses tipos de materiais e o papel que as interações químicas decorrentes da polimerização e

envelhecimento acelerado desempenham na determinação das propriedades físicas dos cimentos resinosos de polimerização dual.

O presente estudo foi elaborado contendo diversas variáveis em investigação. Todas essas variáveis buscam investigar as consequências de diferentes protocolos de ativação da polimerização e do envelhecimento acelerado dos cimentos resinosos de polimerização dual em algumas de suas propriedades e em suas características de polimerização. Para tanto, os tópicos estabelecidos neste estudo foram compilados nos seguintes temas principais:

- Efeitos do protocolo de ativação da polimerização e envelhecimento acelerado no grau de conversão, microdureza Knoop e resistência mecânica à tração de cimentos resinosos de polimerização dual.

- Efeitos da temperatura ambiente e envelhecimento acelerado nos tempos de trabalho e de presa de cimentos resinosos de polimerização dual.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 CIMENTOS RESINOSOS DE ATIVAÇÃO DUAL

Cimentos resinosos de ativação dual têm sido considerados como os materiais de preferência para a cimentação de restaurações indiretas estéticas (ZUELLIG-SINGER, 1992).

De acordo com o modo de ativação, os cimentos resinosos são usualmente divididos em três grupos: ativado quimicamente (autopolimerizável), ativado fisicamente pela luz (fotopolimerizado) e os que apresentam ambos sistemas de ativação (polimerização dual).

Cimentos resinosos de ativação dual foram desenvolvidos com o objetivo de conciliar as vantagens dos dois mecanismos de ativação. Tais características são desejáveis para a estabilização inicial das cadeias poliméricas, controle do tempo de trabalho e possibilidade de se atingir alto grau de conversão dos materiais, mesmo na ausência de luz (ativação física) (BRAGA, 2002). Algumas vantagens de sua utilização são relacionadas à baixa solubilidade, propriedades físicas superiores e propriedades adesivas (FARIA E SILVA, 2007; HOFMANN, 2001; RUEGGERBERG, 1993). Os cimentos de ativação dual são ideais em situações onde a opacidade e a espessura da restauração possa dificultar a ativação pela luz para polimerizar toda espessura da camada de cimento (BRAGA, 2002). Como consequência da exposição insuficiente à luz podem ocorrer diminuição do grau de conversão e comprometimento das propriedades físicas dos cimentos (ARRAIS, 2008; FERRACANE, 1998; LOVELL, 2001; TEZVERGIL-MUTLUAY, 2007).

Sistemas de cimentação de ativação dual contêm uma mistura de monômeros e iniciadores e são formulados para não depender apenas da ativação física pela luz para polimerizar. Entretanto, apesar das duas formas de ativação (química e física) da polimerização estarem presentes, elas são suplementares e independentes (PEDREIRA, 2009). Assim, se a exposição da luz não é suficiente, a rota de ativação pela luz será afetada e a polimerização máxima, de 50 a 80% de conversão (FERRACANE, 1985), pode ser comprometida (MILLER, 2004; RUEGGERBERG, 1993).

Apesar de inúmeras vantagens relacionadas às propriedades físicas, quando comparados a outros tipos de cimento, os cimentos resinosos de polimerização dual ainda são preteridos por muitos cirurgiões-dentistas em função da dificuldade técnica na sua utilização e custo relativamente alto (FARIA E SILVA, 2008).

2.2 CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E FÍSICAS DOS CIMENTOS RESINOSOS

O componente resinoso de um compósito dental polimerizado é caracterizado pela matriz polimérica. Um polímero é uma grande molécula, constituída por uniões sequenciais vizinhas de várias unidades pequenas chamadas monômeros. Os utilizados na Odontologia são geralmente líquidos, sendo que durante o processo de polimerização eles se convertem em sólidos (MARCIANO, 2005). A extensão na qual o monômero é transformado em polímero é chamada de grau de conversão (PEUTZFELDT, 1997).

Polímeros usados na formação de cadeias poliméricas de materiais restauradores e protéticos são tipicamente compostos por mono ou di-metacrilatos. Os sistemas monoméricos mais comumente utilizados em cimentos resinosos são: Bis-GMA® (BisfenolA-metacrilato de glicidila), TEGMA® (trietilenoglicoldimetacrilato) e UDMA® (uretanodimetacrilato) (Figura 1).

Figura 1 - Estrutura dos monômeros comumente usados em cimentos resinosos (BARSZCZEWSKA-RYBAREK, 2009)

As resinas Bis-GMA e UDMA são usadas como base, enquanto que o TEGDMA é usado como um diluente para reduzir a viscosidade da resina base, particularmente o Bis-GMA (ANUSAVICE, 1996). O Bis-GMA é uma molécula longa que contém um anel aromático no centro da cadeia molecular e duplas ligações alifáticas de carbono nas extremidades da mesma. Estas duplas ligações de carbono se quebram durante a reação de polimerização, permitindo que um monômero se ligue a outros durante esse processo. O anel aromático presente confere rigidez a esse monômero, enquanto que a extensa separação entre as duplas ligações alifáticas confere um aumento de sua reatividade química (PEUTZFELDT, 1997). Por outro lado, o Bis-GMA possui também dois grupamentos hidroxílicos, os quais aumentam a sua viscosidade final. Isso ocorre pelo fato de esses grupamentos formarem ligações de hidrogênio, o que acaba por aumentar a interação intermolecular do monômero, com consequente dificuldade de mobilidade e deslizamento entre as cadeias (SIDERIDOU, 2002). A alta viscosidade do Bis-GMA torna necessária a sua mistura com outros monômeros de menor peso molecular, os quais são diluentes, a fim de se obter materiais que possam ser facilmente manipulados pelos clínicos. Dessa forma, a quantidade de diluente incorporada ao material ditará a sua fluidez (ANUSAVICE, 1996; DAVY, 1998). Os cimentos resinosos por sua vez, em função da necessidade de alto escoamento,

possuem maior concentração de diluentes do que as resinas compostas. Como mencionado anteriormente, o principal monômero utilizado com este propósito é o TEGDMA, que é uma molécula linear, flexível e que apresenta ligações de carbono em suas extremidades (SIDERIDOU, 2002).

Alguns cimentos resinosos usam associações de monômeros como o UDMA e Bis-GMA, produzindo polímeros com alta resiliência (PEUTZFELDT, 1997), elevando o grau de conversão em comparação à mistura Bis-GMA/TEGMA (CHARTON, 2007). Já outros materiais, como o Panavia F 2.0, utiliza monômero sintetizado e patenteado pela Kuraray Co (Japão), chamado de 10-MDP® (10-metacriloxidecildi-hidrogenio fosfato), que é incorporado ao Bis-GMA no cimento. Em particular, esse monômero apresenta uma cadeia de carbonos longa que fornece características hidrófobas e aumenta sua estabilidade hidrolítica (VAN LANDUYT, 2007), bem como proporciona forte ligação iônica com o cálcio presente na composição da hidroxiapatita no esmalte e na dentina (YOSHIDA, 2004). Porém, as vantagens dessa ligação química relacionadas à melhora de união do material ao substrato dental ou da estabilidade do mesmo permanecem questionáveis (FARIA E SILVA, 2008). Uma característica desfavorável desse monômero se dá pela inibição de sua polimerização pelo oxigênio (CARVALHO, 2004; FARIA E SILVA, 2008; KRAMER, 2000) acarretando em material subpolimerizado e mais susceptível à degradação. Para contornar esse problema, o fabricante introduziu no kit um gel (Oxyguard®) para aplicar nas margens das restaurações, prevenindo o contato com o oxigênio e permitindo a polimerização do cimento nas margens. Entretanto é necessário observar que mesmo, com a utilização desse gel, áreas de cimento continuarão expostas ao oxigênio, como por exemplo, regiões onde foram incorporadas bolhas de ar durante a manipulação e inserção.

Aliado à importância dos monômeros resinosos, atenção deve ser dada a outro componente fundamental que são as partículas de carga. Constituídas geralmente de vidro ou sílica, são adicionadas para melhorar as propriedades mecânicas, reduzir solubilidade e contração volumétrica do cimento (DIAZ-ARNOLD, 1999; FARIA E SILVA, 2008). Porém a adição de carga aumenta a viscosidade do material, podendo acarretar comprometimento na adaptação da restauração final. Adicionalmente, fluoretos também têm sido incorporados na composição química de alguns cimentos resinosos e seu potencial efeito cariostático pode ser vantajoso

para a inibição de lesões cariosas nos dentes pilares envolvidos na prótese (MOURA; SUH, 2004).

2.3 MECANISMO DE POLIMERIZAÇÃO DOS CIMENTOS RESINOSOS

Os cimentos resinosos possuem um mecanismo de polimerização por radicais livres, que extraem um elétron do monômero pela quebra das ligações duplas de carbono na porção alifática da cadeia. A molécula de carbono possui em sua composição quatro elétrons que necessitam unir-se a outros elétrons para a estabilização da molécula (ANUSAVICE, 2003; FARIA E SILVA, 2008). Dessa forma, um monômero ativado irá desencadear a quebra de ligações duplas de carbonos em outros monômeros, ligando-se a estes e formando a cadeia polimérica (ANUSAVICE, 2003). É interessante ressaltar que o processo de polimerização continua até que a reatividade do meio se esgote (FARIA E SILVA, 2008), sendo que esta nunca é completa, ou seja, sempre há a presença de monômeros não reagidos ao fim do processo de polimerização (CARMICHAEL, 1997; FARIA E SILVA, 2008; FERRACANE, 1994; WATAHA, 1999; YAP, 2000).

Nos sistemas autopolimerizáveis, os radicais livres geralmente são gerados pela reação química do peróxido de benzoíla com uma amina terciária a qual, por sua vez, dá início à reação em cadeia dos grupos metacrilatos, formando assim uma matriz polimérica. O peróxido de benzoíla faz o papel de iniciador e a amina terciária atua como acelerador da reação. Os peróxidos de benzoíla são moléculas iniciadoras que apresentam ligações atômicas com baixa energia de dissociação, ou seja, a energia necessária para separar seus átomos. Portanto vão formar radicais livres sob condições particulares, como temperatura, excitação fotoquímica ou reação de óxido-redução (ODIAN, 1982). Assim, quando o iniciador peróxido entrar em contato com o acelerador amina, ocorre uma reação de óxido-redução e a geração de radicais livres para desenvolver a polimerização. O tempo de trabalho e posterior tempo de presa são determinados pela concentração de inibidores da reação, bem como pela proporção de iniciador/acelerador estabelecida pelo fabricante. O aumento nessa proporção pode reduzir o tempo de trabalho do material e dificultar o processo de polimerização. Já, quando o inverso ocorre, a

reação de polimerização pode ficar comprometida e o cimento polimerizar pobremente (FARIA E SILVA, 2008; PEDREIRA, 2009; PEGORARO, 2007).

A ativação pela luz visível decorre da absorção de luz numa faixa específica de comprimento de onda através de um componente fotossensível, geralmente a canforoquinona que, uma vez excitada para um estado tripleto, reage com um agente redutor (amina alifática) para produzir os radicais livres (BARATIERI, 1995) e promover o processo de polimerização. Interessante ressaltar que a canforoquinona ativada não é incorporada na cadeia polimérica (VOLK, 2009) apenas atuando como agente gerador de energia para formar radicais livres. A partir da excitação da canforoquinona, a reação é muito similar àquela dos sistemas autopolimerizáveis. O fator de maior importância nesse fenômeno consiste no fato de que a cadeia formada nessa reação química necessita de um radical livre. O grau de conversão, portanto, não é somente dependente da formulação química do material, mas também da quantidade de luz necessária para deflagrar o processo. Ao contrário das resinas compostas autopolimerizáveis, que se polimerizam de forma uniforme desde que a mistura seja eficiente, as resinas fotopolimerizáveis polimerizam-se somente onde a luz alcança. Isso significa dizer que a luz é absorvida, dispersada e conseqüentemente, atenuada durante a sua passagem através do material. Esses efeitos fazem com que superfícies mais próximas à fonte de irradiação de luz sejam polimerizadas mais eficientemente do que as mais profundas. Criam-se, com isso, camadas não polimerizadas ou parcialmente polimerizadas, o que pode acarretar inúmeros prejuízos à restauração, principalmente nas suas propriedades mecânicas (BARATIERI, 1995). Assim, a qualidade de cura ou polimerização é determinada pelo grau de conversão do monômero em polímero, indicando a quantidade de grupos metacrilatos reativos que reagiram uns com os outros, ou a quantidade de duplas ligações de carbono que foram quebradas favorecendo a conversão dos monômeros em polímeros.

Cimentos de ativação dual incluem em sua formulação componentes responsáveis pela ativação química e física da polimerização, divididos em pastas base e catalisadora. Como regra geral, sabe-se que as pastas devem ser misturadas, aplicadas e fotoativadas. Espera-se também que o retarde ou ausência da ativação pela luz possa modificar a estrutura polimérica (DE GEE, 1998; KAKABURA, 1996; KOURNETAS, 2007) e a extensão da polimerização. A

fotoativação imediata garante a estabilidade inicial do material necessária para resistir às tensões clínicas. A via química da polimerização garante a reação onde a luz não consegue alcançar. Entretanto, como mencionado anteriormente, existem informações de que (KOURNETAS, 2007) a fotoativação imediata de alguns cimentos dual pode comprometer o grau de conversão final. Desse modo, o momento da ativação pela luz pode determinar o modo como a estrutura da cadeia polimérica será formada e, como consequência, determinar a integridade estrutural dos materiais de ativação dual. Assim, espera-se que para um determinado cimento resinoso dual, diferentes protocolos de ativação da polimerização possam resultar em diferentes graus de polimerização e densidade de ligações cruzadas na cadeia polimérica (ASMUSSEN, 2006; 2001; 2003). Alterações no grau de conversão podem resultar em alterações nas propriedades mecânicas (FERRACANE, 1985; NEVES, 2002; RUEGGEBERG, 1988) e adesivas (ARRAIS, 2007). Portanto o desempenho geral dos cimentos resinosos de ativação dual é largamente dependente de como os clínicos executam o protocolo de ativação da polimerização e das características químicas intrínsecas de cada material em particular.

2.4 INFLUÊNCIA DO ENVELHECIMENTO E TEMPERATURA NOS CIMENTOS RESINOSOS DUAL

Aliado aos fatores mencionados acima, existem outros controláveis pelo clínico e que devem ser considerados durante a utilização de cimentos resinosos dual: as condições de armazenagem e a temperatura. Alguns estudos apontam para a problemática da degradação dos cimentos durante a armazenagem. Demonstrou-se que, após o envelhecimento acelerado, alguns cimentos podem apresentar alteração nos seus tempos de presa (SHARP, 2005). É sabido que cimentos resinosos de polimerização dual geralmente apresentam seu mecanismo de presa baseado na reação REDOX (oxi-redução), que acontece através da reação entre o peróxido de benzoíla com as aminas aromáticas terciárias. Aliado a isso, uma ou ambas as pastas contêm em sua composição um componente fotossensível, responsável pelo mecanismo de ativação pela luz. A velocidade da reação de autopolimerização é controlada pela presença de inibidores, que são responsáveis

por permitir um tempo de trabalho adequado após a mistura das pastas e pela quantidade de peróxido e aminas terciárias responsáveis pelo desenvolvimento da polimerização.

Os inibidores e os peróxidos presentes na composição do cimento são componentes químicos orgânicos e, assim sendo, são susceptíveis aos fenômenos de degradação sob armazenagem, principalmente quando em temperaturas elevadas (CARVALHO, 2004; LOHER, 2009; PEGORARO, 2007). Por esses fatores, os cimentos resinosos têm prazo de armazenagem limitado e alterações no mecanismo de polimerização podem ocorrer durante esse período. As alterações resultam em um cimento resinoso instável, causando conseqüente alteração no tempo de trabalho e de endurecimento do material.

Dessa forma, cimentos resinosos com tempo de trabalho e de presa aumentados podem comprometer os mecanismos de união com sistemas adesivos simplificados e as propriedades finais. Os clínicos frequentemente desconhecem os efeitos causados por condições inadequadas de armazenagem, principalmente em altas temperaturas (LOHER, 2009), bem como erros de manipulação e mistura dos cimentos resinosos. Particularmente, a cinética da polimerização química de cimentos resinosos de ativação dual é afetada pelo dano térmico que esses materiais sofrem durante a armazenagem inadequada (ARRAIS, 2009; LOHER, 2009).

A maioria dos produtos no mercado é anunciada pelo fabricante com um prazo de validade de cerca de dois anos. O prazo de validade de qualquer material ou bem consumível é o termo ou período no qual o produto permanece adequado para o uso pretendido. A data de expiração nada mais é do que o término do prazo de validade, onde o produto pode não mais funcionar de forma adequada. Para determinar se um produto em particular necessita de um prazo de validade e específica data de expiração, existem alguns parâmetros que devem ser considerados (CLARK, 1991). Dentre eles, o produto deve ser analisado para se determinar se é susceptível à degradação que possa levar a uma condição de falha funcional com possível risco ao usuário (paciente). Assim, um conjunto de critérios para níveis aceitáveis de estabilidade do produto foram criados, que vão desde critérios químicos, físicos, microbiológicos, terapêuticos e toxicológicos. Dentre o conjunto de critérios físicos, o item de condições de armazenamento deve ser levado

em conta se, por exemplo, a temperatura, a umidade e a luz têm um efeito negativo na segurança do material e sua performance. Quando as condições de armazenamento não são adequadas, o prazo de validade pode ser reduzido significativamente.

Como geralmente o prazo de validade de um cimento resinoso é de 2 anos, torna-se inviável a espera desse período para analisar o comprometimento do material ao longo do tempo. Dessa forma, o método conhecido como “Envelhecimento Acelerado” (HEMMERICH, 1997; SHARP, 2005) proporciona condições de simular as alterações nos materiais que poderão comprometer a sua função em um curto espaço de tempo. A armazenagem em temperatura elevada acelera o processo de degradação do peróxido e dos inibidores. Um período de armazenagem do material em ambiente escuro à 37°C por 12 semanas corresponde, por exemplo, a aproximadamente 9 meses de prazo de validade em temperatura ambiente (CLARK, 1991). Esse processo de envelhecimento simula, de forma mais rápida, as condições em que o material se encontra em longo prazo, sendo conveniente para pré-testes de aprovação realizados pela indústria, bem como para pesquisas laboratoriais longitudinais.

Efeitos deletérios tanto no tempo de trabalho quanto no de presa em cimentos poliacrílicos e alterações na viscosidade de compósitos resinosos à base de Bis-GMA são conhecidas causas da variação da temperatura sobre esses materiais (LEE, 2006). Similarmente, o aumento da temperatura também acarreta prejuízos em vários aspectos das propriedades de sistemas adesivos (DHANPAL, 2009). Informações sobre a influência da temperatura nas propriedades de tempo de trabalho e presa de cimentos resinosos adesivos ainda são escassas. O que se conhece, entretanto, é que o peróxido de benzoíla é instável em altas temperaturas, enquanto os componentes fotoiniciadores provaram ser mais estáveis em tal situação (LOHER, 2009).

As condições de armazenagem têm grande influência na efetividade de cimentos resinosos de polimerização química e/ou dual. É sabido que cimentos resinosos de polimerização dual parecem ter certa tolerância quanto a erros de mistura e manipulação, porém o modo de ativação exclusivamente químico da polimerização pode ser afetado por erros de armazenagem, mesmo quando o prazo de validade não foi expirado (LOHER, BEHR, 2009). Pouca importância é dada

neste contexto, já que os clínicos em geral são frequentemente mal informados a respeito da influência de meios de armazenagem inadequados e sobre as alterações que podem ocorrer durante o prazo de validade. O que se observa em geral na literatura são relatos de estudos que avaliaram os efeitos da armazenagem do corpos de prova nas respectivas propriedades, etc. de materiais. Nesse sentido, é comum encontrarmos afirmações de que a armazenagem de espécimes em meio aquoso e temperatura a 37° C pode afetar negativamente propriedades mecânicas como resistência adesiva, flexural e dureza, por exemplo (MILLER, 2004; PIWOWARCZYK, 2007; SHIMURA, 2005; WALKER, 2003). Entretanto, muito pouco se conhece sobre os efeitos das condições de armazenagem do produto em si, previamente ao seu uso.

2.5 EFEITOS DA ALTERAÇÃO DO MODO DE ATIVAÇÃO DA POLIMERIZAÇÃO NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DOS CIMENTOS

2.5.1 Grau de conversão

Um fator importante a ser considerado no processo de polimerização dos monômeros é o grau de conversão obtido após a polimerização do material. O grau de conversão é a medida da porcentagem relativa de ligações duplas de carbono consumidas durante o processo e serve como parâmetro indicativo da qualidade de polimerização do material. Os principais fatores que controlam o grau de conversão de um compósito estão relacionados com a composição do material, densidade de potência da luz, comprimento de onda, tempo de exposição, distância da fonte de irradiação e quantidade e tamanho das partículas de carga do material (ASMUSSEN, 1982; FERRACANE, 1985; KOUPIS, 2004; RUEGGEBERG, 1993). As duplas ligações (ou ligações insaturadas) remanescentes e não-reagidas diminuem o grau de conversão resultando em ligações pendentes, bem como monômeros residuais que não reagiram durante o processo de polimerização. Os monômeros residuais que remanescem dentro do polímero atuam como agentes plastificadores que determinam a redução das propriedades mecânicas dos

compósitos (ELLIOTT, 2001; FERRACANE, 1994; PEDREIRA, 2009; SANTERRE, 2001). Portanto, quanto maior o número de ligações insaturadas que se convertem em ligações covalentes, melhores as propriedades mecânicas do polímero formado e mais resistente ele será à degradação (REIS, 2007). Por outro lado, a análise do grau de conversão, exclusivamente, não fornece uma caracterização completa da estrutura polimérica. As propriedades mecânicas também são dependentes da densidade da rede de ligações cruzadas formada durante o processo de polimerização (WITZEL, 2005), a qual não está diretamente relacionada com o grau de conversão. Polímeros diferentes em linearidade de estrutura, ou seja, com maior ou menor grau de ligações cruzadas, podem apresentar valores de conversão similares (ASMUSSEN, 2001). Durante a mensuração da conversão dos monômeros em polímeros, os valores são medidas médias, que não levam em consideração áreas de alto ou baixo índice de conversão e que podem apresentar a mesma quantidade de ligações duplas remanescentes, em função da maior ou menor homogeneidade na polimerização.

A estrutura da cadeia polimérica influencia as propriedades mecânicas finais, estando relacionada à extensão das cadeias poliméricas e à densidade de ligações cruzadas. Na mensuração do grau de conversão por meio de espectrometria, a presença de ligações duplas de carbono não necessariamente está relacionada à existência de monômeros residuais, mas pode estar ligadas a oligômeros (ou polímeros) com ligações duplas de carbono penderes (macrorradicais). Esses macrorradicais são responsáveis pelo processo de ligação cruzada do polímero. A ligação cruzada ocorre quando um macrorradical se liga à outra cadeia. Portanto, a composição monomérica do cimento resinoso tem grande influência nas propriedades mecânicas finais (BARSZCZEWSKA-RYBAREK, 2009; ILIE, 2009; RUEGGEBERG, 1988). Monômeros menos rígidos, como o TEGDMA, irão elevar o grau de conversão em função da sua mobilidade, o que contribuiria para o aumento das propriedades mecânicas. Já o Bis-GMA, em função da sua alta rigidez, aumenta a densidade de ligações cruzadas da estrutura polimérica em formação. Assim, monômeros rígidos são importantes na formação de polímeros mais resistentes e homogêneos (BARSZCZEWSKA-RYBAREK, 2009; FLOYD, 2006; ILIE, 2009). Por outro lado, monômeros flexíveis aumentam o grau de conversão, mas contribuem menos com a rigidez da estrutura, além de serem mais susceptíveis

aos fatores extrínsecos de degradação. A velocidade em que se processa a reação de polimerização também influencia a formação da estrutura polimérica. Uma lenta reação de polimerização está associada à formação de poucos radicais livres, responsáveis pela propagação da reação de polimerização. Assim, a reação irá se processar basicamente pela adição de novos monômeros à cadeia polimérica em formação. Isso resulta em cadeias poliméricas longas e lineares. Já quando a reação é rápida, vários radicais são formados e as cadeias são mais curtas, uma vez que a mobilidade reacional é reduzida rapidamente (PEUTZFELDT; WATTS, 2005). Cadeias curtas indicam um maior número de cadeias poliméricas formadas e, conseqüentemente, uma maior densidade de ligações cruzadas (SOH, 2004). Quando transferimos esse raciocínio para os cimentos resinosos duais, podem-se esperar polímeros com alta densidade de ligações cruzadas com a fotoativação imediata do cimento. Já a não fotoativação do cimento será responsável por uma reação mais lenta e uma estrutura polimérica com menos ligações cruzadas. Isso pode explicar porque alguns trabalhos encontraram propriedades mecânicas superiores para cimentos resinosos duais fotoativados, em relação ao mesmo material utilizado com ativação apenas química, mesmo diante de graus de conversão semelhantes (BRAGA, 2002; KUMBULOGLU, 2004; SIGEMORI, 2005).

Quando se pensa na fotoativação tardia do cimento resinoso, pode-se fazer associação com a técnica “*pulse-delay*” utilizada na fotoativação de resinas compostas. Essa técnica foi desenvolvida buscando reduzir a tensão de contração de polimerização da resina composta (KANCA, 1999). Basicamente, ela consiste de uma fotoativação inicial com baixa densidade de potência por um curto tempo, fazendo com que uma reação lenta de polimerização se inicie. Após período de espera de três a cinco minutos, uma nova fotoativação é realizada com alta densidade e por um tempo maior. Espera-se que a tensão seja reduzida pela polimerização mais lenta e que as propriedades mecânicas sejam mantidas com a manutenção do grau de conversão da resina composta através da fotoativação final. Entretanto alguns trabalhos têm mostrado que, mesmo diante da redução das tensões (CUNHA, 2007; PFEIFER, 2006) e de seus benefícios (ALONSO, 2007), o polímero formado é mais linear, com menos ligações cruzadas e, portanto, mais susceptível à degradação (ASMUSSEN, 2001; SOH, 2004).

2.5.2 Relação entre qualidade de polimerização e respectivas propriedades de materiais resinosos

O trabalho de Braga et al. (2002) analisou a influência da forma de polimerização sobre a resistência flexural e dureza de diferentes cimentos resinosos (Panavia F® e Variolink II® - fotoativados, quimicamente ativados e ativados de forma dual; RelyX ARC® - quimicamente ativado e dual; C&B® - quimicamente ativado). Os espécimes foram submetidos a um teste mecânico de 3 pontos, e a dureza Knoop foi mensurada nos fragmentos obtidos após os testes de resistência flexural. Os cimentos RelyX ARC® e Variolink II® mostraram maiores valores de dureza após a fotoativação e não foi identificada correlação entre a resistência flexural e a dureza, comprovando que outros fatores como, por exemplo, o conteúdo de carga e o tipo de monômero afetam as propriedades mecânicas dos compósitos.

Miller et al. (2004), levantaram questionamentos sobre a continuidade do mecanismo de autopolimerização após a fotoativação de cimentos resinosos dual, afirmando que estes cimentos, quando apenas quimicamente ativados, apresentavam dureza Knoop superior àqueles que foram submetidos à fotoativação. A explicação, segundo os autores, é que a fotoativação imediata causaria a formação de cadeias curtas e cruzadas, e que isso restringiria a formação das cadeias longas e lineares produzidas pela reação REDOX. Ao final, ter-se-ia um cimento com inferior qualidade de polimerização e, conseqüentemente, de inferior propriedade.

Outros trabalhos relatam a importância da fotoativação de alguns cimentos resinosos de polimerização dual para que alcancem um adequado grau de conversão (ARRAIS, 2009), micro e nanodureza (PEDREIRA, 2009; SHIMURA, 2005) e resistência adesiva à tração (ARRAIS, 2007). Mostram, porém, que os resultados diferem entre os produtos testados.

2.5.3 Tempo de trabalho e de presa

A Reologia é um teste mecânico utilizado em Odontologia para que sejam avaliadas características visco - elásticas de ceras dentais (MACMILLAN, 2000), bem como tempo de trabalho e tempo de presa de polímeros, dentre eles os cimentos resinosos de polimerização química e dual. Entretanto apenas a via química de reação (REDOX) desses cimentos é utilizada para que os tempos de trabalho e presa representem o tempo disponível para a manipulação do material pelo clínico geral (GRIGGS, 1994). No caso específico de cimentos resinosos de polimerização dual que englobam a mistura das pastas base e catalisadora pra desenvolver a polimerização do material, o início da polimerização se dá quando as pastas são misturadas, o que é acompanhado de um aumento gradual da viscosidade do material. Esse aumento da viscosidade controla as características de reação do material, as quais incluem tanto o tempo de trabalho quanto o de presa. Assim, o tempo de trabalho é o período de tempo disponível para a mistura e manipulação do material. Nesse período ocorre apenas um ligeiro aumento da viscosidade, mas que não compromete a manipulação e uso. Já o tempo de presa é o período que o material leva para atingir a viscosidade limite, que corresponde à formação de uma massa sólida e uma polimerização quase completa (MCCABE, 1974).

O conhecimento dos tempos de trabalho e presa pelo clínico é fundamental para que se tenha proveito máximo das propriedades físicas dos cimentos resinosos. Como a análise desses tempos, em âmbito clínico, é empírica e necessita de treinamento adequado, torna-se necessário um método para determinar os tempos de trabalho e de presa de tais materiais. Um método aceitável para se determinar esses períodos é a reologia oscilatória (GRIGGS, 1994).

Talvez os fatores de maior importância sobre os efeitos dos tempos de trabalho e de presa de cimentos odontológicos sejam a variação de temperatura (ABDULLAH, 1993; PEARSON, 1987) e o envelhecimento acelerado, especialmente para cimentos à base de resina (MUTLUAY, 2010; SCHILTZ-TAING, 2003; SHARP, 2005). Isso porque ambos os fatores atuam diretamente sobre a cinética da polimerização e estabilidade dos componentes orgânicos dos cimentos.

3 PROPOSIÇÃO

3 PROPOSIÇÃO

Objetivos gerais:

- Avaliar os efeitos de diferentes protocolos de ativação da polimerização e do envelhecimento acelerado no grau de conversão, dureza superficial e resistência mecânica à tração de cimentos resinosos de ativação dual.
- Avaliar os efeitos da temperatura ambiente e envelhecimento acelerado nos tempos de trabalho e de presa de cimentos resinosos de ativação dual.

Objetivos específicos:

- Testar a hipótese nula de que o protocolo de ativação da polimerização e o envelhecimento acelerado não causam alteração nos respectivos grau de conversão, dureza e resistência mecânica à tração dos materiais.
- Testar a hipótese nula de que a temperatura e envelhecimento acelerado não causam alteração nos respectivos tempos de trabalho e de presa dos materiais.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Com o intuito de facilitar a compreensão dos diferentes experimentos realizados, este capítulo foi dividido em duas partes descritas a seguir:

PARTE A: Descreve os diferentes protocolos de ativação da polimerização. Esses protocolos foram aplicados como variável para se determinar seus efeitos nas propriedades de microdureza Knoop, resistência mecânica à tração e grau de conversão dos cimentos.

PARTE B: Descreve o procedimento de envelhecimento acelerado. Essa variável foi aplicada na Parte A, avaliando as propriedades dos cimentos antes e após o envelhecimento acelerado, de acordo com os diferentes protocolos de ativação; e também aplicada como variável na determinação de seus efeitos sobre os tempos de trabalho e presa dos cimentos.

4.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Foram selecionados cimentos resinosos de polimerização dual, comercialmente disponíveis e rotineiramente empregados em estudos descritos na literatura (Tabela 1).

Tabela 1 - Materiais selecionados para o estudo

Cimento Resinoso / Modo de Polimerização (Lote)	Composição *	Procedimento de mistura *	Fabricante
Biscem® / Dual 0700006384	Ambas as pastas contêm Bis (Hidroximetacrilato) fosfato, Tetraetilenoglicoldimetacrilato, Vidro.	Sistema para mistura das pastas base e catalisadora através de seringa com ponta automisturadora, fornecida pelo fabricante.	Bisco, Inc. – E.U.A
C&B® / Químico** 0700005342	Ambas as pastas contêm Bisfenolglicidil metacrilato, BisfenolEtoxy dimetacrilato, Sílica, Partículas de vidro, Fluoreto de Sódio.	Sistema para mistura das pastas base e catalisadora através de seringa com ponta automisturadora, fornecida pelo fabricante.	Bisco, Inc. – E.U.A
Calibra® / Dual Base: 070301 Catalisador: 060421	Ambas pastas contêm Dimetacrilatos, Canforoquinona, Estabilizadores, Partículas de vidro, Sílica, Dióxido de titânio, Catalisador e Pigmentos.	Misturar partes iguais (1:1) das pastas base e catalisadora por 20-30 segundos.	Dentsply Caulk – E.U.A
Duolink® / Dual 0700003167	Ambas as pastas contêm Bisfenolglicidil metacrilato, Trietilenoglicoldimetacrilato e Fibra de vidro. Apenas a pasta base contém uretano dimetacrilato.	Sistema para mistura das pastas base e catalisadora através de seringa com ponta automisturadora, fornecida pelo fabricante.	Bisco, Inc. – E.U.A
Panavia F 2.0® / Dual Base: A00246A Catalisador: B00889	<i>Pasta A:</i> Sílica silanizada, Sílica coloidal, BisfenolA polietoxidimetacrilato, 10-metacriloiloxidecildihidrogênio fosfato, Dimetacrilato hidrofóbico e hidrofílico, Peróxido de benzoíla e Canforoquinona. <i>Pasta B:</i> Vidro silanizado de bário, Óxido silanizado de titânio, Fluoreto de sódio, Sílica coloidal, BisfenolA polietoxidimetacrilato, Dimetacrilato hidrofílico, e hidrofóbico, n,n'-dietanol-p-toluidina, Sulfinato de sódio 2,4,6-triisopropil benzeno.	Misturar partes iguais (1:1) das pastas base e catalisadora por 20 segundos.	Kuraray, Co – Japão
Variolink II® / Dual Base: K04431 Catalisador: K00889	Ambas as pastas contêm Matriz monomérica (Bisfenolglicidil metacrilato, Uretanodimetacrilato e Trietilenoglicoldimetacrilato), Cargas inorgânicas, Catalisadores, Estabilizadores e Pigmentos.	Misturar partes iguais (1:1) das pastas base e catalisadora por 10 segundos.	Ivoclar Vivadent - Liechtenstein

* Segundo informações dos fabricantes

** Empregado em alguns testes como controle

4.2 PARTE A

4.2.1 Descrição dos métodos: protocolo de ativação da polimerização

Os materiais foram divididos em três grupos experimentais de acordo com o protocolo empregado para a ativação da reação de polimerização:

-Grupo controle: todos os materiais foram manipulados de acordo com o tempo descrito nas instruções do fabricante. Neste grupo, os cimentos de ativação dual foram fotoativados após o tempo de mistura recomendado pelo fabricante, de acordo com o tempo de fotoativação descrito pelo mesmo. Todos os espécimes foram avaliados após um período de 15 minutos de sua confecção pelos testes de dureza e resistência à tração. Já para a avaliação do grau de conversão, foram realizadas leituras após o período de 5 e 15 minutos de fotoativação.

-Grupo experimental 1: os cimentos foram manipulados de acordo com o tempo descrito pelo fabricante e deixados sem perturbação por 10 minutos em ambiente escuro. Após esse período, os cimentos foram fotoativados e testados ao fim de 15 minutos após a mistura para os testes de dureza e resistência à tração. Já para a avaliação do grau de conversão, foram realizadas leituras após o período de 10 minutos de supressão da fotoativação e após 5 minutos da fotoativação, totalizando um período final de 15 minutos.

-Grupo Experimental 2: os cimentos foram manipulados de acordo com o tempo descrito pelo fabricante e sua fotoativação foi suprimida. Os espécimes eram mantidos por 15 minutos em ambiente escuro e submetidos, imediatamente após esse período, aos testes de dureza, resistência à tração e grau de conversão.

Todos os procedimentos de manipulação dos cimentos e confecção dos espécimes foram realizados em ambiente com luz amarela para permitir visualização, mas sem comprometer a ativação da reação de polimerização precocemente. Os grupos experimentais 1 e 2 foram, em seguida, transferidos para ambiente escuro (câmara de Raio X), de acordo com os protocolos.

A densidade de potência da fonte fotoativadora foi determinada através de um radiômetro (Model 100 OptiluxRadiometer, SDS Kerr) antes da fotoativação de cada espécime. Foi utilizada uma fonte fotoativadora com densidade de potência acima de 500mW/cm² (V.I.P. Junior, Bisco). Vale ressaltar que a manipulação dos cimentos resinosos e a confecção dos espécimes foram realizadas por um único operador.

4.3 PARTE B

4.3.1 Descrição dos métodos: envelhecimento acelerado

Os “kits” dos cimentos passaram por um processo de envelhecimento acelerado. Esse envelhecimento foi realizado através de armazenagem dos “kits” em estufa (37° C) por 12 semanas. Esse período representa, aproximadamente, a simulação de um período de aproximadamente 9 meses de armazenagem em temperatura ambiente. Segundo Clark (1991), esse período de armazenagem pode ser modificado de acordo com as intenções do teste, ou seja, o tempo de armazenagem pode ser diminuído e a temperatura aumentada. Porém, para isso, torna-se necessária a utilização de uma formula matemática para representar o período de correspondência entre o envelhecimento acelerado e o período de armazenagem considerado normal.

Tomando como exemplo o período utilizado neste estudo, o envelhecimento acelerado ocorreu durante 3 meses a 37° C. Inicialmente é necessário estabelecer o índice de envelhecimento acelerado que é obtido através da fórmula:

$$Q_{10} = (T_e - T_a / 10),$$

onde T_e corresponde à temperatura ambiente, o T_a à temperatura elevada e o Q_{10} ao índice de reação elevado ao quadrado, pois o aumento de aproximadamente 10°

C na diferença de temperatura dobra o índice ou taxa da reação química (Teoria de Arrhenius de índice de reação). Portanto, se a T_a é de 24°C e a T_e é de 37°C , o valor de Q^{10} será de 1,3. Logo o fator de aceleração baseado num aumento de 10°C de diferença na temperatura será de $(1,3)^2 = 1,69$. Por fim, para se estimar o prazo de validade, é necessário multiplicar o tempo de temperatura elevada (3 meses) pelo fator de aceleração (1,69), que será igual ao tempo acelerado (6 meses). A partir daí, o prazo de validade será estimado pelo tempo acelerado (6 meses) somado ao tempo de armazenagem (3 meses), totalizando e simulando um período de aproximadamente 9 meses de armazenagem em temperatura ambiente.

A armazenagem em temperatura elevada desafia a estabilidade dos componentes e oferece a oportunidade de verificar os possíveis efeitos dessa alteração nas respectivas propriedades dos materiais. Os cimentos utilizados neste estudo foram testados inicialmente e então submetidos ao método de envelhecimento acelerado. Após o envelhecimento, os cimentos foram novamente empregados para a produção de novos espécimes, os quais foram então submetidos aos testes descritos anteriormente, sob os mesmos protocolos de ativação. O envelhecimento acelerado também foi uma variável empregada para a avaliação dos tempos de trabalho e presa dos cimentos, os quais foram testados antes e após o envelhecimento.

4.3.2 Descrição dos métodos: testes de propriedades

4.3.2.1 Microdureza

Espécimes cilíndricos de cimento resinoso foram confeccionados utilizando matrizes de polietileno pré-fabricadas, resultando em espécimes com medidas de 10,5mm de diâmetro por 2,5mm de espessura. As pastas base e catalisadora foram proporcionadas em partes iguais, por meio de pesagem em uma balança de precisão (Bel Engineering, Onda Científica LTDA, Campinas, Brasil). As porções de base e catalisador foram espatuladas sobre o bloco de papel fornecido junto com o material, empregando-se uma espátula plástica até a homogeneização da mistura. A mistura foi então dispensada dentro da matriz. Os cimentos fornecidos com ponta

misturadora foram dispensados diretamente dentro da matriz. A primeira porção do cimento foi dispensada previamente à adaptação da ponta misturadora e desprezada. Em seguida, a ponta foi adaptada à seringa dupla e o cimento dispensado na matriz. A manipulação e teste dos cimentos resinosos foram realizados de acordo com o descrito acima. A mistura das pastas foi depositada, em porção única, em uma seringa “Centrix” e inserida no interior da matriz, sendo que nos materiais que utilizaram ponta automisturadora a massa de cimento misturada foi inserida diretamente na matriz sem a utilização da seringa “Centrix” (Figura 2). Um filme de poliéter foi posicionado sobre a matriz preenchida pelo cimento resinoso e, sobre esta, uma placa de vidro, a fim de nivelar o cimento e permitir distância padronizada com a fonte luminosa. Para cada grupo controle e experimentais foram confeccionados 5 espécimes por material. Tais espécimes foram tratados de acordo com os diferentes protocolos de ativação previamente descritos. Os espécimes eram removidos da matriz e transferidos diretamente para o microdurômetro. Nenhum procedimento de polimento foi realizado, pois isso comprometeria a padronização dos períodos de execução das medidas. Os ensaios foram realizados com o auxílio de um Microdurômetro (Microhardness Tester, HMT, Shimadzu Japão- Hz: 50-60 e VA 300). Foi utilizado um indentador Knoop com carga de 50g/25seg para testar a dureza de cada espécime. Tanto a carga quanto o tempo de aplicação foram corrigidos de acordo com os testes iniciais. Para cada avaliação, 3 indentações (Figura 3) foram realizadas sobre cada quadrante do espécime e as medidas calculadas e expressas em número de dureza Knoop (KHN), usadas para a análise estatística.

Figura 2 - Esquema e fotos do dispositivo para obtenção de espécimes para o teste de microdureza, bem como do Microdurômetro Shimadzu MicroHardness Tester

Figura 3 - Exemplo de indentações no teste de microdureza

Tratamento estatístico dos dados - Microdureza

Os valores médios de dureza foram descritos como número de dureza Knoop (KHN). Tais valores foram tabulados através da média total de cada grupo/condição. Ou seja, cada quadrante de cada espécime teve 3 indentações, resultando em 12 indentações por espécime testado, totalizando 60 indentações por grupo/condição.

A análise estatística dos dados compilados foi investigada através da análise de variância a dois critérios (ANOVA) e teste de Tukey isolando cada material utilizado, objetivando assim a comparação entre valores de dureza dos diferentes protocolos de ativação da polimerização com a condição de envelhecimento, bem como comparação entre valores finais de dureza após a polimerização final dos grupos experimentais com o grupo controle. Toda a análise estatística foi realizada empregando o pacote estatístico Sigma Stat 2.5 (Jandel Scientific, USA) com nível de significância de $\alpha = 5\%$.

4.3.2.2 Resistência mecânica à tração

Todos os espécimes para o teste de resistência mecânica à tração foram confeccionados a partir do preenchimento de tubos de polietileno (cargas de caneta “BIC”®) como matriz, previamente esvaziados, limpos e secos. Os cimentos resinosos foram manipulados como descrito anteriormente, e em condições semelhantes, e inseridos na luz dos tubos com auxílio de seringas de pressão manual de 1ml (seringa de insulina – Injex, São Paulo, Brasil) a fim de se evitar a presença de bolhas, através da pressão exercida pelo ar da seringa durante a inserção (Figura 4 A, B, C). Após a inserção do cimento resinoso no tubo, foram ativados de acordo com o seu respectivo grupo e seccionados em espécimes de 10,0 mm de comprimento, por meio de um disco diamantado em baixa rotação e refrigeração abundante (Figura 4 D). Cada palito foi então removido do tubo de polietileno seccionado através do uso de uma sonda exploradora empurrando o palito do tubo (Figura 4 E). Os espécimes obtidos foram fixados em um dispositivo rotatório e desgastados com o auxílio de uma broca diamantada esférica em alta rotação na sua região central, com a conformação de uma ampulheta com área de secção transversal na sua região mais central de 1.0 mm² (Figura 4 F, G, H). Esse desgaste se tornou necessário para induzir um local padronizado de ruptura do material (Figura 4 I, J), também conhecido como técnica de “trimming” (PASHLEY, 1999). Todos os espécimes foram previamente avaliados em um microscópio óptico (OPMI pico, Carl Zeiss, Oberkochen, Germany), em aumento de 30x, a fim de verificar a integridade estrutural dos mesmos. Os espécimes que apresentassem falhas que pudessem comprometer o teste seriam descartados. Para cada grupo foram confeccionados 5 espécimes (tubo de polietileno) de cada cimento resinoso e seus respectivos grupo controle e grupos experimentais. Os espécimes foram individualmente afixados às extremidades de um dispositivo especial de microtração com cola à base de cianoacrilato e montado na máquina de ensaios (Vitrodyne, V-1000, Chatillon Bros. Co., Greensboro, NC, EUA) (Figura 4 K). A resistência foi ensaiada por aplicação de forças de tração, a uma velocidade de 0,6 mm/min (PASHLEY, 1999). Após a fratura dos espécimes, estes foram removidos do dispositivo e a área de secção transversal, no local da fratura, foi medida com um paquímetro digital (Modelo CD-6BS, Mitutoyo, Tóquio, Japão) até a aproximação de 0,01 mm. Esse valor de área foi utilizado para o cálculo da resistência mecânica à tração, que foi expressa em Mega Pascal (MPa).

Figura 4 - A- Matriz de polietileno previamente esvaziado e acoplado na seringa; B- Matriz preenchida com cimento; C- Vista aproximada da matriz preenchida com cimento; D- Seccionamento dos espécimes com comprimento de 10,0mm; E- Remoção do palito com sonda exploradora;

Figura 4 - F- Palito fixado em dispositivo rotatório fixo; G/H- Confeção de desgaste na região central do palito para indução localizada de ruptura; I/J- Palitos prontos para o teste, com área de secção transversal de aproximadamente 1mm^2 ;

Figura 4 - K- espécime fixado para o teste de resistência mecânica à tração

Tratamento estatístico dos dados – Resistência Mecânica à Tração

Os valores médios de resistência mecânica à tração foram descritos em Mega Pascal (MPa). Tais valores foram tabulados através da média total de cada grupo/condição. Ou seja, cada espécime (tubo de polietileno) de cada grupo/condição resultou em 5 palitos para o teste, totalizando 25 palitos por grupo/condição.

A análise estatística dos dados compilados foi investigada através da análise de variância a dois critérios (ANOVA) e teste de Tukey, isolando cada material utilizado, objetivando assim a comparação entre valores de resistência mecânica à tração dos diferentes protocolos de ativação da polimerização com a condição de envelhecimento, bem como comparação entre valores finais de resistência mecânica à tração após a polimerização final dos grupos experimentais com o grupo controle. Toda a análise estatística foi realizada empregando o pacote estatístico Sigma Stat 2.5 (Jandel Scientific, USA) com nível de significância de $\alpha=5\%$.

4.3.2.3 Reologia: tempo de trabalho e de presa

Os cimentos resinosos foram manipulados com o auxílio de uma espátula plástica, sobre uma placa de vidro. Imediatamente após o início da mistura das pastas base e catalisadora, a marcação do tempo era iniciada com cronômetro digital (Azula Marine, Brasil). O material já misturado era então colocado na plataforma fixa inferior do reômetro oscilatório (Sabri Dental Enterprises, Inc, EUA) e a plataforma móvel superior era posicionada sobre o cimento em processo de polimerização (Figura 5). Os materiais com ponta misturadora eram dispensados diretamente na plataforma. A plataforma superior possui um oscilômetro altamente sensível que é acoplado a um leitor e registra as medidas reológicas a partir da amplitude de oscilação que era transmitida. Até o início da oscilação, que correspondia ao início da polimerização do material, era avaliado o tempo de trabalho do material o qual era quantificado no leitor através de um traço vertical reto em tinta preta demarcado em papel específico com escalas de segundos e minutos, possibilitando assim a precisa interpretação dos dados. Ao início da oscilação, o traço tinha seu padrão modificado para um traço horizontal que gradativamente aumentava com o aumento da oscilação, assim avaliando o tempo de presa do material. Quando os traços horizontais se tornavam em um tamanho padrão, era finalizado o teste e quantificado o tempo de trabalho e tempo de presa. Ao final das leituras, o desenho do tempo de trabalho e presa dos materiais possuía características de um cálice (Figura 6). Foram realizadas 5 leituras por material, bem como a mesma avaliação em diferentes temperaturas, as quais eram de 24°C e 37°C. Essa variação de temperatura era proporcionada pelo reômetro oscilatório, que possuía na superfície da plataforma inferior um sensor de calor que regulava a temperatura da plataforma antes do teste. Era realizada uma leitura da temperatura previamente à medição, através de um calorímetro a laser (PennWell, Co, EUA) que era apontado para o sensor de calor da plataforma inferior do reômetro. O mesmo equipamento era empregado para conferir a temperatura do material durante o teste.

Figura 5 - Reômetro Oscilatório: plataforma móvel superior posicionada sobre o cimento em processo de polimerização (plataforma inferior) e indicador de temperatura

Figura 6 - Medidas reológicas. Tempo de trabalho e de presa

Tratamento estatístico dos dados – Reologia (tempo de trabalho e presa)

Os valores médios de tempos de trabalho e presa foram descritos em minutos e segundos ($x' y''$). Tais valores foram tabulados através da média total de 5 leituras dos tempos de trabalho e presa de cada grupo/condição. A análise estatística dos dados compilados foi investigada através da análise de variância a dois critérios (ANOVA) e teste de Tukey, isolando cada material utilizado, objetivando assim a comparação entre valores de tempos de trabalho e presa através da condição de armazenagem e temperatura ambiente. Toda a análise estatística foi realizada empregando o pacote estatístico Sigma Stat 2.5 (Jandel Scientific, USA) com nível de significância de $\alpha=5\%$.

4.3.2.4 Grau de conversão

O grau de conversão foi determinado por espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) (Figura 7) empregando o método de reflexão atenuada total (ATR) (Spectrum One; Perkin Elmer, Beaconsfield Bucks, Inglaterra). O aparelho operou com resolução de 4cm^{-1} e 32 varreduras de cada espectro registrando espectros entre os limites de 4000cm^{-1} (por convenção) a 400cm^{-1} (definido pelo equipamento) (Figura 8).

Após a mistura das pastas base e catalisadora dos cimentos resinosos, a massa do material era imediatamente colocada na superfície do cristal de ZnSe do ATR, com profundidade de penetração do material de 1,6mm e pressionada com uma lamínula de vidro, para um íntimo contato do material com o cristal do ATR (Figura 9). O íntimo contato, previne possíveis interferências do meio ambiente, tais como umidade, temperatura, vibrações e possível presença de oxigênio entre o material e o cristal (FENG, 2006). As porções de cimentos resinosos eram então ativadas de acordo com os protocolos. Para o grupo controle, a porção do material era fotoativada imediatamente após a inserção do material no cristal de ATR. As leituras do grau de conversão eram colhidas após 5 e 15 minutos após a fotoativação. Para o grupo experimental 1, a massa de material era manipulada, inserida no cristal de ATR e este era fechado para manter o material livre de fonte de fotoativação. Após 10 minutos de ativação exclusivamente química, era realizada

uma leitura do grau de conversão, seguida de fotoativação de acordo com o fabricante e uma nova leitura 5 minutos após a fotoativação, totalizando um período de quinze minutos. O grupo experimental 2 foi tratado de forma similar ao grupo experimental 1, porém com leituras após 15 minutos de ativação exclusivamente química. Foram realizadas 5 leituras para cada material e para cada grupo/condição, totalizando 90 leituras de grau de conversão. A percentagem do grau de conversão foi calculada utilizando as bandas de absorção a partir do pico da dupla ligação de carbono (C=C) alifático, localizado no ponto 1638 cm^{-1} do espectro, e o pico da dupla ligação de carbono (C=C) aromático, localizado no ponto 1608 cm^{-1} do espectro. As leituras foram realizadas em espécimes polimerizados nos tempos pré-determinados pelos grupos e também em espécimes não polimerizados para que se pudesse servir como base de cálculo por meio da seguinte equação(BLANK, 2000):

$$\text{GC\%} = \left[1 - \frac{\text{C alifática/C aromática}}{\text{NC alifática/NC aromática}} \right] \times 100\%$$

onde:

C alifática = pico de absorção em 1638 cm^{-1} do espécime polimerizado.

C aromático = pico de absorção em 1608 cm^{-1} do espécime polimerizado.

NC alifática = pico de absorção em 1638 cm^{-1} do espécime não polimerizado.

NC aromático = pico de absorção em 1608 cm^{-1} do espécime não polimerizado.

Figura 7 - Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Figura 8 - Esquema do ATR

Figura 9 - Fotografia do equipamento de FT-IR ATR

Figura 10 - Esquema gráfico do software de leitura do grau de conversão do FT-IR

Tratamento estatístico dos dados – Grau de Conversão

Os valores médios de grau de conversão foram descritos em porcentagem (%). Tais valores foram tabulados através da média total de cada grupo/condição. A análise estatística dos dados compilados foi investigada através da análise de variância a dois critérios (ANOVA) e teste de Tukey, isolando cada material utilizado, objetivando assim a comparação entre valores de grau de conversão dos diferentes protocolos de ativação da polimerização com a condição de envelhecimento, bem como comparação entre valores finais de polimerização dos grupos experimentais com o grupo controle após quinze minutos. Toda a análise estatística foi realizada empregando o pacote estatístico Sigma Stat 2.5 (Jandel Scientific, USA) com nível de significância de $\alpha = 5\%$.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o objetivo de permitir adequada interpretação e discussão dos resultados, este capítulo foi dividido de acordo com os diferentes experimentos realizados. Inicia-se com a análise dos efeitos da temperatura e envelhecimento nos respectivos tempos de trabalho e presa dos cimentos testados. Segue com os efeitos do envelhecimento e diferentes protocolos de ativação no grau de conversão, dureza e tração dos materiais testados.

5.1 EFEITOS DA TEMPERATURA E ENVELHECIMENTO NO TEMPO DE TRABALHO E DE PRESA DE CIMENTOS RESINOSOS DUAL

As variações dos tempos de trabalho e presa foram determinadas nas temperaturas de 24°C e 37°C, com oscilações temporárias e eventuais que não ultrapassaram 2°C durante os testes. Os valores médios dos tempos de trabalho e presa foram expressos em minutos e segundos (x' y'') $\pm$ DP (Tabela 2).

Ambos os fatores, temperatura e envelhecimento, afetaram significativamente o tempo de trabalho e de presa dos cimentos resinosos testados ($p < 0.05$), porém sem interação significativa ($p > 0.05$). Em geral, o aumento da temperatura sempre resultou em redução significativa do tempo de trabalho e de presa para todos os materiais testados, independentemente do fator envelhecimento (Tabela 2).

Os efeitos do envelhecimento variaram amplamente entre os materiais testados. Os materiais Calibra®, Panavia F 2.0® e Variolink II® mostraram aumento significativo do tempo de trabalho e presa após o processo de envelhecimento. Inversamente, os materiais C&B® e Duolink® mostraram redução significativa dos tempos de trabalho e presa após o processo de envelhecimento. Comportamento diferente foi observado com o material Biscem®, o qual mostrou uma redução significativa do tempo de trabalho, porém com aumento significativo do tempo de presa após o processo de envelhecimento. Os materiais Panavia F 2.0® e Variolink II® apresentaram os maiores tempos de trabalho e de presa de todos os materiais testados, independente da temperatura e envelhecimento. Os resultados podem ser visualizados nos gráficos de 1 a 6.

Tabela 2 - Tempo de trabalho e tempo de presa dos cimentos em função da temperatura e condição. Valores em min' seg" $\pm$ DP

Material	Temp. °C*	Tempo de Trabalho †		Tempo de Presa †	
		Novo	Envelhecido	Novo	Envelhecido
C & B	24	3'54" $\pm$ 12"	2'36" $\pm$ 5"	6'42" $\pm$ 1'54"	5' $\pm$ 1"
	37	1'54" $\pm$ 5"	1'30" $\pm$ 5"	3'54" $\pm$ 1'2"	3'1" $\pm$ 2"
Biscem	24	2'48" $\pm$ 5"	1'36" $\pm$ 5"	4'12" $\pm$ 1'2"	9' $\pm$ 1"
	36	1'54" $\pm$ 5"	54" $\pm$ 1"	3'48" $\pm$ 1'2"	6'54" $\pm$ 1'2"
Calibra	23	2'48" $\pm$ 5"	8'54" $\pm$ 3"	4'36" $\pm$ 1'2"	14'48" $\pm$ 2'1"
	36	1'24" $\pm$ 5"	4'1" $\pm$ 4"	2'30" $\pm$ 4"	8'42" $\pm$ 5"
Duolink	24	3'18" $\pm$ 4"	1'42" $\pm$ 1"	6'1" $\pm$ 3"	5'48" $\pm$ 1'
	36	1'54" $\pm$ 4"	54" $\pm$ 1"	3'36" $\pm$ 9"	2'48" $\pm$ 1'
Panavia F 2.0	24	8'42" $\pm$ 1'5"	19'48" $\pm$ 2'4"	13'18" $\pm$ 2'	34'1" $\pm$ 2'6"
	36	4'12" $\pm$ 1'1"	9'18" $\pm$ 1'1"	6'42" $\pm$ 1'2"	17'2" $\pm$ 1'1"
Variolink II	24	8'54" $\pm$ 3"	15'42" $\pm$ 1'2"	14'54" $\pm$ 1'2"	25'4" $\pm$ 3"
	36	3'48" $\pm$ 5"	6'36" $\pm$ 1'2"	6'36" $\pm$ 1'2"	10'54" $\pm$ 2'1"

*indica diferença significativa dos valores nas diferentes temperaturas, para cada material ($p < 0.05$).

† indica diferença significativa entre novo e envelhecido para cada condição.

Gráfico 1 - Tempo de trabalho e presa em função da temperatura e envelhecimento. Material C&B®

Biscem Novo 24 C - %

4'12"

Biscem Envelhecido 24 C - %

9'00"

Biscem Novo 37 C - %

3'48"

Biscem Envelhecido 37 C - %

6'54"

Tempo de Trabalho

Remanescente de Tempo de Presa

Gráfico 2 - Tempo de trabalho e presa em função da temperatura e envelhecimento. Material Biscem®

Gráfico 3 - Tempo de trabalho e presa em função da temperatura e envelhecimento. Material Calibra®

Gráfico 4 - Tempo de trabalho e presa em função da temperatura e envelhecimento. Material Duolink®

Panavia Novo 24 C - %

13'18"

Panavia Envelhecido 24 C - %

34'10"

Panavia Novo 37 C - %

6'42"

Panavia Envelhecido 37 C - %

17'20"

Tempo de Trabalho Remanescente de Tempo de Presa

Gráfico 5 - Tempo de trabalho e presa em função da temperatura e envelhecimento. Material Panavia®

Variolink Novo 24 C - % **Variolink Envelhecido 24 C - %** **Variolink Novo 37 C - %** **Variolink Envelhecido 37 C - %**

Tempo de Trabalho

Remanescente de Tempo de Presa

Gráfico 6 - Tempo de trabalho e presa em função da temperatura e envelhecimento. Material Variolink II®

Os resultados gerais demonstraram que o tempo de trabalho e de presa de todos os cimentos testados foram afetados pela temperatura e envelhecimento. Portanto deve-se rejeitar a hipótese nula antecipada. O tempo de trabalho para os materiais novos variou entre 2'48" e 8'54" quando a temperatura era de 24°C. Em geral, um tempo de trabalho adequado clinicamente deveria variar de 1 a 2 minutos para a maioria dos procedimentos de cimentação (BOVIS, 1971). Os materiais Panavia F 2.0® e Variolink II® tiveram o tempo de trabalho acima de 8 minutos, porém esse valor não deveria ser um problema clínico já que ambos os materiais são cimentos resinosos de polimerização dual, e os procedimentos clínicos podem continuar após a ativação inicial pela luz. É importante lembrar que, neste experimento, os cimentos não foram fotoativados, portanto o tempo de presa averiguado reflete as características da reação REDOX dos materiais e indica o tempo médio que os cimentos levarão para "endurecer" em áreas em que a luz não alcança. Por outro lado, todos os outros cimentos resinosos de polimerização dual utilizados neste estudo (Biscem®, Calibra® e Duolink®) mostraram valores de tempo de trabalho menores que o material de polimerização exclusivamente química C&B®. Esses dados são importantes, clinicamente, já que os clínicos tendem a acreditar que cimentos resinosos de polimerização dual são preferenciais porque permitem maior tempo de trabalho, fato que não se comprovou neste experimento. Assim, mesmo o cimento sendo dual, a reação química se inicia a partir da mistura, e o clínico deve respeitar o tempo de trabalho para não comprometer o procedimento. Um achado muito importante é que o tempo de trabalho para todos os materiais novos foi reduzido em aproximadamente 50%, quando deixados reagir a 37°C, com a maioria dos materiais, permitindo um tempo de trabalho de menos de 2 minutos antes de apresentar alterações de viscosidade. Considerando que os materiais irão se deparar com temperatura corporal de $\pm 37^{\circ}\text{C}$, quando utilizados na cavidade oral, isso pode ser de grande importância em casos de cimentação de pinos intrarradiculares estéticos, por exemplo. Se o cimento é primeiramente dispensado dentro do canal radicular e a inserção do pino é, por alguma razão, atrasada, a temperatura corporal irá acelerar a reação, reduzindo o tempo de trabalho, e os clínicos poderão encontrar dificuldades na inserção do mesmo devido à alteração de viscosidade do material. É interessante notar também que alguns clínicos utilizam o material remanescente na placa misturadora para verificar o "estágio" da polimerização do cimento utilizado para cimentar uma coroa total, por

exemplo. Não é surpreendente notar que o cimento misturado na placa misturadora, em temperatura ambiente, possa ainda parecer não polimerizado enquanto a porção utilizada no meio oral já se encontra polimerizada por causa da temperatura corporal. A aceleração da reação de polimerização por exposição a temperaturas elevadas é fato conhecido (KENDZAIR, 1976; LEE, 2006; PEARSON, 1987) e comprovado neste estudo. Portanto os clínicos devem empregar esse conhecimento quando consideram o tempo de trabalho e presa de cimentos.

Os dados de tempo de trabalho encontrados após o envelhecimento dos materiais são relevantes e merecem atenção. É um entendimento comum que o envelhecimento causa degradação química (ANUSAVICE, 2003; FERRACANE, 1998; LOHER, 2009; MUTLUAY, 2010; PEGORARO, 2007; PIWOWARCZYK, 2007; SCHILTZ-TAING, 2003; WALKER, 2003), assim, resultando em uma reação de polimerização mais lenta e consequente tempo de trabalho estendido. Esse fato, porém, se provou contrário para os materiais testados Biscem®, C&B® e Duolink®, cujos tempos de trabalho diminuíram significativamente após o envelhecimento. A redução no tempo de trabalho foi evidente para ambas as temperaturas, mas caiu para abaixo de um minuto para os materiais Biscem® e Duolink® quando polimerizados a 37 °C. Já os materiais Calibra®, Panavia F 2.0® e Variolink II® apresentaram um aumento do tempo de trabalho após o envelhecimento. Panavia F 2.0® e Variolink II® atingiram tempos de trabalho variando entre 15 e 20 minutos, quando testados a 22°C, porém não excederam 10 minutos quando testados a 37°C. Explicações sobre porque o envelhecimento causou diferentes efeitos nos diferentes cimentos serão dadas mais adiante.

Com exceção dos materiais Panavia F 2.0® e Variolink II®, todos os outros cimentos apresentaram um tempo de presa que estava dentro dos valores considerados clinicamente aceitáveis ($> 4'00'' < 7'00''$), segundo os respectivos fabricantes. A 37°C o tempo de presa diminuiu para todos materiais testados, porém nunca para valores que pudessem comprometer a maioria das aplicações clínicas. O envelhecimento causou redução do tempo de presa para C&B® e Duolink®, e aumentou para Biscem®, Calibra®, Panavia F 2.0® e Variolink II®. Salienta-se o longo tempo de presa apresentado pelo Panavia F 2.0® e Variolink II®. Apesar desse longo tempo de presa da reação química ser provavelmente sobreposto pela mandatória ativação do material pela luz no cenário clínico, áreas onde a luz não

consegue alcançar estarão provavelmente sujeitas a esse tempo de presa prolongado, como mostrado neste estudo. Essa situação pode ter significantes implicações clínicas quando esses cimentos são utilizados em combinação com sistemas adesivos simplificados ácidos. Reações adversas e fenômenos de permeabilidade são conhecidos fatores que podem comprometer a união entre esse tipo de sistema adesivo e cimentos de polimerização exclusivamente química e/ou dual com elevado tempo de presa (CARVALHO, 2004; PEGORARO, 2007; SUH, 2003; TAY, 2002; TAY, 2003; TAY, 2003). Os materiais Panavia F 2.0® e Variolink II® também foram previamente demonstrados como materiais altamente dependentes da ativação da polimerização pela luz para atingir propriedades adequadas (ACQUAVIVA, 2009; ARRAIS, 2009; ARRAIS, 2007; ARRAIS, 2008; FONSECA, 2004; FONSECA, 2005; LEE, 2008; MORAES, 2009; PEGORARO, 2007; PEREIRA, 2002; RUEGGEBERG, 1993; SHIMURA, 2005; WITZEL, 2005). Adicionalmente, tem sido aconselhado que estes tipos de cimentos sejam usados apenas quando o clínico possa garantir acesso à exposição de luz para assegurar uma adequada polimerização (ARRAIS, 2007; ARRAIS, 2008; PEGORARO, 2007).

Interessante notar que alguns cimentos resinosos apresentaram uma redução tanto no tempo de trabalho como no de presa, após o processo de envelhecimento, enquanto outros materiais se comportaram de forma contrária. Os diferentes comportamentos dos materiais podem ser explicados pela química envolvida na formulação de cada material em particular. A reação química de polimerização é ativada através da mistura entre o peróxido de benzoíla presente em uma das pastas e as aminas terciárias aromáticas presentes na outra, através da tradicional reação de ácido-base. A velocidade dessa reação é geralmente controlada por inibidores e o quão bem essa química funciona determina o tempo de trabalho e de presa. A estabilidade da cinética dessa reação (e consequentemente do tempo de trabalho e presa) durante o processo de envelhecimento é, portanto, dependente da estabilidade desses componentes químicos. É sabido que peróxidos e inibidores são componentes químicos instáveis, sendo altamente sensíveis ao calor (ABDULLAH, 1993; ASMUSSEN, 2005; DHANPAL, 2009; LOVELL, 1999; PEARSON, 1987). Como o material envelhece quando armazenado, particularmente quando exposto ao calor como neste estudo, ambos, peróxidos e inibidores, podem sofrer degradação. Tais componentes químicos degradam em diferentes proporções

dependendo de vários fatores intrínsecos à química dos materiais e à própria quantidade e proporção de peróxidos e inibidores. A maior degradação de um em relação ao outro resulta em proporções desbalanceadas durante o tempo de armazenagem e consequente desbalanceamento da reação. Se, por exemplo, os inibidores degradam mais rapidamente, os peróxidos atacam as aminas mais rapidamente. Esse processo irá acelerar a reação de polimerização, consequentemente reduzindo principalmente o tempo de trabalho e, subsequentemente, o tempo de presa dos materiais. Esse fenômeno é o que provavelmente ocorreu com os materiais C&B® e Duolink®.

Como o material Biscem® apresentou um tempo de trabalho reduzido e um tempo de presa estendido, é provável que os inibidores presentes degradem primeiro, portanto permitindo uma reação mais rápida entre os peróxidos e as aminas. Porém, após um período, a reação desacelerou resultando em um aumento do tempo de presa. É possível que os peróxidos também tenham degradado a tal ponto que não existiam mais em quantidade necessária para reagir com as aminas remanescentes e assim manter a velocidade da reação inicial. Não é possível descartar, entretanto, que outros mecanismos possam estar envolvidos nessas alterações observadas. O Biscem® foi o único cimento autoadesivo utilizado neste estudo. Esse tipo de material contém em sua composição monômeros ácidos que, certamente, também desempenham papel importante no controle da reação química de polimerização. Monômeros ácidos são também instáveis sob armazenagem (MALACARNE, 2006; VAN LANDUYT, 2007; WALKER, 2003; YIU, 2006), mas seu efeito sobre a característica de trabalho e presa dos cimentos é ainda desconhecida. É interessante notar que os 3 materiais com comportamento similar decorrente do envelhecimento são produzidos pelo mesmo fabricante (Bisco, Inc). Não se sabe ao certo se os fabricantes possuem uma química padronizada para seguir durante o desenvolvimento de diferentes materiais da mesma classe, porém essa coincidência garante tal especulação.

De modo inverso, os materiais Calibra®, PanaviaF 2.0® e Variolink II® tiveram uma degradação mais rápida dos peróxidos, resultando em acentuada ação dos inibidores, reduzindo assim a velocidade da reação de polimerização e consequentemente aumentando ambos os tempos de trabalho e de presa. É possível e provável que a química envolvida na determinação e subsequente

estabilidade dos tempos de trabalho e presa desses cimentos resinosos seja muito mais complexa que a explanação acima, abrindo, portanto, novas oportunidades de investigações no futuro.

Como observado neste estudo, as consequências do envelhecimento de produtos é um assunto de extrema importância clínica, porém pouca informação está disponível na literatura pertinente. Todo produto deve ter a data de validade estampada na embalagem. É importante entender, entretanto, que a expectativa de validade é determinada pelo fabricante, baseado em estudos de envelhecimento acelerado (HEMMERICH, 1997). Isso implica dizer que o desempenho do produto não foi necessariamente testado durante o estimado prazo de validade, particularmente em se tratando de novos produtos a serem introduzidos no mercado. Além disso, como componentes químicos orgânicos são sabidamente instáveis durante o tempo, alterações de desempenho são naturalmente esperadas quando se compara um produto novo e fresco com um produto envelhecido. O que não fica claro é como tais mudanças afetam o manuseio clínico, e como o clínico deve-se ajustar para compensar tais mudanças.

Essa parte do estudo dedicou-se a determinar como fatores inevitáveis, como o envelhecimento do produto e a mudança de temperatura, podem afetar características de manipulação clínica, tais como os tempos de trabalho e de presa. As consequências da alteração dos tempos de trabalho e de presa devido às diferenças de temperatura e envelhecimento são de grande relevância clínica e, como as alterações diferem de material para material, os clínicos são aconselhados a ter precauções quando utilizarem esses produtos. Atenção deve ser dada durante a compra desses produtos. Idealmente deve-se procurar adquirir materiais direto dos fabricantes para utilizar-los o mais novo e fresco possíveis. Outra situação que deve ser levada em conta é sempre armazenar o material que contém peróxidos em ambiente refrigerado. Este ato prolonga a estabilidade dos componentes químicos, bem como a estabilidade e desempenho do cimento.

Por fim, as propriedades reológicas de tempos de trabalho e de presa foram afetadas pela variação da temperatura e condição de armazenagem. Alguns materiais demonstraram ter os períodos de tempos de trabalho e de presa estendidos ou reduzidos após o envelhecimento, independentemente da variação da temperatura. Os clínicos deveriam estar atentos a tais implicações na prática diária.

5.2 EFEITOS DO MODO DE POLIMERIZAÇÃO E ENVELHECIMENTO NO GRAU DE CONVERSÃO DE CIMENTOS RESINOSOS DE POLIMERIZAÇÃO DUAL

Os valores médios do grau de conversão foram expressos em % $\pm$ DP e ambos os fatores, modo de polimerização e envelhecimento influenciaram significativamente o grau de conversão dos materiais testados ($p < 0.05$). Os valores do grau de conversão variaram, independentemente do material, tempo e modo de polimerização e envelhecimento, de 29.8 ± 3.0 a 61.1 ± 1.2 no grupo controle; de 1.3 ± 0.7 a 59.3 ± 2.9 no grupo experimental 1; e de 1.3 ± 0.4 a 54.3 ± 2.2 no grupo experimental 2. (Tabela 3) (Gráfico 7).

Em geral, o grau de conversão aumentou com o tempo após a ativação pela luz ($p < 0.05$). O retarde da fotoativação por 10 minutos causou alterações no grau de conversão final de alguns materiais testados, independentemente do envelhecimento ($p < 0.05$). O processo de envelhecimento afetou de forma dramática a capacidade de polimerização química dos cimentos resinosos de polimerização dual ($p < 0.05$). Adicionalmente, alguns materiais não apresentaram capacidade de polimerização química suficiente (Exp 2), independente do envelhecimento ($p < 0.05$). Portanto, o grau de conversão de cimentos resinosos de polimerização dual foi afetado significativamente pelo modo de polimerização e envelhecimento. A hipótese nula deve ser rejeitada. Alguns produtos não polimerizaram adequadamente sem a ativação pela luz (Exp 2).

Tabela 3 - Resultados do grau de conversão % $\pm$ DP. **FA** indica fotoativação; **AQ** indica ativação exclusivamente química; **Grupo Controle: FA – 5min**: fotoativação imediata e leitura do GC após 5 minutos; **FA – 15min**: leitura do GC após 15 minutos da fotoativação; **Grupo Experimental 1: AQ – 10min**: leitura do GC após 10 minutos de ativação da polimerização exclusivamente química; **FA – 5min**: fotoativação após polimerização AQ e leitura do GC após 5 minutos da fotoativação; **Grupo Experimental 2: AQ – 15min**: leitura do GC após o período total de 15 minutos após a AQ

Condição Material	Grupo Controle		Grupo Experimental 1		Grupo Experimental 2
	FA – 5min	FA – 15min †	AQ – 10min	FA – 5min	AQ – 15min
Biscem Novo	48,8 $\pm$ 0,2	54,6 $\pm$ 0,4*	32,0 $\pm$ 0,9	50,5 $\pm$ 0,4*	35,1 $\pm$ 0,2†*
Biscem Envelhecido	50,2 $\pm$ 1,5	61,1 $\pm$ 1,2	29,5 $\pm$ 4,5	59,3 $\pm$ 2,9	29,5 $\pm$ 4,7†
Calibra Novo	45,9 $\pm$ 1,7	49,3 $\pm$ 2,9	35,3 $\pm$ 2,9*	43,5 $\pm$ 0,2†*	40,5 $\pm$ 0,9†*
Calibra Envelhecido	45,7 $\pm$ 0,4	47,7 $\pm$ 0,4	7,8 $\pm$ 0,7	49,2 $\pm$ 0,3	24,8 $\pm$ 0,4†
Duolink Novo	49,4 $\pm$ 0,3	53,8 $\pm$ 3,3*	47,7 $\pm$ 2,1*	56,0 $\pm$ 1,2	54,3 $\pm$ 2,2*
Duolink Envelhecido	52,2 $\pm$ 1,6	60,6 $\pm$ 1,2	44,7 $\pm$ 1,6	57,6 $\pm$ 1,2	47,6 $\pm$ 1,0†
Panavia F 2.0 Novo	36,3 $\pm$ 1,8*	43,4 $\pm$ 2,2	1,3 $\pm$ 0,7	36,2 $\pm$ 1,4†*	7,1 $\pm$ 1,9†*
Panavia F 2.0 Envelhecido	29,8 $\pm$ 3,0	40,9 $\pm$ 4,1	3,1 $\pm$ 1,4	42,8 $\pm$ 1,2	3,1 $\pm$ 1,3†
Variolink II Novo	57,2 $\pm$ 1,5	53,6 $\pm$ 0,8	6,2 $\pm$ 1,9*	54,6 $\pm$ 3,5	19,9 $\pm$ 2,9†*
Variolink II Envelhecido	54,9 $\pm$ 2,1	59,1 $\pm$ 0,9	2,5 $\pm$ 1,8	56,6 $\pm$ 1,1	1,3 $\pm$ 0,4†

*indica diferença estatisticamente significativa entre as condições de novo x envelhecido, por produto;
 †indica diferença estatisticamente significativa na polimerização final x FA – 15min (condição de polimerização controle).

Gráfico 7 - Médias do grau de conversão (%) dos cimentos testados, através dos diferentes modos de ativação da polimerização e envelhecimento

É descrito na literatura que uma polimerização inadequada de agentes cimentantes resinosos pode estar associada a problemas clínicos tais como sensibilidade pós operatória (HOFMANN, 2001; YAP, 2000), infiltração marginal e cárie recorrente (DARR, 1995), susceptibilidade à degradação, descoloração (VAN MEERBECK, 1992) e diminuição das propriedades mecânicas (BONFANTE, 2008; CUNHA, 2007; FONSECA, 2004; FONSECA, 2005; HOFMANN, 2001; LEE, 2008; MILLER, 2004; PEGORARO, 2007; RUEGGEBERG, 1993; SHARP, 2005; SIDERIDOU, 2002; SOH, 2004; TANOUE, 2003; TEZVERGIL-MUTLUAY, 2007; UCTASLI, 1994; WITZEL, 2005; YAP, 2001; ZUELLIG-SINGER, 1992). Um adequado grau de conversão de um agente cimentante é, portanto, de extrema importância para o sucesso clínico geral, longevidade e biocompatibilidade da restauração protética. Dentre as diversas formas para se determinar a qualidade de polimerização de compósitos, a espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) tem provado ser uma técnica confiável para se analisar o grau de conversão dos monômeros em compósitos dentais (FENG, 2006; FERRACANE, 1984) e é amplamente empregada em estudos dessa natureza.

Enquanto algumas pesquisas sugerem que a via de polimerização exclusivamente química não é capaz de produzir a dureza máxima de cimentos dual (EL-BADRAWY, 1995; HASEGAWA, 1991), outros estudos indicam que a fotoativação imediata de cimentos dual pode interferir com a via química de reação (SHARP; VELARDE, 2005), impedindo que alguns cimentos atinjam suas propriedades máximas se fotoativados (SHARP; VELARDE, 2005).

Um estudo de Sharp (2005) avaliou o grau de conversão de vários cimentos resinosos em diferentes circunstâncias de ativação da polimerização, semelhante ao que foi realizado neste estudo. Naquele estudo, o cimento resinoso Duolink® apresentou polimerização adequada, independentemente do modo de ativação (pela luz, quimicamente ou dual). O cimento resinoso Variolink II® mostrou grau de conversão similar ao Duolink® quando ativado pela luz, porém o grau de conversão foi menor quando esse material foi deixado polimerizar exclusivamente pela ativação química. Adicionalmente, o cimento Calibra® apresentou um pobre grau de conversão quando ativado pela luz, apresentando grau de conversão adequado quando deixado polimerizar exclusivamente pela ativação química.

Os resultados deste estudo confirmaram o comportamento do material Duolink®, que demonstrou, de uma maneira geral, constância de conversão independente do modo de ativação. Embora o grau de conversão tenha diminuído significativamente quando o cimento envelhecido foi polimerizado exclusivamente pela via química (Exp 2), sugerindo alterações nos componentes da reação REDOX, este aumentou significativamente no grupo controle onde a ativação com luz foi empregada. Isso sugere que o envelhecimento não afetou de forma desfavorável os componentes responsáveis pela reação fotoativada. O cimento Variolink II® mostrou grau de conversão estável e similar ao estudo anterior (SHARP, 2005), sempre que ativado pela luz (grupos controle ou Exp 1). Porém este diminuiu significativamente após o envelhecimento no grupo experimental 2, no qual a fotoativação foi omitida. Os resultados com o Variolink II® sugerem uma marcante dependência da fotoativação para que o material apresente polimerização adequada. Achados semelhantes empregando espectrometria de Raman confirmam esse resultado (ACQUAVIVA, 2009). Em nosso estudo, o cimento Calibra® mostrou grau de conversão máximo quando ativado pela luz, independentemente do envelhecimento. Mas a reação REDOX parece ter sido afetada pelo envelhecimento, determinando graus de conversão menores quando a fotoativação foi omitida. O material Biscem® mostrou comportamento similar ao cimento Duolink®, onde foi observado aumento significativo do grau de conversão mesmo após o processo de envelhecimento para os grupos controle e experimental 1, ambos ativados pela luz. Por outro lado, o grau de conversão diminuiu significativamente após o processo de envelhecimento no grupo experimental 2, com ativação exclusivamente química da polimerização. Isso também sugere sensibilidade de seus componentes ao processo de envelhecimento acelerado, o qual deve ter comprometido a reação REDOX. O cimento Panavia F 2.0® mostrou uma diminuição significativa do grau de conversão após a fotoativação final no grupo experimental 1 e após o tempo final de ativação exclusivamente química no grupo experimental 2, independentemente da condição de armazenagem. Assim como o Variolink II®, a via química (REDOX) parece ser insuficiente para produzir polimerização minimamente satisfatória nesses materiais, e os componentes parecem ser altamente sensíveis ao envelhecimento acelerado, provavelmente à temperatura de armazenagem a 37 °C.

O potencial de polimerização de cimentos resinosos dual varia amplamente entre produtos (HASEGAWA, 1991; PEUTZFELDT, 1995; RUEGGEBERG, 1993), e essa variação também foi confirmada no presente estudo. A incompleta conversão pode resultar em monômeros residuais não reagidos (DARONCH, 2005), o que pode levar a lixiviação para a saliva, possivelmente produzindo reações alérgicas ou colonização de bactérias ao redor das restaurações (CARMICHAEL, 1997; HANSEL, 1998; NIE, 1998). Também podem atuar como plastificadores, reduzindo as propriedades mecânicas do material (FERRACANE, 1984; LOVELL, 1999; PEDREIRA, 2009).

Portanto o grau de conversão foi afetado significativamente pelo modo de ativação da polimerização e envelhecimento dos cimentos resinosos dual, sendo que alguns produtos testados não polimerizaram suficientemente quando a fotoativação foi omitida.

5.3 EFEITOS DO MODO DE ATIVAÇÃO DA POLIMERIZAÇÃO SOBRE A RESISTÊNCIA MECÂNICA À TRAÇÃO DE CIMENTOS RESINOSOS DUAL

Os valores médios de dureza (KHN) e resistência mecânica à tração (MPa), respectivos desvios padrões (DP) e a notação estatística dos dados estão descritos nas Tabelas 4 e 5, respectivamente. Os testes estatísticos revelaram influência significativa do modo de polimerização e envelhecimento acelerado ($p < 0.05$) nas propriedades dos cimentos resinosos de polimerização dual. A hipótese nula foi, portanto, rejeitada.

Tabela 4 - Dureza dos cimentos em função do protocolo de ativação da polimerização e envelhecimento. KHN $\pm$ DP

Material	Condição	Grupo Controle†	Grupo Experimental 1	Grupo Experimental 2
Biscem novo		52,4 $\pm$ 2,2	51,2 $\pm$ 3,5*	24,6 $\pm$ 3,5†*
Biscem envelhecido		46,9 $\pm$ 3,2	37,2 $\pm$ 3,6†	15,7 $\pm$ 2,1†
Calibra novo		40,9 $\pm$ 1,2*	42,1 $\pm$ 2,4*	36,5 $\pm$ 3,6†*
Calibra envelhecido		17,4 $\pm$ 2,1	8,2 $\pm$ 0,6†	0,00†
Duolink novo		51,3 $\pm$ 1,9	57,6 $\pm$ 6,3†*	27,7 $\pm$ 5,4†*
Duolink envelhecido		46,6 $\pm$ 4,5	36,9 $\pm$ 4,7†	14,2 $\pm$ 3,7†
Panavia F 2.0 novo		48,9 $\pm$ 3,8*	73,1 $\pm$ 3,3†*	11,2 $\pm$ 1,9†*
Panavia F 2.0 envelhecido		13,8 $\pm$ 1,9	19,4 $\pm$ 3,6†	0,00†
Variolink II Novo		43,6 $\pm$ 3,4*	50,9 $\pm$ 3,2†*	0,00†
Variolink II envelhecido		28,3 $\pm$ 2,1	38,9 $\pm$ 3,8	0,00

*indica diferença estatisticamente significante entre as condições de novo x envelhecido, por produto;
†indica diferença estatisticamente significante na polimerização final x grupo controle.

Gráfico 8 - Médias de dureza Knoop (KHN) dos cimentos testados, através dos diferentes modos de ativação da polimerização e envelhecimento

Tabela 5 - Resistência mecânica à tração em função do protocolo de ativação da polimerização e envelhecimento. MPa $\pm$ DP

Material \ Condição	Grupo Controle†	Grupo Experimental 1	Grupo Experimental 2
Biscem novo	61,3 $\pm$ 10,1	66,4 $\pm$ 13,2	63,3 $\pm$ 10,5
Biscem envelhecido	59,1 $\pm$ 11,6	58,3 $\pm$ 12,6	55,9 $\pm$ 11,1
Calibra novo	52,8 $\pm$ 8,8*	47,2 $\pm$ 12,5	43,6 $\pm$ 6,4†*
Calibra envelhecido	42,1 $\pm$ 9,3	42,2 $\pm$ 8,8	12,8 $\pm$ 4,6†
Duolink novo	72,1 $\pm$ 12,8	82,4 $\pm$ 12,3	68,1 $\pm$ 10,8
Duolink envelhecido	71,8 $\pm$ 18,7	77,2 $\pm$ 15,4	53,1 $\pm$ 17,4†
Panavia F 2.0 novo	34,5 $\pm$ 6,9*	31,9 $\pm$ 6,5	0,00†
Panavia F 2.0 envelhecido	27,4 $\pm$ 4,9	28,4 $\pm$ 4,5	0,00†
Variolink II Novo	62,6 $\pm$ 9,9	61,5 $\pm$ 11,3	0,00†
Variolink II envelhecido	55,3 $\pm$ 10,7	57,1 $\pm$ 9,3	0,00†

*indica diferença estatisticamente significativa entre as condições de novo x envelhecido, por produto;

†indica diferença estatisticamente significativa na polimerização final x grupo controle

Gráfico 9 - Médias de resistência mecânica à tração (MPa) dos cimentos, através dos diferentes modos de ativação da polimerização e envelhecimento

A condição proposta no grupo experimental 1 aumentou significativamente a dureza dos cimentos Duolink® (novo), Panavia F 2.0® (novo e envelhecido) e Variolink II® (novo e envelhecido) ($p < 0.05$). Não houve diferença significativa entre o grupo experimental 1 e o grupo controle na resistência mecânica à tração para todos materiais. Esses resultados sugerem variação de efeitos do grupo experimental 1 sobre os diferentes cimentos e indicam uma ausência de tendência de comportamento. Com as únicas exceções ocorrendo na resistência à tração do cimento Biscem® (novo e envelhecido) e Duolink® (novo), a omissão da fotoativação (grupo experimental 2) resultou em redução significativa da dureza e da resistência mecânica à tração para todos os outros materiais testados, independentemente do envelhecimento, quando comparados ao grupo controle ($p < 0.05$). Esses achados sugerem que o processo de envelhecimento afetou de forma dramática a via química de ativação (REDOX) da maioria dos cimentos testados. Calibra® e Panavia F 2.0® parecem ter sofrido as alterações mais significantes do envelhecimento, haja vista que, mesmo no grupo controle, a redução da dureza e resistência à tração se mostraram evidentes após o envelhecimento. Isso sugere que possam ter ocorrido alterações deletérias também nos componentes que deflagram a via fotossensível de polimerização desses materiais. Alguns materiais testados (Panavia F 2.0® e Variolink II®) não apresentaram habilidade suficiente de autocura, independentemente do envelhecimento. Na ausência de luz (Exp 2), os espécimes produzidos com esses materiais não puderam ser testados em dureza ou resistência mecânica à tração, com exceção do grupo do material Panavia F 2.0® novo que teve sua dureza medida, mas valores baixos foram observados. Os achados suportam o conceito de que tanto Panavia F 2.0® quanto Variolink II® dependem significativamente da luz para que alcancem uma polimerização adequada, como demonstrado nos resultados de grau de conversão deste estudo. Enquanto os efeitos do envelhecimento foram semelhantes para todos os materiais, os efeitos dos diferentes modos de ativação variaram amplamente e parecem ser dependentes do material.

Os resultados obtidos com os testes de dureza e resistência mecânica à tração estão de acordo com o que é geralmente aceito na literatura, de que todos os cimentos dual devem ser fotoativados para que atinjam as propriedades

máximas (ARRAIS, 2008; EL-BADRAWY, 1995; HASEGAWA, 1991; HOFMANN, 2001; RUEGGERBERG, 1993; SHIMURA, 2005).

Com proposta semelhante ao nosso estudo, o trabalho de Braga et al. (2002) analisou a influência da forma de polimerização sobre a resistência flexural e dureza de diferentes cimentos resinosos (Panavia F® e Variolink II® - fotoativados, quimicamente ativados e ativados de forma dual; RelyX ARC® - quimicamente ativado e dual; C&B® - quimicamente ativado). Os espécimes foram submetidos a um teste mecânico de 3 pontos e a dureza Knoop foi mensurada nos fragmentos obtidos após os testes de resistência flexural. Os cimentos RelyX ARC e Variolink II mostraram maiores valores de dureza após a fotoativação e não sendo identificada correlação entre a resistência flexural e a dureza, comprovando que outros fatores como, por exemplo, o conteúdo de carga e o tipo de monômero afetam as propriedades mecânicas dos compósitos. Embora nosso estudo não tenha objetivado correlacionar as propriedades mecânicas, uma análise geral das tabelas 4 e 5 (dureza e tração) sugere que também não existe uma relação clara de causa e efeito entre o protocolo de ativação e respectiva propriedade avaliada. Os resultados com o Biscem® ilustram bem essa falta de relação, pois enquanto a dureza foi significativamente afetada pela omissão da fotoativação (Exp 2), a resistência à tração nada sofreu na mesma condição. Caso semelhante ocorreu com o Duolink® novo. Assim, é importante que as conclusões sobre os efeitos do protocolo de ativação sejam específicas para cada propriedade testada, não se permitindo uma generalização da informação.

Combinando os resultados de grau de conversão, dureza e resistência à tração, algumas tendências de comportamento dos cimentos se mostraram evidentes, as quais são de relevância clínica. O envelhecimento dos cimentos causa alterações significantes nas características de tempos de trabalho e presa e nas propriedades de dureza e resistência à tração. As causas prováveis estão relacionadas com a deterioração dos componentes químicos, principalmente devido à alta temperatura de armazenagem. A deterioração da química dos cimentos altera as características de manipulação e compromete a qualidade de polimerização, determinada, neste estudo, pelo grau de conversão. De uma maneira geral, menores graus de conversão estiveram associados a respectivas propriedades mecânicas reduzidas.

Segundo Miller et al. (2004) questionaram a necessidade de fotoativação de alguns cimentos resinosos dual, alegando que a fotoativação imediata poderia, de alguma forma, comprometer a via REDOX de polimerização, resultando em cimentos com inferior qualidade de polimerização. Para isso, apresentaram resultados de testes de dureza Knoop de cimentos que foram ou não fotoativados, tendo sido esta superior para os cimentos que polimerizaram somente pela via química de ativação. A combinação de resultados de nosso experimento não suporta essas informações. Em todos os experimentos, grau de conversão, dureza e resistência à tração sempre foram maiores quando os cimentos foram expostos à luz, quer seja imediatamente após a mistura (controle) ou após 10 minutos de retarde (Exp 1). O retarde da ativação pela luz não demonstrou ser um procedimento que sistematicamente proporcionasse melhorias ou prejuízos aos cimentos. Casos isolados de melhoria ou prejuízo foram observados, mas nenhuma tendência pôde ser estabelecida. Assim, entendemos que retardar a fotoativação dos cimentos não se justifica como protocolo a ser adotado como rotina, mas seu emprego também não causa prejuízos sistemáticos aos materiais. De todos os produtos testados, o cimento Duolink® se mostrou o menos sensível às variáveis de protocolo de ativação e envelhecimento, apresentando maior constância de comportamento nas condições impostas. Cimentos dual requerem a fotoativação para que alcancem propriedades superiores. Em áreas em que a fotoativação seja impossível, deve-se esperar que os cimentos não atinjam condições físico-químicas ideais, e o grau de comprometimento parece ser dependente do material. Desconhece-se, entretanto, até que ponto essas deficiências podem causar problema clínico detectável ou relevante.

6 CONCLUSÕES

6 CONCLUSÕES

O protocolo de ativação da polimerização e o envelhecimento acelerado causaram alterações significantes no grau de conversão, dureza e resistência mecânica à tração dos materiais.

A temperatura e o envelhecimento acelerado causaram alteração significativa nos tempos de trabalho e presa dos materiais.

Os efeitos das variáveis adotadas foram particulares a cada material e não se observou uma alteração sistemática de comportamento entre os mesmos.

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

Abdullah H, Pearson GJ. The effect of temperature change on the working and setting time of two luting cements. *Asian J Aesthet Dent*. 1993;1(2):91-4.

Acquaviva PA, Cerutti F, Adami G, Gagliani M, Ferrari M, Gherlone E, et al. Degree of conversion of three composite materials employed in the adhesive cementation of indirect restorations: a micro-Raman analysis. *J Dent*. 2009;37(8):610-5.

Alonso RC, Correr GM, De Moraes Souto Pantoja CA, Puppim-Rontani RM, Sinhoreti MA. Modulated photoactivation methods: effects on marginal and internal gap formation of restorations using different restorative composites. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2007;82(2):346-51.

Anusavice KJ. *Phillip's science of dental materials*. 11 Ed. St. Louis: Saunders Elsevier; 2003.

Anusavice KJ. *Phillip's science of dental materials*. 10 Ed. Pennsylvania: W.B. Saunders Company; 1996.

Arrais CAG, Giannini M, Rueggeberg FA. Kinetic analysis of monomer conversion in auto and dual-polymerizing modes of commercial resin luting cements. *J Prosthet Dent*. 2009;101:128-136.

Arrais CAG, Giannini M, Rueggeberg FA, Pashley DH. Effect of curing mode on microtensile bond strength to dentin of two dual-cured adhesive systems in combination with resin luting cements for indirect restorations. *Oper Dent*. 2007;32:37-44.

Arrais CAG, Giannini M, Rueggeberg FA, Pashley DH. Microtensile bond strength of dual-polymerizing cementing systems to dentin using different polymerization modes. *J Prosthet Dent*. 2007;97:99-106.

Arrais CAG, Rueggeberg FA, Waller JL, Goes MF, Giannini M. Effect of curing mode on the polymerization characteristics of dual-cured resin cement systems. *J Dent*. 2008;36:418-426.

Asmussen E. Factors affecting the quantity of remaining double bonds in restorative resin polymers. *Scand J Dent Res*. 1982 Dec;90(6):490-6.

Asmussen E, Peutzfeldt A. Bonding of dual-curing resin cements to dentin. *J Adhes Dent*. 2006;8:299-304.

Asmussen E, Peutzfeldt A. Flexural strength and modulus of a step-cured resin composite. *Acta Odontol Scand*. 2004 Apr;62(2):87-90.

Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of pulse-delay curing on softening of polymer structures. *J Dent Res*. 2001 Jun;80(6):1570-3.

Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of selected components on crosslink density in polymer structures. *Eur J Oral Sci*. 2001 Aug;109(4):282-5.

Asmussen E, Peutzfeldt A. Temperature rise induced by some light emitting diode and quartz-tungsten-halogen curing units. *Eur J Oral Sci*. 2005 Feb;113(1):96-8.

Asmussen E, Peutzfeldt A. Two-step curing: influence on conversion and softening of a dental polymer. *Dent Mater*. 2003 Sep;19(6):466-70.

Baratieri LN. *ESTÉTICA - Restaurações adesivas diretas em dentes anteriores fraturados*. São Paulo: Quintessence Books; 1995.

Barszczewska-Rybarek IM. Structure-property relationships in dimetacrylate networks based on BIS-GMA, UDMA AND TEGDMA. *Dent Mater*. 2009;25:1082-1089.

Blackman R, Barghi N, Duke E. Influence of ceramic thickness on the polymerization of light-cured resin cement. *J Prosthet Dent*. 1990;63:295-300.

Blank JT. Scientifically based rationale and protocol for use of modern indirect resin inlays and onlays. *J Esthet Dent*. 2000;12(4):195-208.

Bonfante EA, Pegoraro LF, De Goes MF, Carvalho RM. SEM observation of the bond integrity of fiber-reinforced composite posts cemented into root canals. *Dent Mater*. 2008 Apr;24(4):483-91.

Bovis SC, Harrington E, Wilson HJ. Setting characteristics of composite filling materials. *BritDent J*. 1971;131:352.

Braga RR, Cesar PF, Gonzaga CC. Mechanical properties of resin cements with different activation modes. *J Oral Rehabil.* 2002 Mar;29(3):257-62.

Carmichael AJ, Gibson JJ, Walls AW. Allergic contact dermatitis to bisphenol-A-glycidyl dimetacrylate (BIS-GMA) dental resin associated with sensitivity to epoxy resin. *Brit Dent J.* 1997;183:297-298.

Carvalho RM, Garcia FC, Silva SMA, Castro FLA. Critical Appraisal: Adhesive-composite incompatibility, Part I. *J Esthet Rest Dent.* 2005;17(2):129-134.

Carvalho RM, Pegoraro TA, Tay FR, Pegoraro LF, Silva NR, Pashley DH. Adhesive permeability affects coupling of resin cements that utilise self-etching primers to dentine. *J Dent.* 2004 Jan;32(1):55-65.

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

Charton C, Falk V, Marchal P, Pla F, Colon P. Influence of T_g, viscosity and chemical structure of monomers on shrinkage stress in light-cured dimetacrylate-based dental resins. *Dent Mater.* 2007;23(11):1447-59.

Clark GS. Shelf life of medical devices. In: *Microbiology, Food and Drug Administration*; 1991.

Cunha LG, Alonso RC, Pfeifer CS, Correr-Sobrinho L, Ferracane JL, Sinhoreti MA. Modulated photoactivation methods: Influence on contraction stress, degree of conversion and push-out bond strength of composite restoratives. *J Dent.* 2007;35(4):318-24.

Daronch M, Rueggeberg FA, De Goes MF. Monomer conversion of pre-heated composite. *J Dent Res.* 2005;84(7):663-667.

Darr AH, Jacobsen PH. Conversion of dual cure luting cements. *J Oral Rehabil.* 1995 Jan;22(1):43-7.

Davy KW, Kalachandra S, Pandain MS, Braden M. Relationship between composite matrix molecular structure and properties. *Biomater.* 1998;19(22):2007-14.

De Gee AJ, Leloup G, Werner A, Vreven J, Davidson CL. Structural integrity of resin-modified glass ionomers as affected by the delay or omission of light activation. *J Dent Res*. 1998;77:1658-1663.

Dhanpal P, Yiu CK, King NM, Tay FR, Hiraishi N. Effect of temperature on water sorption and solubility of dental adhesive resins. *J Dent*. 2009;37:122-132.

Diaz-Arnold AM, Dunne JT, Jones AH. Microhardness of provisional fixed prosthodontic materials. *J Prosthet Dent*. 1999;82(5):525-8.

El-Badrawy WA, El-Mowafy OM. Chemical versus dual curing of resin inlay cements. *J Prosthet Dent*. 1995 Jun;73(6):515-24.

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

Faria e Silva AL. Efeito do modo de ativação de cimentos resinosos duais sobre a cinética de conversão, propriedades mecânicas, resistência de união e geração de tensões. Piracicaba: UNICAMP; 2008.

Faria e Silva AL, Arias VG, Soares LE, Martin AA, Martins LR. Influence of fiber post translucency on the degree of conversion of a dual-cured resin cement. *J Endodont*. 2007;33:303-5.

Feng L, Suh BI. The noise in measurements of degree of conversion of (Meth)acrylates by FTIR-ATR. *Int J Polym Anal Charact*. 2006;11:133-146.

Ferracane JL. Correlation between hardness and degree of conversion during the setting reaction of unfilled dental restorative composites. *Dent Mater*. 1985;1:11-14.

Ferracane JL. Elution of leachable components from composites. *J Oral Rehabil*. 1994;21(4):441-52.

Ferracane JL, Berge HX, Condon JR. In vitro aging of dental composites in water--effect of degree of conversion, filler volume, and filler/matrix coupling. *J Biomed Mater Res*. 1998 Dec 5;42(3):465-72.

Ferracane JL, Greener EH. Fourier transform infrared analysis of degree of polymerization in unfilled resins method comparison. *J Dent Res*. 1984;63:1093-5.

Ferrari M, Vichi A, Grandini S, Goracci C. Efficacy of a self-curing adhesive-resin cement system on luting glass-fiber posts into root canals: an SEM investigation. *Int J Prosthodont*. 2001;14(6):543-9.

Floyd CJE, Dickens SH. Network structure of Bis-GMA and UDMA-based resin systems. *Dent Mater*. 2006;22(12):1143-1149.

Fonseca RG, Cruz CA, Adabo GL. The influence of chemical activation on hardness of dual-curing resin cements. *Pesqui Odontol Bras*. 2004 Jul-Sep;18(3):228-32.

Fonseca RG, Santos JG, Adabo GL. Influence of activation modes on diametral tensile strength of dual-curing resin cements. *Pesqui Odontol Bras*. 2005 Dec;19(4):267-271.

Griggs JA, Shen C, Anusavice KJ. Sensitivity of catalyst/base ratio on curing of resin luting agents: Polymerization exotherm analysis. *Dent Mater*. 1994;10:314-318.

Hansel C, Leyhausen G, Mai UE, Geurtsen W. Effects of various resin composite (co) monomers and extracts on two caries-associated micro-organisms in vitro. *J Dent Res*. 1998;77:60-67.

Hasegawa EA, Boyer DB, Chan DC. Hardening of dual-cured cements under composite resin inlays. *J Prosthet Dent*. 1991;66:187-92.

Hemmerich KJ. General aging theory and simplified protocol for accelerated aging of medical devices. *Proceedings MDM-West*; Jan 1997.

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

Ilie N, Hickel R. Macro, micro and nano-mechanical investigations on silorane and metacrylate-based composites. *Dent Mater*. 2009;25:810-819.

Kakabura A, Eliades G, Palaghias G. FTIR study on the settings mechanisms of resin-modified glass ionomer restoratives. *Dent Mater*. 1996;12:173-178.

Kanca J, Suh BI. Pulse activation: reducing resin-based composite contraction stresses at the enamel cavosurface margins. *Am J Dent*. 1999;12(3):107-112.

Kendzair GM, Leinfelder KF, Hershey HG. The effect of cold temperature mixing on the properties of zinc phosphate cement. *Angle Orthodont*. 1976;46:345-349.

Koupis NS, Vercruysse CW, Marks LA, Martens LC, Verbeeck RM. Curing depth of (polyacid-modified) composite resins determined by scraping and a penetrometer. *Dent Mater*. 2004;20(10):908-14.

Kournetas K, Giannikou S, Eliades G. Monomer conversion in dual cured core build-up materials. *J Dent Res*. 2007(Special Issue: 36).

Kramer N, Lohbauer U, Frankenberger R. Adhesive luting of indirect restorations. *Am J Dent*. 2000;13:60-76.

Kumbuloglu O, Lassila LVJ, User A, Vallittu PK. A study of the physical and chemical properties of four resin composites luting cements. *Int J Prosthodont*. 2004;17(3):357-63.

Lee IB, An W, Chang J, Um CM. Influence of ceramic thickness and curing mode on the polymerization shrinkage kinetics of dual-cured resin cements. *Dent Mater*. 2008;24:1141-1147.

Lee J, Um C, Lee I. Rheological properties of resin composites according to variations in monomer and filler composition. *Dent Mater*. 2006;22:515-526.

Loher H, Behr M, Hintereder U, Rosentritt M, Handel G. The impact of cement mixing and storage errors on the risk of failure of glass-ceramic crowns. *Clin Oral Invest*. 2009;13:217-222.

Lovell LG, Lu H, Elliott JE, Stansbury JW, Bowman CN. The effect of cure rate on the mechanical properties of dental resins. *Dent Mater*. 2001;17:504-11.

Lovell LG, Newman SM, Bowman CN. The effects of light intensity, temperature and comonomer composition on the polymerization behavior of dimetacrylate dental resins. *J Dent Res*. 1999;78:1469-1476.

MacMillan LC, Darvell B. Rheology of dental waxes. *Dent Mater.* 2000;16(5):337-350.

Mak YF, Lai SC, Cheung GS, Chan AW, Tay FR, Pashley DH. Micro-tensile bond testing of resin cements to dentin and an indirect resin composite. *Dent Mater.* 2002 Dec;18(8):609-21.

Malacarne J, Carvalho RM, De Goes MF, Svizzero N, Pashley DH, Tay FR, et al. Water sorption/solubility of dental adhesive resins. *Dent Mater.* 2006 Oct;22(10):973-80.

Marciano RM. Analise do processo de polimerização de resinas odontológicas através de técnicas fotoacústicas. *Iniciação Científica.* Sao José dos Campos, 2005.

McCabe JF, Wilson HJ. Polymer in Dentistry. *J Oral Rehabil.* 1974;1(4):335-351

Miller MB. Do we really need dual-cure cements?. *Gen Dent.* 2004 Nov-Dec;52(6):494-5.

Moraes RR, Faria e Silva AL, Ogliari FA, Correr-Sobrinho L, Demarco FF, Piva E. Impact of immediate and delayed light activation on self-polymerization of dual-cured dental resin luting agents. *Acta Biomaterialia.* 2009;5:2095-2100.

Moura JS, Lima EM, Paes Leme AF, Del Bel Cury AA, Tabchoury CP, Cury JA. Effect of luting cement on dental biofilm composition and secondary caries around metallic restorations in situ. *Oper Dent.* 2004;29(5):509-14.

Mutluay MM. Accelerated ageing of dual-cure cements: Conversion, Working and Setting times. *J Dent Res.* 2010.

Neves AD, Discacciati JA, Orefice RL, Jansen WC. Correlation between degree of conversion, microhardness and inorganic content in composites. *Pesqui Odontol Bras.* 2002;16:349-354.

Nie J, Rabek JF, Fouassier JP. A reappraisal of the photopolymerization kinetics of triethyleneglycol dimetacrylate initiated by canphorquinone-N, N-dimethyl-p-toluidine for dental purposes. *Acta Polymer.* 1998;49:145-161.

Odian G. Principles of polymerization. New York: MacGraw Hill; 1982.

Pashley DH, Carvalho RM, Sano H, Nakajima M, Yoshiyama M, Shono Y, et al. The microtensile bond test: a review. *J Adhes Dent*. 1999 Winter;1(4):299-309.

Pearson GJ, Atkinson AS. Effects of temperature change on the working and setting characteristics of water-based dental cements. *Dent Mater*. 1987;3:275-279.

Pedreira APRV, Pegoraro LF, De Goes MF, Pegoraro TA, Carvalho RM. Microhardness of resin cements in the intraradicular environment: Effects of water storage and softening treatment. *Dent Mater*. 2009;25:868-876.

Pegoraro TA, da Silva NR, Carvalho RM. Cements for use in esthetic dentistry. *Dent Clin North Am*. 2007 Apr;51(2):453-71.

Pereira SG, Nunes TG, Kalachandra S. Low viscosity dimetacrylate comonomer compositions [Bis-GMA and CH₃Bis-GMA] for novel dental composites; analysis of the network by stray-field MRI, solid-state NMR and DSC & FTIR. *Biomater*. 2002;23:3799-3806.

Peutzfeldt A. Dual-cure resin cements: in vitro wear and effect of quantity of remaining double bonds, filler volume and light curing. *Acta Odontol Scand*. 1995;53:29-34.

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

Peutzfeldt A, Asmussen E. Resin composite properties and energy density of light cure. *J Dent Res*. 2005 Jul;84(7):659-62.

Pfeifer CS, Braga RR, Ferracane JL. Pulse-delay curing: influence of initial irradiance and delay time on shrinkage stress and microhardness of restorative composites. *Oper Dent*. 2006;31(5):610-5.

Pfeifer CS, Silva LR, Kawano Y, Braga RR. Bis-GMA co-polymerizations: Influence on conversion, flexural properties, fracture toughness and susceptibility to ethanol degradation of experimental composites. *Dent Mater*. 2009;25(9):1136-1141.

Piowarczyk A, Bender R, Ottl P, Lauer H. Long-term bond between dual-polymerizing cementing agents and human hard dental tissue. *Dent Mater*. 2007;23:211-217.

Reis A, Loguercio AD. Materiais dentários restauradores diretos: dos fundamentos à aplicação clínica. Sao Paulo: Ed. Santos; 2007.

Rueggeberg F. Contemporary issues in photocuring. *Compend Contin Educ Dent Suppl.* 1999 Nov(25):4-15.

Rueggeberg FA, Caughman WF. The influence of light exposure on polymerization of dual-cure resin cements. *Oper Dent.* 1993 Mar-Apr;18(2):48-55.

Rueggeberg FA, Craig RG. Correlation of parameter used to estimate monomer conversion in light-cured composite. *J Dent Res.* 1988;67:932-937.

Santerre JP, Shajii L, Leung BW. Relation of dental composite formulations to their degradation and the release of hydrolyzed polymeric-resin-derived products. *Crit Rev Oral Biol Med.* 2001;12(2):136-51.

Schiltz-Taing M, Brown P, Sharp L, Lichtenwalner BD, Suh BI. Effect of accelerated aging on esthetic cements. *J Dent Res.* 2003.

Sharp L J YR, Kang WH, Suh BI. Comparison of curing of resin cements. *J Dent Res.* 2005;84((Spec Iss A)):abstract # 1847.

Shimura R, Nikaido T, Yamauti M, Ikeda M, Tagami J. Influence of curing method and storage condition on microhardness of dual-cure resin cements. *Dent Mater J.* 2005;24(1):70-75.

Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G. Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimetacrylate-based resins. *Biomater.* 2002;23(8):1819-29.

Sigemori RM, Reis AF, Giannini M, Paulillo LA. Curing depth of a resin-modified glass ionomer and two resin-based luting agents. *Oper Dent.* 2005;30:185-9.

Soh MS, Yap AU. Influence of curing modes on crosslink density in polymer structures. *J Dent.* 2004;32(4):321-6.

Suh BI. Oxygen-inhibited layer in adhesion dentistry. *J Esthet Restor Dent.* 2004;16(5):316-23.

Suh BI, Feng L, Pashley DH, Tay FR. Factors contributing to the incompatibility between simplified-step adhesives and chemically-cured or dual-cured composites. Part III. Effect of acidic resin monomers. *J Adhes Dent*. 2003 Winter;5(4):267-82.

Tanoue N, Koishi Y, Atsuta M, Matsumura H. Properties of dual-curable luting composites polymerized with single and dual curing modes. *J Oral Rehabil*. 2003;30:1015-1021.

Tay FR, Pashley DH, Suh BI, Carvalho RM, Itthagarun A. Single-step adhesives are permeable membranes. *J Dent*. 2002 Sep-Nov;30(7-8):371-82.

Tay FR, Pashley DH, Yiu CK, Sanares AM, Wei SH. Factors contributing to the incompatibility between simplified-step adhesives and chemically-cured or dual-cured composites. Part I. Single-step self-etching adhesive. *J Adhes Dent*. 2003 Spring;5(1):27-40.

Tay FR, Suh BI, Pashley DH, Prati C, Chuang SF, Li F. Factors contributing to the incompatibility between simplified-step adhesives and self-cured or dual-cured composites. Part II. Single-bottle, total-etch adhesive. *J Adhes Dent*. 2003 Summer;5(2):91-105.

Tezvergil-Mutluay A, Lassila LVJ, Vallittu PK. Degree of conversion of dual-cure luting resins light-polymerized through various materials. *Acta Odontol Scand*. 2007;65:201-205.

Uctasli S, Hasanreisoglu U, Wilson HJ. The attenuation of radiation by porcelain and its effect on polymerization of resin cements. *J Oral Rehabil*. 1994;21:565-75.

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

Van Meerbeek B, Inokoshi S, Willems G, Noack JM, Braem M, Lambrechts P. Marginal adaptation of four tooth coloured inlay systems in vivo. *J Dent*. 1992;20:18-26.

Velarde ME MM, Mariño KL, Diaz CP, Iglesias IR, Olivares G. Hardness of dual-cure resin cements using three-polymerization methods. *J Dent Res*. 2005;84 (Spec Iss A):abstract 0534.

Volk J, Ziemann C, Leyhausen G, W. G. Non-irradiated campherquinone induces DNA damage in human gingival fibroblasts. *Dent Mater.* 2009;25:1556-1563.

Walker MP, Spencer P, Eick JD. Mechanical property chatacterization of resin cement after aqueous aging with and without cyclic loading. *Dent Mater.* 2003;19:645-652.

Wataha JC, Rueggeberg FA, Lapp CA, Lewis JB, Lockwood PE, Ergle JW, et al. In vitro cytotoxicity of resin-containing restorative materials after aging in artificial saliva. *Clin Oral Investig.* 1999 Sep;3(3):144-9.

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

Witzel MF, Calheiros FC, Gonçalves F, Kawano Y, Braga RR. Influence of photoactivation method on conversion, mechanical properties, degradation in ethanol and contraction stress of resin-based materials. *J Dent.* 2005;33(9):773-9.

Yap AU, Lee HK, Sabapathy R. Release of methacrylic acid from dental composites. *Dent Mater.* 2000;16:172-9.

Yap AU, Tan SH, Wee SS, Lee CW, Lim EL, Zeng KY. Chemical degradation of composite restoratives. *J Oral Rehabil.* 2001 Nov;28(11):1015-21.

Yiu CK, King NM, Carrilho MR, Sauro S, Rueggeberg FA, Prati C, et al. Effect of resin hydrophilicity and temperature on water sorption of dental adhesive resins. *Biomater.* 2006 Mar;27(9):1695-703.

Yoshida Y, Nagakane K, Fukuda R, Nakayama Y, Okazaki M, Shintani H. Comparative study on adhesive performance of functional monomers. *J Dent Res.* 2004;83(6):454-458.

Zuellig-Singer R, Krejci I, Lutz F. Effects of cement-curing modes on dentin bonding of inlays. *J Dent Res.* 1992;71:184-186.