

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE BAURU

MAYARA HANA NARIMATSU

**Caracterização intrínseca e propriedade mecânica através da
resistência de união de adesivos contendo diferentes misturas
monoméricas e fotoiniciadores**

BAURU

2021

MAYARA HANA NARIMATSU

**Caracterização intrínseca e propriedade mecânica através da
resistência de união de adesivos contendo diferentes misturas
monoméricas e fotoiniciadores**

Tese apresentada à Faculdade de Odontologia de Bauru da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutora em Ciências no Programa de Ciências Odontológicas Aplicadas, na área de concentração Dentística.

Orientador: Prof. Dr. Adilson Yoshio Furuse

BAURU

2021

Narimatsu, Mayara Hana

Caracterização intrínseca e propriedade mecânica através da resistência de união de adesivos contendo diferentes misturas monoméricas e fotoiniciadores /

Mayara Hana Narimatsu. -- Bauru, 2021.

95p. : il. ; 31 cm.

Tese (doutorado) -- Faculdade de Odontologia de Bauru, Universidade de São Paulo, 2021.

Orientador: Prof. Dr. Adilson Yoshio Furuse

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

Assinatura:

Data:

Comitê de Ética da FOB-USP

Protocolo n°:

Data:

FOLHA DE APROVAÇÃO

DEDICATÓRIA

À Jesus Cristo que me libertou e me salvou. O dom da vida é algo transformador que a cada dia me é concedido para fazer toda uma vida fazer sentido.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à Jesus Cristo, meu salvador por todo seu amor incondicional e por me dar a oportunidade de poder aprender cada dia mais. Obrigada Senhor por todas as oportunidades dadas à mim.

À FGM Dental Products (Joinville, SC, Brasil) e ao Dr. Reginaldo Mendonça da Costa pela preparação dos adesivos experimentais utilizados neste estudo. Este estudo foi parcialmente financiado pela Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (processos 2016 / 12478-0, 2017 / 12900-7 e 2019 / 16816-6) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior sob o código financeiro 001.

Agradeço imensamente à minha família, que sempre me apoiou e me encorajou nessa fase da minha vida que foi passar pelo doutorado.

Ao meu marido Carlos Villavicencio que sempre me incentivando e admirando pôde me dar forças para prosseguir. Obrigada meu amor por querer formar uma família comigo e pensar em transformar nossos próximos anos na nossa história de vida.

À Pri, minha mãedrastra que sempre me acalma e entende quando eu preciso daquele apoio que às vezes só uma mãe sabe dar.

Ao meu pai querido que com seu amor e dedicação para nos criar, proporcionou à mim e minhas irmãs uma família maravilhosa que posso dizer com muito orgulho que é minha família.

À minha mãe que sempre acreditou em mim para o potencial de seguir uma carreira acadêmica e me proporcionar um modelo de coragem e perseverança.

Às minhas irmãzinhas Dadá, Van e Bibi que sempre puderam me dar lembranças que só irmãs podem gerar. Mesmo se longe estivermos, sempre perto nos sentimos.

Aos meus irmãozinhos Vinícius e Matheus que passaram tão rápido nas nossas vidas mas que cumpriram suas missões nos unindo de forma tão especial que hoje, depois de tantos anos podemos ver com uma clareza surreal.

Aos meus cunhados Tito e Hugo que hoje tenho como meus irmãos queridos.

À minha batiam Nobuko, por todos os momentos maravilhosos que passamos, principalmente nos últimos anos.

Agradeço à minha família equatoriana por me receberem e me tornar parte da família. Um agradecimento especial à minha sogra e meu sogro que com tanto mas tanto amor me acolheram e fizeram com que eu me sentisse sendo *su "mija"*.

À minha filhinha Tokyo que Deus colocou no meu caminho chuvoso, literalmente que trouxe mais felicidade à nossa família.

Vocês são a família que Deus me deu e a família que escolhi para ser minha. Obrigada por tudo.

Agradeço à minha amiga querida, que fiz graças à FOB USP, Ana Paula Boteon por toda ajuda que sempre me deu, pela amizade que temos e por todo trabalho que ainda faremos. Te admiro muito.

Às minhas amigas Ana Vera, Débora, Izabela e Karla pela nossa amizade de longa data. Vocês são minhas irmãs queridas que sempre me aguentam e me alegram.

Aos meus pacientes que também passaram por esta etapa da minha vida me apoiando e incentivando nesta jornada especial para minha carreira, depositando muita confiança no meu trabalho. Obrigada meus queridos.

Às minhas secretárias Cris e Ana Laura que estão sempre me ajudando na correria do dia a dia.

À minha psicóloga Dra. Alessandra Salina Brandão que com muito profissionalismo, competência e principalmente carinho tem me ajudado à enxergar caminhos antes nunca vistos para uma vida mais leve e que faça mais sentido.

Ao Prof. Dr. Adilson Y. Furuse, meu orientador por todo ensinamento e orientação durante todo o período da minha jornada na pós-graduação.

Ao Prof. Dr. José Mondelli que viu em mim um potencial para a docência lá em 2012 na minha especialização de Dentística e que tanto me encorajou para o mestrado e doutorado.

Aos meus colegas e amigos do Mestrado e Doutorado da Dentística FOB USP que direta ou indiretamente fizeram parte do meu crescimento como pesquisadora e professora. Desejo muitas bênçãos de Deus na jornada de vocês.

Agradeço a todos os professores do Departamento de Dentística e Materiais Dentários da FOB USP, que com muito amor e dedicação vejo o empenho de vocês para com a instituição, o ensino e os alunos, desde a graduação até a pós-graduação. Obrigada por poderem proporcionar esta experiência que será inesquecível para mim. (Dr. Rafael F. L. Mondelli, Prof. Dr. Adilson Y. Furuse, Prof. Dr. José Mondelli, Prof., Profa. Dra. Linda Wang, Profa. Dra. Maria Teresa Atta, Prof. Dr. Sérgio K. Ishikiriyama, Profa. Dra. Juliana F. S. Bombonatti, Profa. Dra. Ana Flávia S. Borges, Prof. Dr. Paulo A. S. Francisconi, Prof. Dr. Carlos Eduardo Francischone, Profa. Dra. Diana Gabriela Soares, Prof. Dr. Adquiria Ishikiriyama, Prof. Dr. Eduardo B. Franco)

Agradeço aos funcionários do Departamento de Dentística e Materiais Dentários por toda ajuda durante todos esses anos. (Clélia Rita de Cássia Capossi dos Santos, Audria Veronez, Charlene A. Santos, Elizio A. C. Menezes, Natália de Carli Octaviano, Nelson Queiroz, Zuleica V. Roberto e Alcides U. Costa)

Agradeço aos funcionários da Pós-Graduação e Biblioteca que sempre estiveram disponíveis às nossas dúvidas.

Agradeço à todos que trabalham e que contribuem para o funcionamento e crescimento desta faculdade FOB-USP, principalmente em meio à pandemia que estamos vivendo, enfrentando e inovando para que profissionais possam ser formados.

A função da educação é ensinar a pessoa a pensar intensamente e a pensar criticamente. Inteligência mais caráter - esse é o objetivo da verdadeira educação.

Martin Luther King Jr.

RESUMO

Este estudo avaliou adesivos experimentais com diferentes misturas de monômeros e sistemas fotoiniciadores, fotoativados com aparelhos de fotopolimerização LED convencional e de amplo espectro, avaliando o grau de conversão (GC), sorção de água (SO), solubilidade em água (SL) e resistência de união por microcissalhamento para zircônia Y-TZP. Dez adesivos foram formulados em uma proporção em peso de 1: 1 de monômeros Bis-GMA / TEGDMA ou Bis-GMA / Bis-EMA e 0,5% em peso de canforquinona (CQ), 0,5-1,0% em peso de N, N-dimetil-p-aminobenzóico etiléster ácido (DABE), 0,5-1,0% em peso de hexafluorofosfato de difenil iodônio (DPHF) ou fotoiniciadores de 0,5-1,0% em peso de hexafluoroantimoniato de triaril sulfônio (TASHFSb). GC foi avaliado usando infravermelho por transformada de Fourier. A SO e SL foram avaliados calculando a variação de massa após 7 dias de armazenamento em água. O microcissalhamento foi avaliado após cimentação de cilindros de resina composta sobre fatias de zircônia e 6000 ciclos de termociclagem. Os dados foram analisados com ANOVA de três fatores seguido por Tukey'HSD ($\alpha = 0,05$). O GC de adesivos Bis-GMA / Bis-EMA combinados com CQ / DABE ou CQ / DABE / TASHFSb apresentaram as maiores GC, enquanto aqueles com Bis-GMA / TEGDMA e fotoiniciadores triplos apresentaram os menores. Para SO, o adesivo de Bis-GMA / TEGDMA com CQ / DABE fotopolimerizado com aparelho LED de amplo espectro apresentou os menores valores médios e Bis-GMA / Bis-EMA com CQ / DABE / DPHF fotopolimerizado com aparelho LED convencional apresentou os maiores. Quanto à SL, os valores médios mais baixos foram encontrados para Bis-GMA / TEGDMA fotopolimerizado com aparelho LED de amplo espectro, seguido por Bis-GMA / Bis-EMA associado a CQ / DABE / DPHF ou CQ / DABE / TASHFSb e fotopolimerizado com o aparelho LED convencional. O microcissalhamento do adesivo contendo BIS-GMA / TEGDMA e CQ / DABE foi o mais alto, enquanto o de Bis-GMA / Bis-EMA com CQ / DABE e BIS-GMA / TEGDMA com CQ / DABE / DPHF foi o mais baixo. Nenhuma diferença no microcissalhamento foi encontrada entre os aparelhos LED ($p > 0,05$). A ausência de amina terciária em todas as composições adesivas prejudicou a polimerização. Os aparelhos LED influenciaram SO e SL, mas não GC e microcissalhamento. Pode-se

concluir que as composições adesivas com sistemas de fotoiniciadores triplo apresentaram desempenho mecânico comparável ao sistema CQ / DABE convencional e menor solubilidade em água dessas composições.

Palavras-chave: Adesivos, Cerâmica, Zircônia, Resistência de união.

ABSTRACT

Physical-chemical characterization and bond strength of dental adhesives with different monomer mixtures and photoinitiator systems

This study evaluated experimental adhesives with different monomer mixtures and photoinitiator systems, cured with two different light-curing units (LCU), testing degree of conversion (DC), water sorption (W_{sp}), water solubility (W_{sl}), and microshear bond strength (μ SBS) to Y-TZP zirconia. Ten adhesives were formulated at a 1:1 weight proportion of Bis-GMA/TEGDMA or Bis-GMA/Bis-EMA monomers, and 0.5wt% camphorquinone (CQ), 0.5-1.0wt% N,N-dimethyl-p-aminobenzoic acid ethylester (DABE), 0.5-1.0wt% diphenyl iodonium hexafluorophosphate (DPHF), or 0.5-1.0wt% triaryl sulfonium hexafluoroantimoniate (TASHFSb) photoinitiators. DC was evaluated using Fourier-transformed infrared spectroscopy in IR-range. W_{sp} and W_{sl} were assessed by calculating mass variation after 7 days of water storage. μ SBS was evaluated after cementation of resin composite cylinders over zirconia slices and 6000 cycles of thermocycling. Data were analyzed with three-way ANOVA followed by Tukey's HSD ($\alpha = 0.05$). DC of Bis-GMA/Bis-EMA adhesives combined with either CQ/DABE or CQ/DABE/ASFS presented the highest DC, while the ones with Bis-GMA/TEGDMA and triple photoinitiators presented the lowest. For W_{sp} , the adhesive of Bis-GMA/TEGDMA with CQ/DABE cured with wide spectrum LCU presented the lowest mean values and Bis-GMA/Bis-EMA with CQ/DABE/DPIHF cured with conventional LCU device presented the highest. As for solubility, the lowest mean values were found for Bis-GMA/TEGDMA cured with the wide spectrum LCU, followed by Bis-GMA/Bis-EMA associated with either CQ/DABE/DPIHF or CQ/DABE/ASFS and cured with the conventional device. μ SBS of the adhesive containing BIS-GMA/TEGDMA and CQ/DABE was the highest while the ones of Bis-GMA/Bis-EMA with CQ/DABE and BIS-GMA/TEGDMA with CQ/DABE/DPIHF was the lowest. No difference in μ SBS was found between LCUs ($p > 0.05$). The absence of tertiary amine in all adhesive compositions impaired polymerization. LCUs influenced W_{sp} and W_{sl} , but not DC and μ SBS. It can be concluded that adhesive compositions with triple photoinitiator systems presented comparable mechanical performance to conventional CQ/DABE system and lower water solubility of these compositions.

Keywords: Adhesives, Ceramics, Zirconia, Union Strength.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Gráfico das médias e desvios padrão Gráfico do GC em porcentagem (%) dos adesivos experimentais 59
- Figura 2 - Gráfico da SO em $\mu\text{g} / \text{mm}^3$ dos adesivos experimentais 61
- Figura 3 - Gráfico da SL em água em $\mu\text{g} / \text{mm}^3$ dos adesivos experimentais .. 63
- Figura 4 - Gráfico da resistência de união (em MPa) de amostras de zircônia submetidas ao ensaio de resistência ao microcisalhamento..... 65
-
-

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Divisão dos 12 grupos experimentais.....	48
Tabela 2 - Resultados com as médias e desvio padrão do GC dos adesivos experimentais.....	60
Tabela 3 - Resultados com as médias e desvio padrão da SO dos adesivos experimentais.....	62
Tabela 4 - Resultados com as médias e desvio padrão da SL em água dos adesivos experimentais.....	64
Tabela 5 - Resultados com as médias e desvio padrão da resistência de união em água dos adesivos experimentais	66

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
LED	Light Emitting Diode (Diodo Emissor de Luz)
GC	Grau de conversão
SO	Sorção de água
SL	Solubilidade em água
Y-TZP	Yttrium stabilized tetragonal zirconia polycrystal (Tetragonal policristalina estabilizada por ítria)
CQ	Canforquinona
DABE	N-dimetil-p-aminobenzóico etiléster ácido
BIS-GMA	Bisfenol-A glicidil metacrilato
TEGDMA	Trietilenoglicol dimetacrilato
BIS-EMA	Bisfenol hidroxietil metacrilato
DPHIF	Hexafluorofosfato de difenil iodônio
TASHFSb	Hexafluoroantimoniato de triaril sulfônio
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	25
3	PROPOSIÇÃO	43
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	47
4.1	COMPOSIÇÃO DOS SISTEMAS ADESIVOS EXPERIMENTAIS E APARELHOS.....	47
4.2	PARTE I - CARACTERIZAÇÃO INTRÍNSECA	48
4.2.1	Grau de Conversão	48
4.2.2	Sorção de Água e Solubilidade.....	50
4.3	PARTE II – PROPRIEDADE MECÂNICA	51
4.3.1	Avaliação da resistência de união através de microcisalhamento.....	51
4.4	ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	55
4.4.1	Parte I: Grau de Conversão e Sorção e Solubilidade	55
4.4.2	Parte II: Resistência de União	55
5	RESULTADOS	59
5.1	PARTE I - CARACTERIZAÇÃO INTRÍNSECA	59
5.1.1	Grau de Conversão	59
5.1.2	Sorção de Água.....	60
5.1.3	Solubilidade em Água.....	62
5.2	PARTE II – PROPRIEDADE MECÂNICA	64
5.2.1	Resistência de União.....	64
6	DISCUSSÃO	69
7	CONCLUSÕES	79
	REFERÊNCIAS	83

1 INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

O uso de sistemas adesivos associados com cimentos resinosos para proporcionar uma adesão satisfatória entre peça protética e estruturas dentárias, associado ao conhecimento e ao manuseio adequado de cada tipo de cerâmica são fundamentais para o sucesso clínico de restaurações indiretas de cerâmica livres de metal. Nos dias de hoje é possível encontrar inúmeros tipos de cerâmicas utilizadas para a odontologia, sendo de extrema importância saber classificá-las. De acordo com uma recente classificação proposta, as cerâmicas podem ser classificadas como: vitrocerâmicas, cerâmicas policristalinas e cerâmicas com matriz resinosa (Gracis *et al.*, 2015). Sabendo que nenhuma destas microestruturas são iguais, o protocolo de cimentação também será diferente, sendo dependente das características do material.

A zircônia tetragonal policristalina estabilizada por yttria (Y-TZP – *yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal*) é uma cerâmica policristalina que apresenta excelentes propriedades físicas, mecânicas e térmica, além de alta biocompatibilidade (Cavalcanti *et al.*, 2009). Apesar das cerâmicas Y-TZP apresentarem todas estas excelentes propriedades, a eficácia do procedimento da cimentação adesiva ainda é um problema, pois as cerâmicas Y-TZP não podem ser condicionadas através da aplicação do ácido fluorídrico seguida da aplicação do silano, devido à ausência da sílica e da fase vítrea na sua composição (Derand *et al.*, 2005; Ozcan *et al.*, 2008).

Em busca de soluções, diferentes procedimentos para melhorar a união de cimentos resinosos e a superfície interna da zircônia estão sendo testados, assim como o preparo da superfície com diferentes tipos de laser, asperização com pontas diamantadas, condicionamento ácido seletivo, superfície asperizada por jato de óxido de alumínio com diferentes tamanhos de partículas antes ou depois da sinterização, aplicação de liner, aplicação de cerâmicas de baixa fusão e jateamento com partículas de alumina-sílica seguido de silanização (Derand *et al.*, 2005; Cavalcanti *et al.*, 2009; Jevnikar *et al.*, 2010; Qeblawi *et al.*, 2010; De Munck *et al.*, 2012; Demir *et al.*, 2012; Baldissara *et al.*, 2013; Abi-Rached *et al.*, 2015; Ozcan e Bernasconi, 2015; Llerena-Icochea *et al.*, 2017). No entanto, nenhum destes

tratamentos provou ser eficaz em várias pesquisas abordando a adesão à zircônia, de modo que muitas pesquisas ainda estão sendo realizadas.

O desempenho dos adesivos dentinários é dependente da sua composição, podendo influenciar no desempenho da união adesiva entre cerâmica e substrato. Há muitas variáveis relacionadas com a adesão de materiais a base de resina às estruturas dentárias, tais como tipo e composição do substrato, sistema de adesivo e técnica adesiva. Considerando as diferenças na composição química dos sistemas adesivos, espera-se que estes apresentem comportamentos diferentes na adesão de materiais restauradores à superfície dentária (Peutzfeldt e Asmussen, 2002; Nunes *et al.*, 2006; Pazinato, Lopes, *et al.*, 2006; Pazinato, Marquezini, *et al.*, 2006; Furuse, Cunha, *et al.*, 2011).

Os adesivos são compostos principalmente por uma mistura de monômeros e um sistema fotoiniciador (Van Landuyt *et al.*, 2007). Os monômeros contêm metacrilatos que são responsáveis pela ligação ao agente de acoplamento de silano e pela formação da matriz de resina com os monômeros do cimento, enquanto os fotoiniciadores desencadeiam a reação de polimerização química através de um aparelho fotopolimerizador ou ambos (sistemas duplos). Outros compostos, como solventes, inibidores e até mesmo agentes de acoplamento de silano, também estão presentes nos adesivos; entretanto, a mistura dos monômeros e fotoiniciadores exercerão a maior influência no seu desempenho final (Pfeifer, Silva, *et al.*, 2009; Furuse, Cunha, *et al.*, 2011). O dimetacrilato de bisfenol A glicidil (Bis-GMA) é um monômero altamente reativo presente na maioria das formulações adesivas e compostas, porém a presença de grupos hidroxila em sua estrutura aumenta sua viscosidade e diminui seu grau de conversão (Floyd e Dickens, 2006; Barszczewska-Rybarek, 2019). A polimerização é um processo que depende fortemente da viscosidade de seu monômero, permitindo que eles se movam por sua matriz e se liguem a outros monômeros (Leprince *et al.*, 2013). Por esta razão, copolímeros menos viscosos, como dimetacrilato de trietilenoglicol (TEGDMA), metacrilato de bisfenol etoxilado (Bis-EMA), dimetacrilato de uretano (UDMA) e metacrilato de 2-hidroxietil (HEMA) são adicionados para diminuir a viscosidade do adesivo, conseqüentemente, aumentando o grau de conversão e melhorando suas propriedades físico-químicas e mecânicas (Park *et al.*, 2010; Gajewski *et al.*, 2012). Nesse sentido, o Bis-EMA surge como uma alternativa devido ao seu alto grau de

conversão relatado e baixa solubilidade em água (Fonseca *et al.*, 2017). A composição do monômero é conhecida por influenciar a sorção da água e a solubilidade do polímero final (Malacarne-Zanon *et al.*, 2009; Argolo *et al.*, 2015), que são parâmetros cruciais para determinar a longevidade da interface restauradora (Sideridou *et al.*, 2004; Sideridou *et al.*, 2008). Desse modo, a variação da composição do monômero parece ser uma alternativa para fornecer uma boa interação dos agentes de cimentação com a superfície da cerâmica Y-TZP em longo prazo.

Sabe-se que a reação de polimerização de materiais resinosos é viscosidade-dependente, sendo que misturas monoméricas menos viscosas não necessariamente produzem polímeros com melhores propriedades (Leprince *et al.*, 2013). Em geral, misturas monoméricas menos viscosas tendem a produzir polímeros com maior grau de conversão. Ao mesmo tempo, sugere-se que formulações baseadas em Bis-EMA, que é menos viscoso comparado ao Bis-GMA, parecem ser promissoras para o desenvolvimento de materiais a base de resina (Fonseca *et al.*, 2017).

Sabe-se que o sistema iniciador exerce um papel fundamental no desempenho de adesivos dentinários. Dentre os sistemas iniciadores o mais comum é a combinação de canforoquinona (CQ) e um coiniciador, geralmente uma amina terciária (Jakubiak, 2003). Sabe-se que a canforoquinona é energizada por fótons de luz visível a 400-500 nm (Tsai e Charney, 1969), formando um complexo excíplex com amina, que gera radicais livres responsáveis pelo desencadeamento da reação de polimerização (Park *et al.*, 1999). Embora a fotopolimerização possa ser iniciada exclusivamente pela CQ, o processo ocorre a uma taxa baixa. Por isso, co-iniciadores tais como aminas alifáticas e aromáticas são adicionados (Furuse, Mondelli, *et al.*, 2011). Um aumento na concentração de fotoiniciadores tem sido relacionado a um aumento no grau de conversão e na dureza (Musanje *et al.*, 2009; Pfeifer, Ferracane, *et al.*, 2009). Porém, quando as concentrações de CQ e amina são aumentadas demais, reduções no grau de conversão e na dureza também tem sido observadas (Musanje *et al.*, 2009). O tipo de amina terciária pode influenciar decisivamente as propriedades de materiais a base de resina (Furuse, Mondelli, *et al.*, 2011), enquanto que um aumento na concentração não necessariamente se traduz em melhoria na eficiência de polimerização (Yoshida e Greener, 1993). Ao

invés disso, um aumento acentuado na concentração de iniciadores pode causar maior grau de amarelecimento e comprometer a biocompatibilidade (Bakopoulou *et al.*, 2009; Schneider *et al.*, 2009).

No entanto, estudos recentes demonstraram que propriedades químicas e mecânicas aprimoradas pela adição de sais de ônio em sistemas de fotoiniciadores triplo contendo canforoquinona e amina (Park *et al.*, 2010; Cook, 2011), ou mesmo como um substituto de aminas terciárias (Ogliari *et al.*, 2007; Shin e Rawls, 2009). Entre esses fotoiniciadores, o hexafluorofosfato de difeniliodônio (DPIHF) pode ser adicionado ao sistema canforoquinona / amina convencional (CQ / DABE) e foi relatado por fornecer maior grau de conversão (Jakubiak, 2003; Goncalves *et al.*, 2013; Andrade *et al.*, 2016). Os mecanismos sugeridos para a molécula de DPIHF são que as ligações carbono-iodo são quebradas pela luz, reagindo com o complexo canforoquinona-amina e gerando mais radicais livres que irão desencadear a polimerização (Crivello, 1977; Ogliari *et al.*, 2007). Além disso, foi relatado que o sal arilsulfônico misto (ASFS) tem desempenhado um papel importante como um catalisador latente na polimerização catiônica, tornando-se uma molécula com potencial para ser adicionada a sistemas de fotoiniciadores triplos (Kropp, J., 1974; W-F, 2013); entretanto, sua aplicação em polímeros odontológicos não foi investigada até o momento. Portanto, estudos adicionais que testam o comportamento mecânico de composições adesivas com monômeros menos viscosos e diferentes sistemas fotoiniciadores são uma alternativa para fornecer adesão superior ao Y-TZP.

Pode-se observar, portanto, que apesar de vários trabalhos terem avaliado diferentes sistemas fotoiniciadores em diferentes concentrações, ainda hoje não há um consenso sobre as variáveis que podem influenciar as propriedades de materiais resinosos (Leprince *et al.*, 2013). Sendo assim, é importante aprofundar os estudos dos sistemas fotoiniciadores.

Outro fator importante é o aparelho de fotopolimerização usado durante a cimentação. Dispositivos recentes com dispositivos de LED com amplo espectro, como VALO Cordless (Ultradent, South Jordan, EUA) e Bluephase G2 (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein), prometem maior grau de conversão e taxa de polimerização de sistemas fotoiniciadores modernos que funcionam em comprimentos de onda variáveis (Soares *et al.*, 2017). No entanto, esses

dispositivos apresentam maior irradiância e exposição radiante (Soares *et al.*, 2017), e podem elevar a temperatura da câmara pulpar (Andreatta *et al.*, 2016). Como resultado, avaliar a eficácia de tal fotopolimerizador em procedimentos adesivos é de grande importância para determinar se os riscos de exposição do tecido pulpar valem a pena. Além disso, o DPIHF é um fotoiniciador com um comprimento de onda diferente da CQ, apresentando picos de absorvância mais baixos no espectro de luz UV (Beyazit S, 2011; Dressano *et al.*, 2016). Assim, mais estudos avaliando os benefícios de tal associação de fotoiniciadores e fotopolimerizadores são necessários para fornecer um protocolo de cimentação seguro e eficaz.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2 REVISÃO DE LITERATURA

ADESÃO À ZIRCÔNIA:

Derand e colaboradores em 2005 (Derand *et al.*, 2005) avaliaram a resistência de união de um agente de resina dental à cerâmica de zircônia após pré-tratamento superficial com diferentes técnicas. Para tanto, blocos de zircônia parcialmente estabilizada prensadas com isostática a quente (ZF) foram fabricadas (Procera Zircon, Nobel Biocare, Suécia) e comparadas com blocos de zircônia densos brilhantes (ZG). Foram preparados quatro grupos com diferentes tratamentos de superfície, sendo grupo I: ZF (n = 5) e ZG (n = 5) sem qualquer pré-tratamento, grupo II: ZF-s (n = 5) e ZG-s (n = 5) tratados com solução de silano, grupo III: ZF-P (n = 10) e ZG-P (n = 10) tratados com spray de plasma RF (hexametildisiloxano) usando um reator (Plasma Electronic, Alemanha) e grupo IV: ZF-p (n = 10) e ZG-p (n = 10) tratados com micro pérolas de porcelana de baixa fusão (720 °C) nas superfícies. Cilindros compósitos (Charisma, Hereus Kulzer, Dormagen, Alemanha) foram colocados com Variolink II (Ivoclar-Vivadent, Schaan, Liechtenstein) aos corpos de prova. As amostras foram então armazenadas ao ar por 1 h antes do microcissalhamento feito em uma máquina de testes universal até a falha. Não foi encontrada diferença estatística entre as amostras de ZF e ZG não tratadas (grupo I) nem entre as amostras tratadas com silano (grupo II). O tratamento com spray de plasma melhorou a resistência de união por um fator de três ($p < 0,001$). O tratamento com micro pérolas de porcelana com baixa fusão aumentou a resistência de união em um fator de 10 em comparação com superfícies não tratadas ($p < 0,001$). Não foi observada diferença significativa entre as superfícies tratadas com amostras de ZF-p e ZG-p. O tratamento de superfícies de cerâmica de zircônia com spray de plasma ou uma camada de pérola de porcelana com baixa fusão aumentou significativamente a resistência de união do cimento resinoso à superfície da cerâmica.

Ozcan e colaboradores (2008) (Ozcan *et al.*, 2008) avaliaram a resistência de união de quatro materiais de resina com várias composições químicas, seguindo apenas as instruções do fabricante e testar sua durabilidade em condições de

envelhecimento seco e térmico quando unidos à cerâmica de zircônia. Quatro tipos de materiais resinosos (Panavia F 2.0, Multilink, SuperBond e Quadrant Posterior Dense), foram fixados à discos de zircônia (LAVA, 3M ESPE) usando moldes de polietileno e polimerizados. As amostras foram divididas aleatoriamente em dois grupos para condições de envelhecimento. Enquanto os grupos secos foram testados imediatamente após a fixação do cimento resinoso, os outros espécimes foram submetidos a termociclagem (x6.000, 5-55 °C). Os resultados da resistência de união foram significativamente afetados pelas condições de armazenamento ($p < 0,001$) e tipo de resina ($p < 0,001$; análise de variância). O Panavia F 2.0 apresentou os melhores resultados de resistência de união em condições secas (9,6 +/- 4,1 MPa). Quando as instruções dos fabricantes dos cimentos de resina foram seguidas, nenhuma adesão (0 MPa) foi alcançada na zircônia após 6.000 ciclos térmicos, incluindo o Panavia F 2.0.

Cavalcanti e colaboradores (2009) (Cavalcanti *et al.*, 2009) fizeram uma revisão da literatura com o objetivo de apresentar informações relevantes sobre a cerâmica Y-TZP coletadas de artigos revisados por pares. Comparadas aos sistemas cerâmicos convencionais, as cerâmicas de zircônia tetragonal estabilizada com ítrio (Y-TZP) possuem algumas propriedades mecânicas superiores, garantindo uma ampla aplicação na odontologia. A pesquisa da literatura foi realizada usando o banco de dados PubMed entre 1998 e 2008. Os artigos que não se concentraram exclusivamente na aplicação clínica das restaurações cerâmicas Y-TZP foram excluídos de uma avaliação mais aprofundada. Trabalhos selecionados descrevem as principais características da cerâmica de zircônia e importantes características clínicas, especialmente aquelas relacionadas aos procedimentos de cimentação. A literatura mostra que, embora novas substâncias e equipamentos para a preparação da superfície da cerâmica de zircônia estejam em desenvolvimento, o protocolo de cimentação mais promissor parece ser o uso de abrasão a ar com partículas de óxido de alumínio (silanizadas ou não), seguida pela aplicação de cimentos ou primers de superfície contendo monômeros reativos especiais. No entanto, como a cerâmica de zircônia foi desenvolvida recentemente para aplicações odontológicas, não há evidências clínicas suficientes para apoiar qualquer protocolo de cimentação definitivo.

Jevnikar e colaboradores (2010) (Jevnikar *et al.*, 2010) realizaram um estudo cujo objetivo foi funcionalizar a superfície da cerâmica de zircônia tetragonal parcialmente estabilizada com ítria (Y-TZP) com um revestimento de alumina nano-estruturada para melhorar a ligação da resina. 120 amostras em forma de disco densamente sinterizadas foram produzidas a partir de pó de zircônia e aleatoriamente divididas em três grupos de 40 e submetidas aos seguintes tratamentos de superfície: AS - sinterizado; APA - partícula transportada pelo ar desgastada; POL - polido. Metade dos discos de cada grupo recebeu um revestimento de alumina que foi fabricado pela hidrólise do pó de nitreto de alumínio (AlN). O revestimento foi caracterizado utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). A resistência ao cisalhamento do cimento resinoso autocondicionante (RelyX Unicem, 3M ESPE, EUA) foi então estudada para as superfícies revestidas e não revestidas das amostras antes e após a termociclagem (TC). As análises SEM / TEM revelaram que a aplicação de um revestimento de alumina à cerâmica Y-TZP criou uma superfície altamente retentiva para a penetração do cimento. A resistência de união da resina aos grupos AS-C, APA-C, POL-C foi significativamente maior que nos grupos AS, APA e POL, antes e depois da TC ($p \leq 0,05$). Durante a TC, todas as amostras dos grupos POL e AS descolaram espontaneamente. Por outro lado, a TC não afetou a resistência de união dos grupos AS-C, POL-C e APA-C. Sugeriu-se então, um método não invasivo que melhora significativamente a resistência à adesão da resina às cerâmicas Y-TZP. Após a funcionalização da superfície, a ligação sobrevive à termociclagem sem redução na resistência. Uma alternativa relativamente simples e com potencial para se tornar um método de condicionamento eficaz para zircônia.

Qeblawi e colaboradores (2010) (Qeblawi *et al.*, 2010) avaliaram o efeito do tratamento mecânico de superfície da zircônia parcialmente estabilizada por ítria (Y-TZP) sobre sua resistência à flexão e o efeito de tratamentos mecânicos e químicos de superfície sobre sua resistência de união a um cimento resinoso. Para a avaliação da resistência à flexão, barras de zircônia foram preparadas e distribuídas em 4 grupos: controle (sem tratamento), abrasão por partículas transportadas pelo ar, silicato e asperização manual com refrigeração. Após armazenamento por 24 horas a 37 graus C, a resistência à flexão foi determinada usando um teste de flexão

de 3 pontos, e os resultados foram analisados usando ANOVA 1. Para avaliação da resistência ao cisalhamento, hastes de zircônia foram preparadas e distribuídas em 16 grupos. Cada grupo passou por uma combinação de tratamentos mecânicos e químicos. O tratamento mecânico incluiu os mesmos grupos citados anteriormente. Já o tratamento químico incluiu: controle (sem tratamento), ataque ácido seguido de silanização, apenas silanização e aplicação de primer de zircônia. As amostras de dentina foram preparadas a partir de molares extraídos. As hastes de zircônia foram coladas à dentina usando um cimento resinoso (Multilink Automix). Após o armazenamento, as amostras foram levadas ao teste de cisalhamento. Para a análise do envelhecimento artificial, os grupos que atingiram os maiores valores de resistência de união foram duplicados, armazenados a 37 °C e 100% de umidade por 90 dias e submetidos a ciclos térmicos antes de serem levados à máquina de ensaios universal. Os resultados foram analisados usando ANOVA 2. A abrasão de partículas transportadas pelo ar e a asperização manual com refrigeração aumentaram significativamente a resistência à flexão. Os maiores valores de resistência ao cisalhamento foram alcançados nos seguintes grupos: silicato + silanizado > asperização manual + primer de zircônia > partícula transportada pelo ar abrasão + silanizada > primer zircônia > partícula transportada pelo ar abrasão + zircônia. O envelhecimento artificial resultou em uma resistência de cisalhamento significativamente menor nos grupos silicato / silanizado e zircônia. A modificação mecânica da superfície aumentou a resistência à flexão do Y-TZP. A ligação da resina ao Y-TZP foi melhorada por tratamento de superfície. Uma combinação de condicionamento mecânico e químico da superfície da zircônia foi essencial para desenvolver uma união duradoura da resina à zircônia.

Demir e colaboradores (2012) (Demir *et al.*, 2012) avaliaram a rugosidade e morfologia da zircônia após abrasão a ar e aplicação de laser de érbio: (Er: YAG) de diferentes intensidades. 50 espécimes de zircônia sinterizada foram divididos em cinco grupos (n = 10). Os seguintes tratamentos foram aplicados: controle, irradiação com laser Er: YAG com diferentes intensidades de energia (200, 300 e 400 mJ) e abrasão a ar com partículas de óxido de alumínio (Al₂O₃) (110 µm). Alterações morfológicas após tratamentos de superfície foram examinadas em análises microscópicas. Em seguida, a rugosidade da superfície (Ra em µm) das amostras foi avaliada usando um instrumento de medição da textura da superfície. Os dados de

rugosidade foram analisados usando ANOVA e o teste de Tukey. Os resultados das análises microscópicas revelaram alterações na morfologia da superfície após os tratamentos, incluindo a formação de fossas no grupo de laser de 400 mJ e a formação de sulcos microrretentivos no grupo de abrasão a ar. De acordo com os resultados da análise estatística, o valor médio da rugosidade superficial do grupo abrasão a ar foi significativamente maior que o dos demais grupos ($p < 0,001$). Com exceção do grupo de abrasão a ar, não houve diferenças estatisticamente significantes dentro de outros grupos ($p > 0,05$). Concluiu-se então, que 400 mJ de energia a laser Er: YAG ou abrasão a ar podem ser utilizados para obter retenção micromecânica antes da cimentação. No entanto, a abrasão a ar é o método de tratamento de superfície mais eficaz.

Baldissara e colaboradores (2013) (Baldissara *et al.*, 2013) compararam as resistências de união ao cisalhamento de dois cimentos a duas cerâmicas Y-TZP submetidas a diferentes tratamentos de superfície. As amostras de zircônia foram feitas de Lava e IPS e.max ZirCAD ($n = 36$), e suas superfícies foram tratadas da seguinte forma: sem tratamento (controle), revestimento de sílica com partículas de alumina modificada por sílica de $30 \mu\text{m}$ (Al_2O_3) (CoJet Sand) ou liners Lava Ceram para Lava e Intensivo ZirLiner para IPS e.max ZirCAD. Cilindros de resina composta foram ligados à zircônia com cimentos resinosos Panavia F ou RelyX Unicem. Todas as amostras foram termocicladas (6000 ciclos a $5^\circ\text{C} / 55^\circ\text{C}$) e submetidas ao cisalhamento. Os dados foram analisados por ANOVA a três critérios e teste de Tukey. O modo de falha foi analisado por estereomicroscópio e MEV. CoJet Sand e liners promoveram cisalhamento significativamente mais alto que seus grupos controle, mas tiveram resultados semelhantes entre si. O Panavia F forneceu valores cisalhamento significativamente mais altos que o RelyX Unicem para amostras de zircônia não tratadas de ambas as marcas. Quando o Lava e o IPS e.max ZirCAD foram desgastados com CoJet Sand, o RelyX Unicem promoveu valores de cisalhamento significativamente mais altos que o Panavia F. Não houve diferença significativa entre os dois cimentos quando as amostras de zircônia foram tratadas com seus respectivos liners. As amostras não tratadas e as tratadas com CoJet Sand exibiram uma alta porcentagem de falhas adesivas e mistas A, enquanto as amostras tratadas com liners apresentaram um aumento nas falhas mistas A e C misturadas, além de alguma falha coesiva no Lava Ceram para ambos cimentos.

CoJet Sand e os liners proporcionaram o melhor tratamento de superfície para Lava e IPS e.max ZirCAD. As melhores combinações de tratamento de superfície / cimento foram CoJet Sand / RelyX Unicem e liner / Panavia F. O cisalhamento do Panavia F e RelyX Unicem não foram influenciadas pela marca de zircônia.

Abi-Rached e colaboradores (2015) (Abi-Rached *et al.*, 2015) desenvolveram um estudo *in vitro* com o objetivo de avaliar o efeito da ordem de sinterização da zircônia por abrasão a ar na caracterização superficial da zircônia (Y-TZP) (rugosidade, morfologia e transformação de fase), resistência à flexão (FS) e resistência de união ao cisalhamento a um cimento resinoso. As amostras Y-TZP foram submetidas a abrasão a ar com partículas de Al₂O₃ de 50 µm após (AS), antes (BS) ou antes e após a sinterização de zircônia (BAS). Para rugosidade (Ra), espécimes em blocos tiveram suas superfícies analisadas por um perfilômetro. Em seguida, nas superfícies desgastadas por ar dessas amostras, discos de resina composta foram cimentados com o RelyX ARC. Estas amostras foram armazenadas por 24 h em água destilada a 37 °C antes do teste de cisalhamento. O modo de falha foi determinado com um estereomicroscópio (20 ×). A morfologia da superfície foi avaliada por MEV (500 ×). Para o teste de resistência à flexão de quatro pontos (EMIC DL2000), amostras em forma de barra foram submetidas a abrasão ao ar de acordo com as três condições propostas, e um grupo adicional (sem abrasão) foi avaliado. A análise quantitativa da transformação de fase foi concluída pelo método de Rietveld, através dos dados de difração de raios - X. Os dados de Ra (µm) e cisalhamento (MPa) foram analisados por ANOVA e teste de Tukey. A análise de correlação de Pearson foi usada para determinar se havia uma correlação entre rugosidade e cisalhamento. Para dados de FS (MPa), foram utilizados ANOVA e teste C de Dunnett. A ordem de sinterização por abrasão a ar influenciou significativamente Ra, cisalhamento e FS. Os grupos BS e AS apresentaram os maiores (1,3 µm) e os menores (0,7 µm) Ra. O maior valor de cisalhamento (7,0 MPa) foi exibido pelo grupo BAS, seguido pelo grupo AS (5,4 MPa) e, finalmente, pelo grupo BS (2,6 MPa). Foi encontrada uma correlação fraca ($r = -0,45$, $p < 0,05$) entre rugosidade e cisalhamento. A ordem de sinterização por abrasão a ar apresentou diferenças na morfologia da superfície. Os grupos não abrasionados (926,8 MPa) e BS (816,3 MPa) exibiram valores de FS estatisticamente semelhantes, mas valores inferiores aos grupos AS (1249,1 MPa) e BAS (1181,4

MPa), sem diferença significativa entre eles. Os grupos não revestidos, AS, BS e BAS exibiram, respectivamente, porcentagens da fase monoclinica de 0,0% em peso, 12,2% em peso, 0,0% em peso e 8,6% em peso. A superfície mais áspera fornecida pela abrasão a ar antes da sinterização de zircônia pode ter prejudicado a ligação com o cimento resinoso. Os padrões morfológicos foram consistentes com a rugosidade da superfície. Considerando o cisalhamento e FS de curto prazo, o grupo BAS apresentou o melhor desempenho. A abrasão a ar, independentemente de sua ordem de desempenho, fornece transformação tetragonal para monoclinica, enquanto a sinterização tende a zerar o conteúdo da fase monoclinica.

Ozcan e Bernasconi (2015) (Ozcan e Bernasconi, 2015) fizeram uma revisão sistemática que analisou o potencial de adesão de cimentos resinosos e ionômero de vidro à zircônia para destacar os possíveis fatores dominantes que afetam os resultados da resistência de união a esse substrato. Artigos científicos originais sobre adesão à zircônia publicados na base de dados MEDLINE (PubMed) entre 01/01/1995 e 01/06/2011 foram incluídos nesta revisão sistemática. Dois revisores realizaram triagem e abstração de dados. Foi realizada estatística descritiva e foram calculadas as frequências dos parâmetros estudados, médias, desvios-padrão, intervalos de confiança (IC95%; não corrigidos e corrigidos), valores medianos e faixas interquartis (IQR) para os dados de força de união relatados para diferentes níveis de fatores : métodos de condicionamento de superfície (controle, físico-químico, físico, químico), cimentos (cimentos resinosos à base de bis-GMA, MDP e 4-META, cimentos autoadesivos, ionômero de vidro), envelhecimento com e sem termociclagem (TC) e métodos de teste (macro e microcisalhamento, macro e microtração). O processo de seleção resultou na amostra final de 52 estudos. No total, 169 diferentes métodos de condicionamento de superfície, principalmente combinações de protocolos de abrasão a ar e uso de agentes adesivos primers ou silanos) foram investigados. No total, foi relatado o uso de 5 tipos de cimentos e 4 métodos de teste. Enquanto 26 estudos foram realizados sem TC como envelhecimento, 26 deles empregaram termociclagem em número variável de ciclos. Esta revisão destacou que a adesão dos cimentos é significativamente influenciada pelo método de condicionamento da superfície, tipo de cimento, método de teste e condição de envelhecimento. Nos grupos controle não-condicionados sem termociclagem, os valores médios de resistência de união variaram entre 1,15 (IQR

= 3,54) e 8,93 (IQR = 9) e 6,9 (IQR = 0) e 8,73 (IQR = 13,93) MPa para testes de macro-cisalhamento e macrotração, respectivamente. Após o método de condicionamento físico, o cimento à base de monômero MDP apresentou os maiores valores de união comparados aos de outros cimentos resinosos, utilizando o macro (sem TC: 34,2; IQR = 24,18 MPa, TC: 42,35; IQR = 0 MPa) ou microtração (sem TC: 37,2; IQR = 41,5 MPa, com TC: 17,1; IQR = 31,15 MPa) como método de teste. Com os resultados desta revisão sistemática, pode-se esperar um aumento da adesão após o condicionamento físico-químico da zircônia. Os cimentos à base de MDP tendem a apresentar resultados mais altos do que os de outros tipos de cimento quando testados usando testes de macro e microtração.

Bömicke e colaboradores (2016) (Bomicke *et al.*, 2016) avaliaram a resistência, após envelhecimento artificial, das ligações resina-zircônia produzidas pelos métodos disponíveis na prática odontológica. As amostras de teste padronizadas em cilindros de resina composta cimentadas em discos Y-TZP foram atribuídas a 24 grupos (n = 20) com base no condicionamento da superfície dos discos e no adesivo usado (cimento + primer específico). Os métodos de condicionamento foram: nenhum (controle), abrasão de partículas no ar (Al₂O₃ de 50 µm a 0,05, 0,10 ou 0,25 MPa) ou revestimento de sílica triboquímica (Rocatec ou CoJet). Panavia 21 + Clearfil Ceramic Primer, Multilink Automix + Monobond Plus, BiFix QM + Ceramic bond ou RelyX Ultimate + Scotchbond Universal foram utilizados para cimentação. As amostras foram armazenadas em água a 37 ° C por 3 dias ou 150 dias em conjunto com 37.500 termociclos antes de serem submetidas a um teste de tração. ANOVA não paramétrica e testes post-hoc dentro do mesmo modelo foram aplicados aos resultados ($\alpha = 0,05$). O condicionamento, o cimento, o envelhecimento e todas as suas interações afetaram significativamente a resistência de união ($p < 0,0001$). Após armazenamento em água por 3 dias, as forças de união variaram entre 4 e 45 MPa (os valores foram mais baixos nos grupos BiFix QM). Após o envelhecimento prolongado, os melhores resultados foram obtidos para amostras de zircônia revestida com sílica (Rocatec) cimentadas com Panavia 21 / Clearfil Ceramic Primer; este foi o único grupo para o qual as forças de união foram > 10 MPa. A falha prematura da ligação resina-cerâmica era geralmente observada durante o envelhecimento a longo prazo, a única exceção sendo os grupos não-controle cimentados com Panavia. A maioria das estratégias de união falhou em

criar vínculos com a zircônia com força aceitável após o envelhecimento a longo prazo. Portanto, pode ser imprudente confiar apenas na adesão para retenção de restaurações Y-TZP que suportam carga.

Llerena-Icochea e colaboradores (2017) (Llerena-Icochea *et al.*, 2017) avaliaram a influência de adesivos com diferentes concentrações de 10-MDP na resistência ao cisalhamento de um cimento resinoso à zircônia. Foram preparados seis adesivos experimentais. O monômero de 10-metacrilóiloxidecil-dihidrogenofosfato (10-MDP) foi adicionado a 0% em peso, 3% em peso, 6% em peso, 9% em peso, 12% em peso ou 15% em peso. Foram avaliados três adesivos disponíveis comercialmente: Single Bond Universal, Single Bond 2 e Signum Zirconia Bond. Os cilindros de cimento resinoso feitos com RelyX Ultimate foram unidos a zircônia (Y-TZP) com um dos adesivos citados e submetidos à avaliação da resistência ao cisalhamento. Os modos de falha foram analisados com uma lupa estereoscópica. A análise estatística foi feita usando ANOVA e teste de Tukey. O teste de correlação de Pearson foi utilizado para correlacionar a porcentagem de 10-MDP nos adesivos experimentais na resistência ao cisalhamento. Houve diferenças significativas entre os adesivos. Os maiores valores de resistência ao cisalhamento foram obtidos com o Signum Zirconia Bond e Single Bond Universal. Single Bond 2 apresentou os menores valores de resistência de união. Não houve diferenças entre os adesivos experimentais. Todos os grupos apresentaram falhas adesivas. Foi encontrada uma correlação não linear entre a resistência de união e a porcentagem de 10-MDP nos adesivos experimentais ($r = 0,872$). Os adesivos comercialmente disponíveis, indicados para união à zircônia, apresentaram os maiores valores de união.

Ogliari e colaboradores (2007) (Ogliari *et al.*, 2007) avaliaram a influência de um sal de iodônio na cinética de polimerização de um adesivo experimental. Uma mistura de monômeros, baseada em Bis-GMA, TEGDMA e HEMA, foi polimerizada usando canforquinona (CQ) como um fotoiniciador, além de sistemas de fotoiniciadores binários ou ternários. Os sistemas binários foram formulados com diferentes concentrações de hexafluorofosfato de difeniliodônio ou 4-dimetilaminobenzoato de etila e 1mol% de CQ. O sistema ternário foi uma mistura de 1mol% de CQ, 2mol% de 4-dimetilaminobenzoato de etila e 0,25, 0,5, 1, 2 ou 4mol% de sal de iodônio. A espectroscopia de infravermelho transformada de

Fourier (FTIR) foi usada para investigar a reação de polimerização ao longo do tempo de fotoativação. Quando a CQ foi usada como foto-iniciador, observou-se uma reação lenta de polimerização e uma menor conversão de monômero. A adição de um segundo componente (sal de iodônio ou amina) aumenta a taxa de polimerização e a conversão independente da concentração do co-iniciador. O sistema foto-iniciador ternário mostrou uma melhoria na taxa de polimerização do adesivo experimental, levando a uma alta conversão no curto tempo de fotoativação. Além disso, é proposto um mecanismo para iniciar a polimerização usando um sal de amina ou iodônio como componente co-iniciador.

Musanje e colaboradores (2009) (Musanje *et al.*, 2009) realizaram um estudo para determinar as concentrações do fotossensibilizador (canforoquinona, CQ) e co-iniciador (4-dimetilaminobenzoato de etila, EDMAB) que resultariam em conversão máxima, mas gerariam estresse de contração mínimo em compósitos experimentais. Compósitos experimentais foram preparados com uma formulação de resina idêntica [TEGDMA: UDMA: bis-GMA de 30.25: 33.65: 33.65]. Cinco grupos de resina foram preparados em concentrações variadas de CQ (0,1, 0,2, 0,4, 0,8 e 1,6% em peso da resina). Cinco subgrupos de resina foram preparados em cada nível de concentração de CQ, adicionando EDMAB a 0,05, 0,1, 0,2, 0,4 e 0,8% em peso da resina, resultando em 25 resinas experimentais. Finalmente, vidro de estrôncio (aproximadamente 3microm) e sílica (0,04microm) foram adicionados a 71,5 e 12,6% em peso do compósito, respectivamente. As amostras (n = 3) foram então avaliadas quanto à dureza Knoop (KHN), grau de conversão, profundidade de cura e estresse por contração. Houve uma concentração ideal de CQ e EDMAB que resultou em grau de conversão e dureza Knoop máximas, além das quais o aumento da concentração resultou em um declínio nessas propriedades. O teste de dureza Knoop identificou duas regiões máximas com a melhor razão CQ: EDMAB de 1,44: 0,42 e 1,05: 1,65mol%. A avaliação do grau de conversão mostrou uma região máxima, a melhor razão CQ: EDMAB de 2,40: 0,83mol%. A profundidade de cura foi de 4 mm. No geral, o estresse de contração máximo foi atingido antes que o sistema atingisse a máxima conversão e dureza possíveis. Conclui-se então, que a seleção da concentração ideal de fotoiniciador / amina é crítica para a formulação dos materiais, pois quantidades excessivas podem comprometer as propriedades dos materiais. Além disso, não houve evidências suficientes para sugerir que o estresse

da contração pode ser reduzido pela redução da concentração de CQ / EDMAB sem comprometer o grau de conversão e a dureza Knoop.

Pfeifer e colaboradores (2009) (Pfeifer, Ferracane, *et al.*, 2009) determinaram a influência da taxa de polimerização, grau de conversão e contração volumétrica no desenvolvimento de tensões, variando a quantidade de foto-iniciadores em um e compósito experimental. Foram avaliadas a contração volumétrica o grau de conversão, a taxa máxima de reação e o estresse de polimerização. Bis-GMA / TEGDMA (proporções iguais de massa) foram misturados com uma amina terciária (EDMAB) e canforquinona, respectivamente, em três concentrações (% em peso): alta = 0,8 / 1,6; intermediário = 0,4 / 0,8 e baixo = 0,2 / 0,4. Adicionou-se 80% em peso de carga. Os compósitos foram fotoativados (400 mW / cm² x 40 segundos; exposição radiante = 16 J / cm²). Um quarto grupo experimental foi incluído no qual a formulação de baixa concentração foi exposta por 80 segundos (32 J / cm²). Para a mesma exposição radiante, a conversão, taxa máxima de reação e estresse aumentaram com a concentração de fotoiniciadores. Quando o grupo de baixa concentração exposto a 32 J / cm² foi comparado com os grupos alto e intermediário (expostos a 16 J / cm²), a taxa máxima de reação ainda aumentou com a concentração de fotoiniciadores entre todos os níveis, mas a conversão e o estresse não variaram. A contração não variou, independentemente da concentração de fotoiniciadores ou da exposição radiante para as concentrações de fotoiniciadores usadas neste estudo. O estresse de polimerização foi influenciado pela conversão, mas não pela taxa de reação.

Schneider e colaboradores (2009) (Schneider *et al.*, 2009) avaliaram o efeito da taxa de amina (4-dimetilaminobenzoato de etila, EDMAB) na taxa máxima de polimerização, grau de conversão, dureza Knoop, sorção de água, solubilidade em água e alterações de cor ao longo do tempo de compósitos de resina formulados com os fotoiniciadores canforoquinona (CQ), fenilpropanodiona (PPD) e a combinação de ambos (CQ-PPD). Compósitos experimentais foram feitos com razões de fotoiniciador: amina de 2: 1, 1: 1, 1: 1,5 e 1: 2 em peso. A taxa máxima de reação e grau de conversão foram avaliados com calorimetria diferencial de varredura e espectroscopia de infravermelho transformado por Fourier (FTIR), a dureza com endentação Knoop, sorção e solubilidade de água adaptados da ISO 4049; e cor com um espectrofotômetro. Os resultados foram analisados por ANOVA

e teste Tukey. Quanto maior a proporção de amina no compósito, maior foi grau de conversão, taxa máxima de reação e dureza Knoop, e menor foi a solubilidade, independentemente do tipo de fotoiniciador. O uso de PPD sozinho resultou em propriedades mais pobres que CQ e CQ-PPD. Muitos fatores parecem afetar as mudanças de cor e os dados do eixo b revelaram que quanto maior a proporção de amina, maior o amarelecimento para as formulações CQ e CQ-PPD. Taxas mais altas de amina levaram a melhores propriedades do polímero, mas também produziram mais amarelecimento em compósitos de resina com CQ e CQ-PPD. O uso de PPD por si só não foi vantajoso para produzir boas propriedades finais quando comparado ao CQ e CQ-PPD.

Arrais, Giannini e Rueggeberg (2009) (Arrais *et al.*, 2009) avaliaram a eficácia dos co-iniciadores de sal sulfonato de sódio no grau de conversão (DC) dos sistemas de cimentação de dupla polimerização (combinação de agente de união e cimento resinoso) quando a luz de ativação é atenuada ou não está disponível. Para isso, dois produtos de 5ª geração (Prime & Bond NT Dual Cure / Calibra, Dentsply e Excite DSC / Variolink II, Ivoclar / Vivadent) foram aplicados, com ou sem co-iniciadores (sais de sulfonato de sódio) adicionados aos agentes de união, para a superfície de uma unidade horizontal de refletância total atenuada e foram polimerizadas usando uma das quatro condições: autopolimerização ou exposição direta à luz (DLE / XL3000 / 3M) através de uma lâmina de vidro ou discos de resina (tons A2 ou A4 / 2mm de espessura) (Z250 / 3M-ESPE). Os espectros de infravermelho em tempo real foram obtidos após a colocação dos componentes (não polimerizados) e durante 10 minutos (polimerizados) (16 varreduras a 2 cm (-1), FTS-40 / Digilab / Bio-Rad) para obter a cinética de polimerização. O grau de conversão e a taxa máxima de polimerização (R_{pmax}) foram calculados usando técnicas padrão de observação de alterações nas razões de pico alifático-aromático pré e pós-polimerização. Os dados foram analisados por ANOVA a dois critérios e teste de Tukey ($p = 0,05$). A adição de co-iniciadores aumentou o grau de conversão na maioria dos grupos. Não foi observada diferença significativa no grau de conversão entre o Prime Bond NT Dual-Cure / Calibra e sua versão sem co-iniciador usando o modo de exposição direta à luz (DLE). Todos os grupos DLE exibiram o maior grau de conversão após 10 min. Não foi observada diferença significativa no grau de conversão entre os grupos de sobreposição A2 e A4. Os grupos com

autopolimerização exibiram grau de conversão mais baixo do que os grupos ativados por luz, independentemente da presença de co-iniciador. O uso de co-iniciadores aumentou a R_{pmax} apenas nos grupos de autopolimerização. Os grupos A2 e A4 exibiram R_{pmax} menor que os grupos DLE, independentemente da presença de co-iniciador. Os efeitos prejudiciais da atenuação da luz no grau de conversão não foram evitados pela inclusão de sais de sulfinato de sódio, apesar de sua capacidade de eliminar a incompatibilidade química entre monômeros ácidos e componentes que permitem a autopolimerização.

Park e colaboradores (2010) (Park *et al.*, 2010) avaliaram a influência da adição de um sal de iodônio aos sistemas fotoiniciadores de dois componentes. Quatro sistemas fotoiniciadores foram incluídos em uma resina experimental bisGMA / HEMA e utilizados para preparar amostras com diferentes teores de água; as propriedades mecânicas dinâmicas e o grau de conversão das amostras foram então caracterizados. A adição do sal de iodônio aos sistemas foto-iniciadores de dois componentes aumentou o grau de conversão, a temperatura de transição vítrea, o módulo de elasticidade e a densidade de reticulação. O sistema fotoiniciador contendo 4- (dimetilamino) benzoato como co-iniciador e o sal de iodônio exibiram o maior módulo de elasticidade. As propriedades aprimoradas na presença do sal de iodônio podem ser atribuídas à produção de um radical fenil ativo com regeneração da canforoquinona original, o que pode aumentar a compatibilidade entre monômeros e iniciadores, especialmente na presença de água. Estes resultados sustentam a hipótese de que um sistema foto-iniciador contendo um sal de iodônio pode aumentar as propriedades mecânicas e a conversão final da resina experimental polimerizada na presença de água.

Gonçalves e colaboradores (2013) (Goncalves *et al.*, 2013) avaliaram o efeito da adição de hexafluorofosfato de difeniliodônio (DPI) como um terceiro componente do sistema foto-iniciador de radicais livres em cimentos resinosos experimentais em sua cinética e estresse de fotopolimerização e propriedades fundamentais. Foi obtido um cimento resinoso experimental contendo uma razão de massa de 1: 1 de 2,2-bis [4- (2-hidroxi-3-metacriloxipropoxi) fenil] propano e dimetacrilato de trietilenoglicol. Adicionou-se canforquinona (1% em mol) e metacrilato de 2- (dimetilamino) etil (2% em mol) à mistura de monômeros. Seis misturas foram obtidas pela incorporação de 0 (controle), 0,25, 0,5, 1, 2 ou 4 mol% de DPI. Os

cimentos foram carregados com uma fração de massa de 60% de cargas de vidro silanizadas. Foram avaliadas a cinética de polimerização (usando FTIR), força e módulo de flexão, sorção/ solubilidade em água e estresse de polimerização. Os dados foram analisados estatisticamente por ANOVA e teste de Student-Newman-Keuls ($P \leq 0,05$). Nos materiais modificados por DPI, o início da desaceleração automática ocorreu mais cedo e com maior conversão em comparação com o cimento controle. A adição de DPI também levou a uma polimerização mais ativa em estágio inicial. O módulo de flexão foi geralmente mais alto para materiais contendo DPI. A sorção e solubilidade de água foram geralmente mais baixas para materiais com frações de DPI $\geq 0,5\%$. Houve um aumento significativo do estresse de polimerização apenas no grupo com 1% mol de DPI em comparação com o cimento controle. Concluiu-se então que o efeito do DPI na reatividade da fotopolimerização do cimento é dependente da sua concentração e que o uso do mesmo pode resultar em melhor eficiência de polimerização de cimentos resinosos.

Meereis e colaboradores (2014) (Meereis *et al.*, 2014) avaliaram o desempenho do óxido de fenilbis (2,4,6-trimetilbenzoil) -fosfina (BAPO) como foto-iniciador alternativo na cinética de polimerização, resistência à flexão e módulo de elasticidade de uma resina dentária experimental. Uma mistura de monômeros à base de Bis-GMA e TEGDMA foi usada como resina dentária experimental. Inicialmente, foi realizada uma triagem para avaliar as concentrações de BAPO (0,125, 0,25, 0,50, 1, 2 e 4% em mol). Os sistemas foto-iniciadores foram formados com a combinação de canforquinona (CQ), etil-dimetilamino benzoato (EDAB), hexafluorofosfato de difeniliodônio (DPIHFP) e BAPO. Grupos com sistemas foto-iniciadores unitários (BAPO e CQ), binários (BAPO + EDAB, BAPO + DPIHFP e CQ + EDAB), ternários (BAPO + CQ + EDAB, BAPO + CQ + DPIHFP, BAPO + EDAB + DPIHFP e CQ + EDAB + DPIHFP) e quaternários (BAPO + CQ + EDAB + DPIHFP) foram formulados para avaliação. Para investigar a cinética de polimerização foi usado FTIR e teste de mini flexão para avaliar resistência à flexão e módulo de elasticidade. Quando apenas CQ foi utilizada, observou-se uma reação lenta de polimerização e uma menor conversão de monômero. Quando apenas BAPO foi usado como foto-iniciador, observou-se um aumento na taxa de polimerização e a conversão foi maior que CQ + EDAB. O sistema ternário (BAPO + EDAB + DPIHFP) apresentou a maior taxa de polimerização e conversão, em pouco tempo de

fotoativação. O estudo sugere que o BAPO é um potencial foto-iniciador para a fotopolimerização de materiais dentários.

Andrade e colaboradores (2016) (Andrade *et al.*, 2016) avaliaram a influência do hexafluorofosfato de difeniliodônio (DPI) combinado com duas aminas diferentes [4- (dimetilamino) benzoato de etila (EDAB) e metacrilato de 2- (dimetilamino) etil (DMAEMA)] nas propriedades dos cimentos resinosos experimentais. Foi obtida uma base de co-monômero contendo uma razão de massa de 1: 1 de 2,2-bis [4- (2-hidroxi-3-metacriloxipropoxi) fenil] propano (bis-GMA) e dimetacrilato de trietilenoglicol (TEGDMA), após o qual 1 mol% de canforquinona e 0,1% mol de hidroxilbutil tolueno foram adicionados à mistura de co-monômeros. As concentrações de co-iniciadores variaram em 0, 0,5 ou 1% mol para DPI e em 1 ou 2% mol para aminas (DMAEMA ou EDAB). Foi adicionado vidro Ba-Al-Si silanizado (60% em peso) como carga. A combinação de cada concentração de amina e de DPI resultou em 12 formulações, cujas propriedades foram analisadas: grau de conversão, sorção e solubilidade de água, resistência à flexão e módulo de flexão. Os dados de grau de conversão, resistência à flexão e módulo de flexão foram analisados por ANOVA a dois critérios e teste de Tukey, enquanto que os dados de sorção e solubilidade de água pelos testes de Kruskal-Wallis e Dunn. O EDAB promoveu um grau de conversão maior do que o DMAEMA; porém, o DPI aumentou o grau de conversão para todos os materiais com DMAEMA. As propriedades físicas das formulações de resina contendo EDAB foram significativamente melhores do que as dos grupos com DMAEMA; no entanto, o DPI teve uma influência positiva nas propriedades químicas e físicas do cimento resinoso experimental contendo DMAEMA, especialmente com concentrações mais altas de amina. O EDAB mostrou-se mais reativo que o DMAEMA, sendo menos influenciado pelo DPI. As resinas contendo uma proporção de 1: 2 CQ / amina apresentaram melhores propriedades do que aquelas com 1: 1.

Fonseca e colaboradores (2017) (Fonseca *et al.*, 2017) investigaram a influência do BisGMA, BisEMA, BisEMA 30 e dois monômeros baseados em UDMA (UDMA e Fit 852), com TEGDMA como co-monômero, no grau de conversão, sorção e solubilidade e propriedades ópticas de compósitos dentais experimentais. Os materiais foram formulados em razões molares 70/30 usando BisGMA, BisEMA, BisEMA 30, UDMA ou FIT 852 como monômeros básicos, combinados com

TEGDMA. Foram adicionados 60% em peso de partículas de vidro silanizado. O grau de conversão e a cinética de polimerização foram monitorados usando espectroscopia de infravermelho transformada por Fourier na faixa próxima ao infravermelho. A sorção e a solubilidade foram avaliadas usando variação de massa após 60 dias de armazenamento de água. A cor foi avaliada usando um espectrofotômetro digital, aplicando os parâmetros CIELab 24h após armazenamento a seco e 60 dias após imersão em água para calcular os valores de ΔE . Todos os dados foram analisados por ANOVA e teste de Tukey. A mistura de co-mônômero à base de BisGMA apresentou o menor grau de conversão ($62 \pm 1\%$), enquanto o BisEMA 30 apresentou o maior valor de grau de conversão ($95 \pm 2\%$). O valor de sorção mais alto foi observado no BisEMA 30 ($12,2 \pm 0,8\%$) e o menor no BisEMA ($0,4 \pm 0,1\%$). O BisEMA mostrou a solubilidade mais baixa ($0,03 \pm 0,01\%$) e o BisEMA 30 a mais alta ($0,97 \pm 0,1\%$). Os valores de ΔE mostraram que o BisEMA 30 (7,3 unidades de cor) e o Fit 852 (3,8 unidades de cor) alteraram a estabilidade da cor, fornecendo $\Delta E > 3,3$, o que é considerado clinicamente inaceitável. A composição química e a estrutura do monômero de base influenciaram o grau de conversão, sorção e solubilidade em água e estabilidade da cor. Considerando os resultados gerais, é possível afirmar que o monômero base BisEMA misturado ao co-mônômero TEGDMA apresentou o melhor desempenho em termos de todos os parâmetros testados. Sendo assim, formulações baseadas no BisEMA parecem mais promissoras para o desenvolvimento de materiais.

3 PROPOSIÇÃO

3 PROPOSIÇÃO

Os objetivos do presente estudo foram:

- 1) caracterizar as propriedades físico-químicas de dez adesivos experimentais contendo diferentes misturas monoméricas e fotoativadores polimerizados com aparelhos fotopolimerizadores LED de amplo espectro e convencionais.
- 2) avaliar a resistência de união às cerâmicas Y-TZP considerando a atenuação da luz causada pela cerâmica.

As hipóteses testadas foram que as variações na composição do adesivo (mistura monomérica e fotoativadores) e aparelho fotopolimerizador influenciariam o grau final de conversão, a sorção e solubilidade em água e a resistência de união à zircônia.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4 MATERIAL E MÉTODOS

Delineamento experimental

O presente trabalho foi dividido em duas partes a fim de analisar a caracterização intrínseca dos adesivos experimentais e propriedade mecânica. Para caracterização (Parte I) foram avaliados três fatores: sistema fotoiniciador (em quatro níveis), mistura monomérica (em dois níveis) e aparelho fotoativador (em dois níveis). Sendo assim, três variáveis de resposta foram estudadas: grau de conversão, solubilidade e sorção de água.

Já para a análise da propriedade mecânica (Parte II) foram avaliados três fatores: mistura monomérica (em dois níveis), sistema fotoiniciador (em quatro níveis) e aparelho fotoativador (em dois níveis). A variável de resposta estudada será a resistência de união ao microcissalhamento.

4.1 Composição dos sistemas adesivos experimentais e aparelhos fotopolimerizadores

Dez adesivos experimentais foram manipulados. Inicialmente, foram preparadas duas misturas monoméricas de BIS-GMA e TEGDMA ou BIS-GMA e BIS-EMA, ambas na proporção de 1:1 em peso. A estas misturas foram adicionados 0,20% em peso de BHT, 10% em peso de etanol e 10% em peso de HEMA. Os quatro fotoiniciadores foram adicionados da seguinte forma: I) 0,50% em peso de CQ e 1,00% em peso de DABE; II) 0,50% em peso de CQ e 1,00% em peso DPHIF; III) 0,50% em peso de CQ, 0,50% em peso de DABE, 0,50% em peso de DPHIF; IV) 0,50% em peso de CQ, 1,00% em peso TASHFSb; ou V) 0,50% em peso de CQ, 0,50% em peso de DABE, 0,50% em peso de TASHFSb. Os adesivos livres de amina terciária (DABE) não polimerizaram e não puderam ser analisados posteriormente.

A fotopolimerização foi realizada com dois dispositivos: um dispositivo LED de amplo espectro com a irradiância de $\sim 1000 \text{ mW / cm}^2$ (Valo Cordless, Ultradent

Products Inc, South Jordan, UT, EUA) e um dispositivo de LED convencional com irradiância de $\sim 1000 \text{ mW / cm}^2$ (DB685, Dabi Atlante, Ribeirão Preto, SP, Brasil).

A descrição dos grupos com suas composições adesivas e fotopolimerizadores estão listados na Tabela 1.

Tabela 1 - Divisão dos 12 grupos experimentais (n = 10).

Mistura monomérica	Sistema fotoiniciador	Aparelho fotoativador
Bis-GMA/TEG-DMA	CQ/DABE	Valo
		Dabi Atlante
	CQ/DPHIF	Valo
		Dabi Atlante
	CQ/DABE/DPHIF	Valo
		Dabi Atlante
	CQ/TASHFSb	Valo
		Dabi Atlante
	CQ/DABE/TASHFSb	Valo
		Dabi Atlante
Bis-GMA/Bis-EMA	CQ/DABE	Valo
		Dabi Atlante
	CQ/DPHIF	Valo
		Dabi Atlante
	CQ/DABE/DPHIF	Valo
		Dabi Atlante
	CQ/TASHFSb	Valo
		Dabi Alante
	CQ/DABE/TASHFSb	Valo
		Dabi Atlante

4.2 PARTE I - Caracterização intrínseca

4.2.1 Grau de conversão

A análise do grau de conversão foi conduzida em espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy – FTIR) (FTIR 8400, Shimadzu Corp., Kioto, Japão), com resolução de 4 cm^{-1} e 32 leituras na faixa de $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$. Uma unidade de reflexão total atenuada (ATR) foi acoplada ao espectrofotômetro (MIRacle ATR, Pike Technologies, Madison, USA).

A quantidade de duplas ligações foi determinada empregando-se os picos de absorção das duplas ligações dos metacrilatos antes e após a fotoativação. A leitura inicial foi realizada colocando-se uma porção de material não polimerizado cobrindo toda a superfície do cristal da unidade ATR empregando uma micropipeta. Imediatamente após a colocação sobre o cristal do ATR, o adesivo foi coberto com uma tampa escura. Após a leitura inicial do material não polimerizado, o adesivo foi fotoativado. Para isso, dois aparelhos foram avaliados: um aparelho de LED de amplo espectro com irradiância de 1000mW/cm² (VALO Cordless, Ultradent Products Inc., South Jordan, UT, EUA) e um aparelho de LED convencional (Dabi Atlante, Ribeirão Preto, SP, Brasil), com irradiância 1000mW/cm². Após a fotoativação uma nova leitura foi realizada. Cinco repetições por grupo foram executadas (n = 5) e todos os adesivos foram fotoativados durante 10 s. A irradiância foi monitorada com um radiômetro (Demetron, Kerr, Middleton, WI, EUA) imediatamente antes da fabricação de cada espécime e ambos os aparelhos foram usados em modo de fotoativação contínua.

Os picos de absorção das ligações aromáticas foram registrados em 1608 cm⁻¹ (Abs. 1608) e os picos das duplas ligações alifáticas (C=C) foram registrados em 1636 cm⁻¹ (Abs. 1636). O pico das ligações alifáticas diminui com a fotoativação, enquanto o pico das ligações aromáticas permanece inalterado, servindo como referência.

A porcentagem de duplas ligações remanescentes (%DLR) foi determinada de acordo com a equação:

$$\% \text{ DLR} = \left[\frac{(\text{Abs } 1636 / \text{Abs } 1608 \text{ para a resina polimerizada})}{(\text{Abs } 1636 / \text{Abs } 1608 \text{ para a resina não polimerizada})} \right] \times 100$$

A porcentagem de grau de conversão das duplas ligações (%GC) a partir do FTIR-ATR foi calculada adotando-se a seguinte fórmula:

$$\% \text{ GC} = 100 - \% \text{ DLR}$$

4.2.2 Sorção de água e Solubilidade

Os testes de sorção de água e solubilidade foram realizados de acordo com a norma ISO 4049:2009 (ISO-4049:2009, 2009). Seis espécimes foram fabricados para cada adesivo avaliado. Os espécimes foram preparados em uma matriz de politetrafluoreto contendo um orifício circular de 6 mm de diâmetro e 0,8 mm de altura.

A matriz foi posicionada sobre uma lâmina de vidro. Uma tira de poliéster foi posicionada entre a lâmina de vidro e a matriz. Os adesivos foram inseridos no interior da matriz e uma outra tira de poliéster foi posicionada sobre cada espécime a fim de obter superfícies lisas e paralelas entre si. Os espécimes foram fotoativados em modo contínuo com o mesmo aparelho descrito anteriormente. A periferia dos espécimes foi regularizada sobre uma lixa de granulação #1000 para remover excessos nas bordas. Da mesma forma que na avaliação do grau de conversão, durante a aplicação dos adesivos, dois aparelhos foram avaliados: um aparelho de LED de amplo espectro com irradiância de 1000mW/cm² (VALO Cordless, Ultradent Products Inc., South Jordan, UT, EUA) e um aparelho de LED convencional (Dabi Atlante, Ribeirão Preto, SP, Brasil), com irradiância 1000mW/cm².

Os espécimes foram pesados em balança de precisão (0,1 mg) até a obtenção de uma massa constante (M0). Os espécimes foram desidratados em um dessecador contendo sílica e cloreto de cálcio durante 22 horas a 37°C. Em seguida, os espécimes foram armazenados em outro recipiente com sílica, por um período de 2 horas a 23°C. Após o ciclo de desidratação, os espécimes foram pesados em uma balança de precisão até a obtenção de uma massa constante (M1). O volume dos espécimes (V) foi calculado em mm³, pela medida da espessura (no centro do espécime e em um raio de 3 mm a partir da primeira medida) e do diâmetro (cinco pontos) de cada espécime com um paquímetro digital (Starret, Jiangsu, China).

Na segunda etapa, os espécimes foram colocados em frascos de vidro individuais contendo 10 mL de água destilada e mantidos a 37°C durante 7 dias. A água não foi trocada durante este período. Após a remoção da água, os espécimes foram secos em papel absorvente e pesados novamente (M2). Um novo ciclo de

desidratação foi conduzido, como descrito anteriormente, para a obtenção da massa final (M3).

A sorpção de água (SO) e a solubilidade (SL) foram calculadas pelas seguintes equações, respectivamente:

$$SO = (m_2 - m_3) / V$$

$$SL = (m_1 - m_3) / V$$

onde M1 é a massa inicial do espécime seco antes da imersão em água destilada, M2 é a massa do espécime saturado após a imersão em água destilada por 7 dias, M3 é a massa final do espécime após dessecação e V é o volume da amostra.

4.3 PARTE II – Propriedade mecânica

4.3.1 Avaliação da resistência de união através de microcisalhamento

A etapa de avaliação da resistência de união foi realizada somente após análises de grau de conversão, conforme descrito anteriormente na Parte I deste estudo. Nas análises de grau de conversão, conforme será descrito posteriormente na seção de Resultados, observou-se que os adesivos que não continham aminas terciárias não polimerizaram adequadamente. Por isso, na Parte II deste estudo, foram avaliados 12 grupos, ao invés dos 20 descritos inicialmente da Tabela 1.

Preparo das amostras

Blocos de cerâmica policristalina (IPS e.max ZirCAD, Ivoclar Vivadent, AG, Schaan, Liechtentein) foram cortados em fatias de 1,5 mm em uma máquina de corte (Isomet 1000 Low Speed, Buehler, LakeBluff, IL, USA) com um disco diamantado (15LC diamond nº 11-4254, Buehler, LakeBluff, IL, USA) a uma velocidade de 275 rpm, sob constante refrigeração com água. As fatias foram polidas com uma sequência de discos de lixa de carbetto de silício (granulação, #800, #1000, e #1200, K2000 Polishing Paper, Exact, Nordestedt, Schleswing-Holstein, Germany). Neste procedimento, foi utilizada uma politriz metalográfica (Exact,

Nordestedt, Schleswing-Holstein, Germany) para polimento e padronização da superfície das amostras de cerâmica sob constante refrigeração com água. Após a padronização da superfície, as fatias de cerâmica foram sinterizadas de acordo com as recomendações do fabricante em um forno específico (Programat S1, Ivoclar Vivadent, AG, Schaan, Liechtentein), adquirido com recursos FAPESP (processo 2015/25827-0).

As fatias foram divididas e distribuídas aleatoriamente em 12 grupos experimentais, contendo um total de 10 fatias de cerâmica por grupo, segundo a mistura monomérica, o fotoiniciador e o aparelho fotoativador.

Condicionamento de superfície

O condicionamento de superfície das fatias de zircônia foi realizado após a confecção destas fatias de cerâmica. Inicialmente, foi realizado o jateamento das superfícies de zircônia com o sistema Rocatec Plus (3M ESPE, Seefeld, Germany), utilizando uma jateadora Basic Master (Renfert, Alemanha). Para isso, foi utilizado um dispositivo previamente projetado para jatear essas amostras na distância de 10 mm e angulação de 45°. A jateadora foi configurada para emitir um jato de 0,28 MPa de pressão e a superfície das fatias de zircônia foram jateada durante 15 segundos. Esse protocolo de jateamento foi baseado em estudos anteriores, que seguem o mesmo modelo experimental do presente trabalho (Bomicke *et al.*, 2016; Galvao Ribeiro *et al.*, 2018).

O condicionamento químico da superfície foi realizado aplicando o agente de união para cerâmica. Com o auxílio de um minipincel, o agente de união *RelyX Ceramic primer* (3M ESPE, Seefeld, Germany) em toda a superfície da zircônia a ser cimentada durante 5 segundos e seco com um jato de ar livre de óleo.

Confecção de tubos de resina composta

Previamente à cimentação, foram confeccionados cilindros de resina composta na cor A2 (Charisma Diamond, Heraeus Kulzer, Hanau, Alemanha) com o auxílio de tubos de silicone com diâmetro interno de 1,4mm e altura de 1mm. A resina composta foi inserida no tubo de silicone utilizando uma espátula de resina,

este tubo foi então cortado somente com lâmina de bisturi previamente. O corte do tubo de resina composta em seu tamanho final foi mensurado com auxílio de um dispositivo, o qual foi projetado para obter uma altura de 1mm, realizando um corte plano na superfície de resina composta a ser cimentada sobre a fatia de zircônia. Após cortada, a resina composta foi fotopolimerizada dentro do tubo de silicone com um aparelho de LED convencional (Dabi Atlante, Ribeirão Preto, SP, Brasil), com irradiância 1000mW/cm² por 20 segundos.

Cimentação

Para realizar a cimentação das amostras, os adesivos experimentais descritos na Tabela 1 foram aplicados com uso de um minipincel na superfície do tubo de resina composta previamente confeccionado. Em seguida, um jato de ar livre de óleo foi aplicado para evaporação de solventes a uma distância de 10 mm e uma angulação de 45 graus por 5 segundos. As fatias de zircônia foram divididas e distribuídas de forma randomizada de acordo com a espessura das fatias em 12 grupos experimentais. Cada grupo experimental continha um total de 10 fatias de cerâmica, segundo a mistura monomérica, o fotoiniciador e o aparelho fotoativador.

Logo após a aplicação do adesivo experimental, o tubo de resina composta foi cimentado sobre a superfície da fatia de cerâmica com cimento resinoso (RelyX Ultimate 3M/ESPE, St. Paul, MN, USA), o qual foi manipulado conforme as recomendações do fabricante. O cimento foi aplicado na superfície do tubo de resina, este foi então posicionado sobre a fatia de zircônia e este conjunto foi fotoativado através da cerâmica por 60 s, de modo que a ponta ativa do aparelho fotopolimerizador estivesse posicionada por baixo da superfície que recebeu a cimentação dos cilindros de resina, simulando a atenuação da luz causada pela cerâmica durante uma situação clínica convencional. Para isso, foi utilizada uma base previamente adaptada para fotoativar as amostras por baixo da zircônia e impedir a passagem da luz pelas laterais. Dois aparelhos foram avaliados: um aparelho de LED de amplo espectro com irradiância de 1000mW/cm² (VALO Cordless, Ultradent Products Inc., South Jordan, UT, EUA) e um aparelho de LED convencional (Dabi Atlante, Ribeirão Preto, SP, Brasil), com irradiância 1000mW/cm².

Envelhecimento

Após a cimentação, os espécimes foram armazenados em água destilada a 37°C por 24 horas. Após esta etapa inicial de envelhecimento, as amostras foram colocadas em um cassete histológico com tampa removível e protegidas com um pedaço de gaze umedecida com água destilada. Em seguida, estes espécimes foram estabilizados no braço móvel da máquina de ciclagem térmica (MSCT - 3e, Elquip, São Carlos, SP, Brasil) e foram envelhecidos a cada ciclo que consistiu na imersão em uma cuba quente seguido de uma cuba fria, compreendendo um total 6.000 ciclos nas temperaturas 5°C e 55°C em água destilada. A exposição para cada ciclo foi de 30 segundos em cada uma das cubas e o tempo de pausa entre os ciclos foi de 5 a 10 segundos. Tal protocolo segue a metodologia de estudos anteriores que investigam resistência de união de forma semelhante ao presente projeto (Bomicke *et al.*, 2016; Galvao Ribeiro *et al.*, 2018).

Microcisalhamento

Os espécimes foram fixados na superfície de um tubo de PVC de diâmetro 3/4" preenchido com resina acrílica autopolimerizável (VIPI, Pirassununga, SP, Brasil), de modo a facilitar sua adaptação na máquina de testes. Em seguida, as amostras foram submetidas ao teste de microcisalhamento. Para isso, foi utilizado um laço de aço de comprimento 0.2 mm, o qual foi posicionado ao redor do tubo de resina cimentado, o mais próximo possível da interface de união, de modo que o espécime se encontrasse já posicionado na máquina universal de teste (Instron 3342, Illinois Tool Works, Norwood, EUA). O teste cisalhamento foi realizado a uma velocidade de 0.5 mm/min. A tensão (em MPa) necessária para a ruptura da interface de união foi obtida dividindo-se a força (em N) pela área de união (em mm²).

4.4 Análise Estatística

4.4.1 PARTE I: Grau de Conversão e Sorção e Solubilidade:

Os dados foram analisados com ANOVA três fatores: sistema fotoiniciador (em quatro níveis), mistura monomérica (em dois níveis) e aparelho fotoativador (em dois níveis), sendo estas as variáveis independentes. Três variáveis de resposta foram avaliadas: grau de conversão, solubilidade e sorção de água, sendo estas, as variáveis dependentes. As comparações múltiplas foram feitas com o teste de HSD de Tukey. Foi adotado um nível global de significância de 5%.

4.4.2 PARTE II: Resistência de União

Os dados foram analisados com ANOVA três fatores: sistema fotoiniciador (em quatro níveis), mistura monomérica (em dois níveis) e aparelho fotoativador (em dois níveis), sendo estas as variáveis independentes. A variável dependente avaliada foi a resistência de união ao microcisalhamento. As comparações múltiplas foram feitas com o teste de HSD de Tukey. Foi adotado um nível global de significância de 5%.

5 RESULTADOS

5 RESULTADOS

5.1 PARTE I: Grau de Conversão e Sorção e Solubilidade:

5.1.1 Grau de conversão

A análise do GC apresentou diferenças significativas entre as misturas de monômeros ($p < 0,001$) e os sistemas fotoiniciadores ($p < 0,001$). Não foram observadas diferenças significativas entre os aparelhos fotopolimerizadores ($p = 0,29$) e uma interação significativa entre as misturas de monômeros e os sistemas fotoiniciadores estava presente ($p < 0,001$). De acordo com a figura 1 e tabela 2, os adesivos contendo Bis-GMA / Bis-EMA combinados com CQ / DABE ou CQ / DABE / TASHSb apresentaram os maiores GC, com percentuais médios superiores a 70%. A associação de Bis-GMA / TEGDMA com sistemas de fotoiniciadores triplos, como DPIHF e TASHSb, proporcionou resultados intermediários com percentuais médios acima de 50%. Os adesivos contendo Bis-GMA / TEGDMA com CQ / DABE e Bis-GMA / Bis-EMA com CQ / DABE / DPIHF apresentaram GC menor que os grupos anteriores, com valores ligeiramente abaixo de 50%. Os adesivos livres de amina terciária (DABE) não polimerizaram e não puderam ser analisados posteriormente.

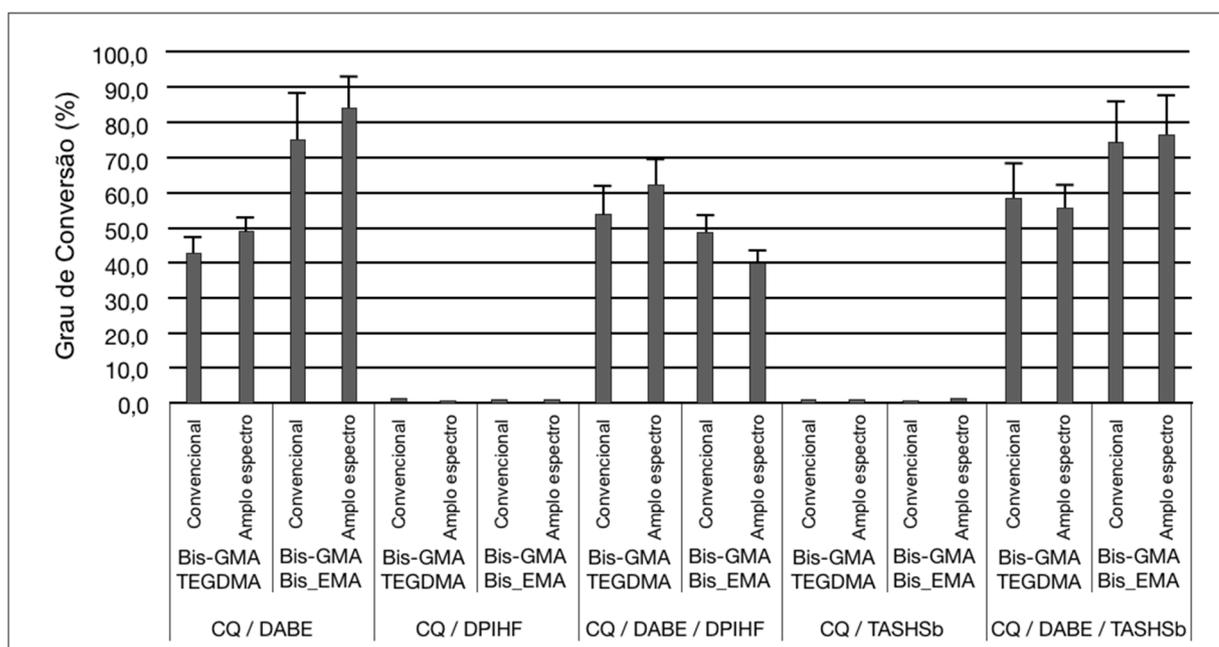


Figura 1. Gráfico das médias e desvios padrão Gráfico do GC em porcentagem (%) dos adesivos experimentais.

Tabela 2. Resultados com as médias e desvio padrão do GC dos adesivos experimentais.

Mistura monomérica	Sistema fotoiniciador	Aparelho fotoativador	GC (%)
Bis-GMA/TEG-DMA	CQ/DABE	Valo	49,44 (3,37) ^a
		Dabi Atlante	43,32 (4,26) ^a
	CQ/DPHIF	Valo	0,00 (0,00)
		Dabi Atlante	0,00 (0,00)
	CQ/DABE/DPHIF	Valo	62,24 (6,89) ^b
		Dabi Atlante	53,97 (8,08) ^b
	CQ/TASHFSb	Valo	0,00 (0,00)
		Dabi Atlante	0,00 (0,00)
	CQ/DABE/TASHFSb	Valo	56,39 (5,80) ^b
		Dabi Atlante	58,85 (9,81) ^b
Bis-GMA/Bis-EMA	CQ/DABE	Valo	84,60 (8,56) ^c
		Dabi Atlante	75,95 (12,61) ^c
	CQ/DPHIF	Valo	0,00 (0,00)
		Dabi Atlante	0,00 (0,00)
	CQ/DABE/DPHIF	Valo	40,41 (3,08) ^a
		Dabi Atlante	49,01 (4,36) ^a
	CQ/TASHFSb	Valo	0,00 (0,00)
		Dabi Alante	0,00 (0,00)
	CQ/DABE/TASHFSb	Valo	76,70(11,20) ^c
		Dabi Atlante	74,99 (11,27) ^c

Letras diferentes indicam diferença estatisticamente significativa entre os adesivos experimentais analisados por ANOVA de 3 fatores seguida pelo teste Tukey HSD, $n = 5$, $p < 0,05$. Os adesivos preparados sem DABE não polimerizaram adequadamente e não foram incluídos na análise.

5.1.2 Sorção de água

Para a sorção de água (SO), nenhuma diferença significativa foi encontrada para a mistura de monômeros ($p = 0,41$) e diferenças significativas foram observadas para o sistema fotoiniciador e aparelho LED ($p < 0,001$). Interações significativas foram observadas para as variáveis mistura de monômeros, sistema fotoiniciador e aparelho LED ($p < 0,05$). De acordo com a figura 2 e tabela 3, os adesivos de Bis-GMA / TEGDMA e CQ / DABE fotopolimerizados com aparelho LED de amplo espectro apresentaram os menores valores médios de SO, com valor médio abaixo de $60 \mu\text{g} / \text{mm}^3$. Já o adesivo contendo Bis-GMA / Bis-EMA com CQ /

DABE / DPIHF fotopolimerizados com aparelho LED convencional apresentou o maior SO, com valor médio acima de $70 \mu\text{g}/\text{mm}^3$. Todas as outras composições adesivas experimentais variaram entre aquelas com maior e menor SO.

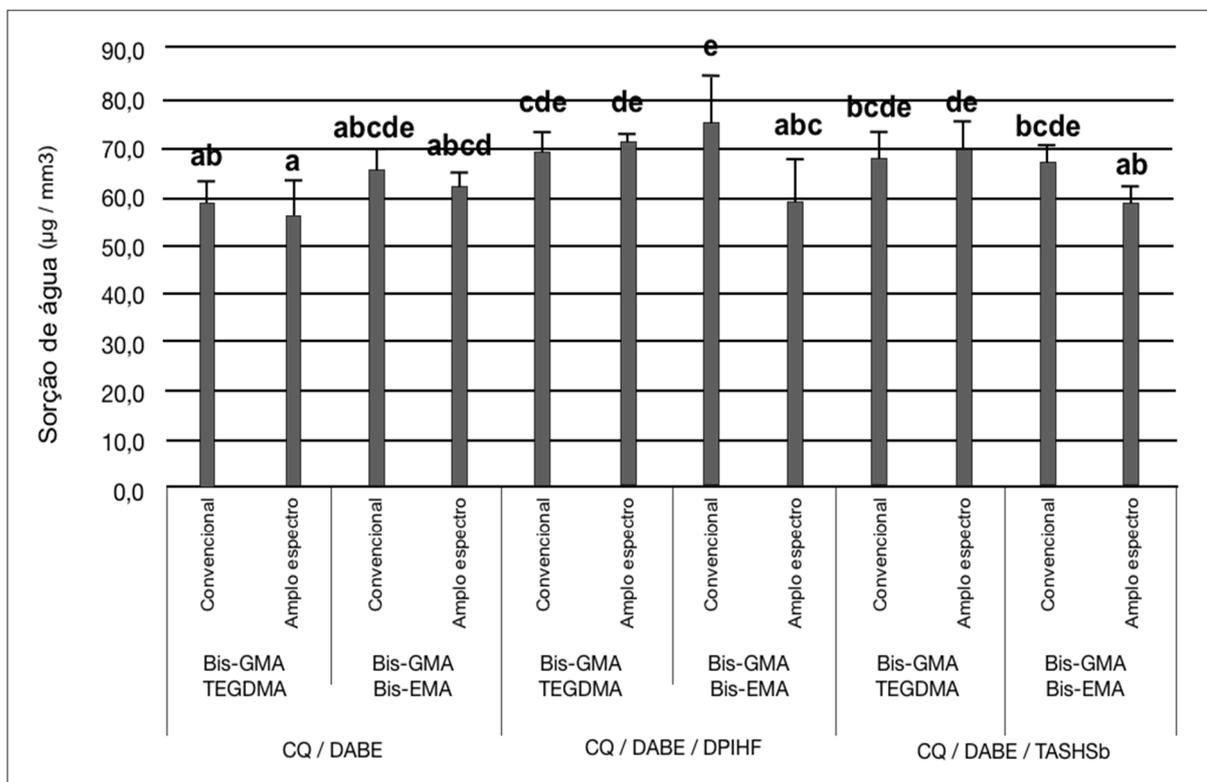


Figura 2. Gráfico da SO em $\mu\text{g} / \text{mm}^3$ dos adesivos experimentais.

Tabela 3. Resultados com as médias e desvio padrão da SO dos adesivos experimentais.

Mistura monomérica	Sistema fotoiniciador	Aparelho fotoativador	SO ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$)	
Bis-GMA/TEG-DMA	CQ/DABE	Valo	56,12 (6,47)	
		Dabi Atlante	58,74 (3,85) ^{ab}	
	CQ/DPHIF	Valo	-	
		Dabi Atlante	-	
	CQ/DABE/DPHIF	Valo	70,89 (1,54) ^{de}	
		Dabi Atlante	69,19 (3,46) ^{cde}	
	CQ/TASHFSb	Valo	-	
		Dabi Atlante	-	
	CQ/DABE/TASHFSb	Valo	70,00 (4,98) ^{de}	
		Dabi Atlante	67,95 (4,81) ^{bcde}	
	Bis-GMA/Bis-EMA	CQ/DABE	Valo	62,07 (2,56) ^{abcd}
			Dabi Atlante	65,46 (3,88) ^{abcd}
CQ/DPHIF		Valo	-	
		Dabi Atlante	-	
CQ/DABE/DPHIF		Valo	58,63 (8,46) ^{abc}	
		Dabi Atlante	75,22 (9,13) ^e	
CQ/TASHFSb		Valo	-	
		Dabi Alante	-	
CQ/DABE/TASHFSb		Valo	58,76 (2,71) ^{ab}	
		Dabi Atlante	66,85 (3,33) ^{bcde}	

Letras diferentes indicam diferença estatisticamente significativa entre os adesivos experimentais analisados por ANOVA de 3 fatores seguida pelo teste Tukey HSD, n = 6, p <0,05.

5.1.3 Solubilidade em água

A análise da solubilidade em água (SL) não mostrou diferença significativa para a mistura de monômeros (p = 0,95) e aparelho LED (p = 0,24), enquanto o sistema fotoiniciador foi significativamente diferente (p <0,001). Interações significativas foram observadas para as variáveis mistura de monômeros, sistema fotoiniciador e aparelho LED (p <0,001). Com base na figura 3 e tabela 4, os menores valores médios de SL foram encontrados para os adesivos de Bis GMA / TEGDMA com CQ / DABE / TASHFSb DABE fotopolimerizados com aparelho LED de amplo espectro, apresentando valores médios em torno de 30 $\mu\text{g} / \text{mm}^3$. Os adesivos contendo CQ / DABE associado ao Bis-GMA / TEGDMA DABE

fotopolimerizados com aparelho LED de amplo espectro e Bis-GMA / Bis-EMA fotopolimerizados com aparelho LED convencional apresentaram o maior SL, com valores médios de 60 $\mu\text{g} / \text{mm}^3$. Observa-se também que todas as composições adesivas contendo o sistema fotoiniciador triplo com TASHFSb apresentaram SL inferior ao CQ / DABE convencional. Os adesivos contendo o sistema de fotoiniciador triplo com DPIHF apresentaram valores médios menores em comparação com CQ / DABE e valores médios maiores quando comparados com CQ / DABE / TASHFSb; no entanto, nem todos os grupos diferem significativamente dos grupos com outros sistemas fotoiniciadores.

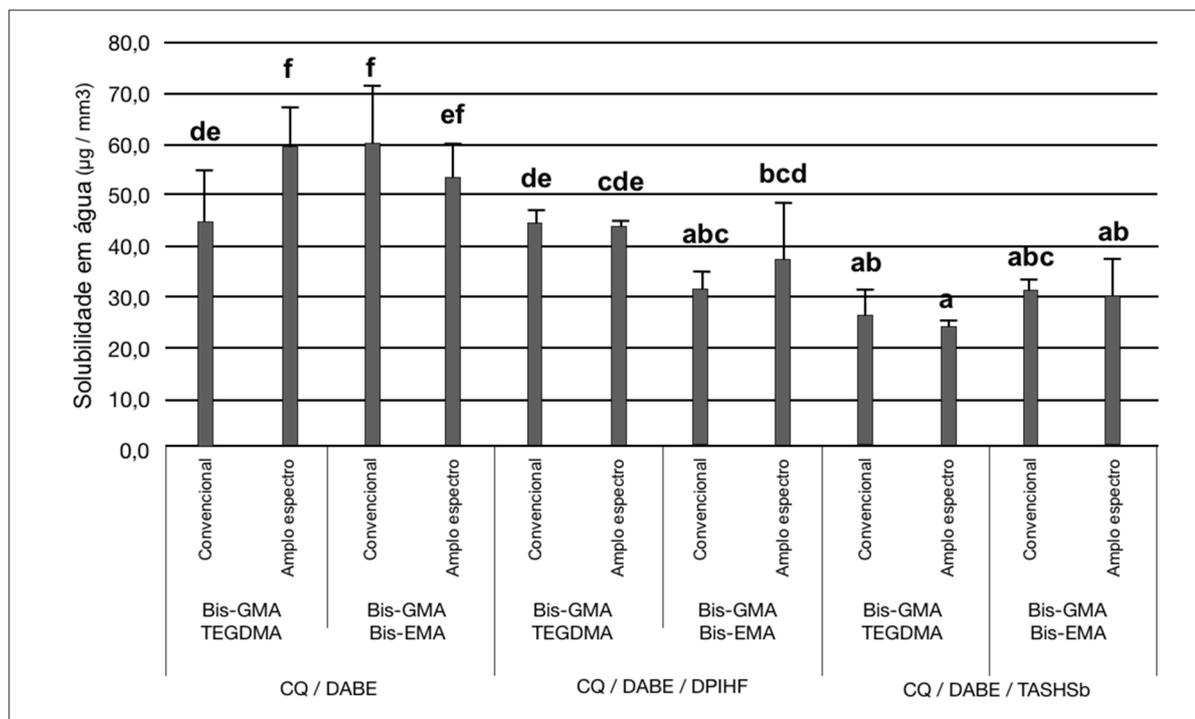


Figura 3. Gráfico da SL em água em $\mu\text{g} / \text{mm}^3$ dos adesivos experimentais.

Tabela 4. Resultados com as médias e desvio padrão da SL em água dos adesivos experimentais.

Mistura monomérica	Sistema fotoiniciador	Aparelho fotoativador	SL ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$)	
Bis-GMA/TEG-DMA	CQ/DABE	Valo	59,86 (7,31) ^f	
		Dabi Atlante	44,66 (9,76) ^{de}	
	CQ/DPHIF	Valo	-	
		Dabi Atlante	-	
	CQ/DABE/DPHIF	Valo	43,78 (1,26) ^{cde}	
		Dabi Atlante	44,72 (2,22) ^{de}	
	CQ/TASHFSb	Valo	-	
		Dabi Atlante	-	
	CQ/DABE/TASHFSb	Valo	24,22 (0,76)	
		Dabi Atlante	26,23 (5,10) ^{ab}	
	Bis-GMA/Bis-EMA	CQ/DABE	Valo	53,44 (6,42) ^{ef}
			Dabi Atlante	60,10 (11,11) ^f
CQ/DPHIF		Valo	-	
		Dabi Atlante	-	
CQ/DABE/DPHIF		Valo	37,77 (10,41) ^{bcd}	
		Dabi Atlante	31,37 (3,08) ^{abc}	
CQ/TASHFSb		Valo	-	
		Dabi Alante	-	
CQ/DABE/TASHFSb		Valo	30,14 (7,13) ^{ab}	
		Dabi Atlante	31,24 (1,67) ^{abc}	

Letras diferentes indicam diferença estatisticamente significativa entre os adesivos experimentais analisados por ANOVA de 3 fatores seguida pelo teste Tukey HSD, n = 6, p <0,05.

5.2 PARTE II: Resistência de União

5.2.1 Avaliação da resistência de união

Para o microcisalhamento, foi observado uma diferença significativa entre os sistemas fotoiniciadores (p <0,05) e uma interação entre as variáveis sistema fotoiniciador e mistura de monômeros (p <0,001). Não foram encontradas diferenças entre LCU (p = 0,516) ou misturas de monômeros (p = 0,434) testadas. A figura 4 e tabela 5 mostram que o adesivo composto por BIS-GMA / TEGDMA e CQ / DABE apresentou os maiores valores médios de resistência de união, apresentando

valores em torno de 50 MPa. Da mesma forma, os adesivos compostos por BIS-GMA / BIS-EMA e CQ / DABE, assim como BIS GMA / TEGDMA e CQ / DABE / DPHIF apresentaram os menores valores de resistência de união, com a maioria dos valores médios próximos a 30 MPa. Todos os outros adesivos experimentais apresentaram valores médios de resistência de união intermediários, ligeiramente acima de 40 MPa, e não diferiram significativamente entre si ou entre os grupos experimentais com maior e menor valor de resistência de união.

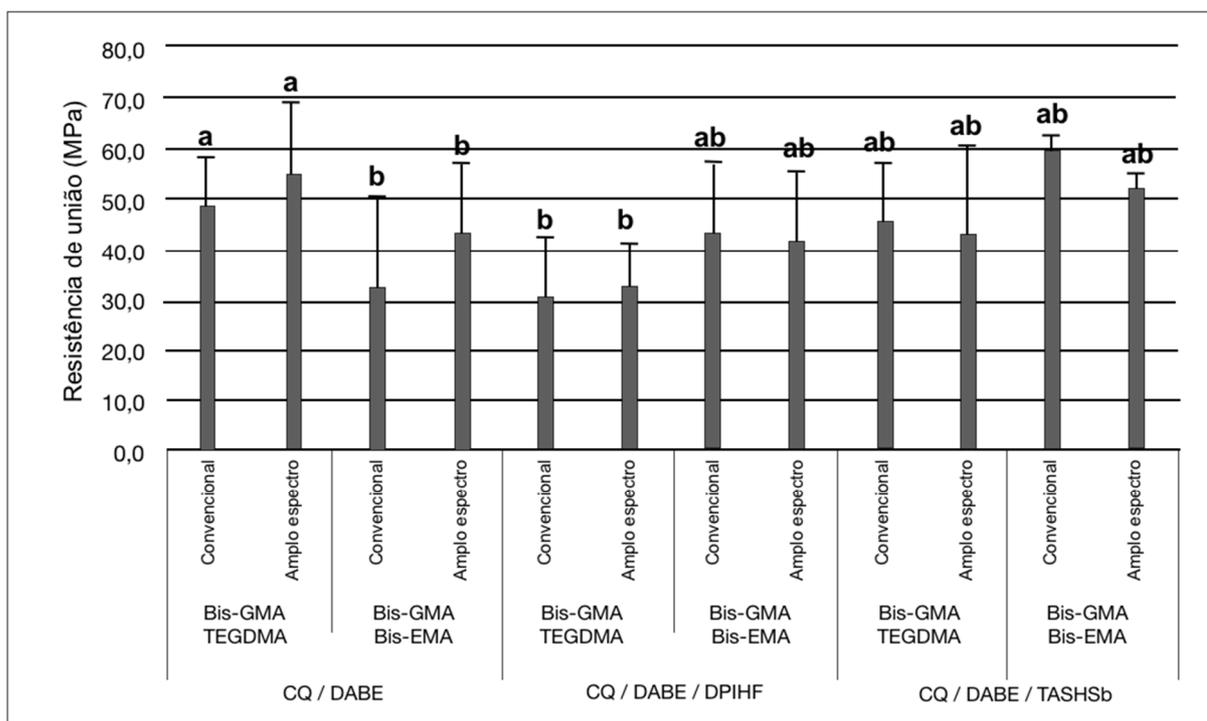


Figura 4. Gráfico da resistência de união (em MPa) de amostras de zircônia submetidas ao ensaio de resistência ao microcislamento.

Tabela 5. Resultados com as médias e desvio padrão da resistência de união em água dos adesivos experimentais.

Mistura monomérica	Sistema fotoiniciador	Aparelho fotoativador	Resistência de união (Mpa)	
Bis-GMA/TEG-DMA	CQ/DABE	Valo	55,06 (13,80)	
		Dabi Atlante	49,05 (9,02) ^a	
	CQ/DPHIF	Valo	-	
		Dabi Atlante	-	
	CQ/DABE/DPHIF	Valo	32,87 (7,85) ^b	
		Dabi Atlante	30,35 (12,14) ^b	
	CQ/TASHFSb	Valo	-	
		Dabi Atlante	-	
	CQ/DABE/TASHFSb	Valo	43,13 (17,45) ^{ab}	
		Dabi Atlante	45,72 (10,86) ^{ab}	
	Bis-GMA/Bis-EMA	CQ/DABE	Valo	41,05 (15,59) ^b
			Dabi Atlante	32,59 (18,07) ^b
CQ/DPHIF		Valo	-	
		Dabi Atlante	-	
CQ/DABE/DPHIF		Valo	41,80 (13,45) ^{ab}	
		Dabi Atlante	43,25 (14,30) ^{ab}	
CQ/TASHFSb		Valo	-	
		Dabi Alante	-	
CQ/DABE/TASHFSb		Valo	41,23 (11,87) ^{ab}	
		Dabi Atlante	43,98 (16,17) ^{ab}	

Letras diferentes indicam diferença estatisticamente significativa entre os adesivos experimentais analisados por ANOVA de 3 fatores seguida pelo teste de Tukey, n = 10, p <0,05.

6 DISCUSSÃO

6 DISCUSSÃO

O objetivo do presente estudo foi avaliar o comportamento físico-químico de várias composições adesivas experimentais fotopolimerizadas com aparelhos LED de diferentes espectros de luz para cimentação de zircônia Y-TZP. As composições adesivas apresentaram misturas de monômeros Bis GMA / TEGDMA ou Bis-GMA / Bis-EMA associadas a CQ / DABE convencionais ou sais diodônio DPIHF ou TASHSb, presentes em sistemas fotoiniciadores duplos ou triplos. Foi hipotetizado que cada variável (mistura de monômeros, sistema fotoiniciador e aparelho LED) ou uma combinação específica delas apresentaria um comportamento físico-químico ótimo na adesão à zircônia. A hipótese foi aceita e as variáveis dependentes foram avaliadas de forma independente.

Na tentativa de melhorar o GC, monômeros de baixa viscosidade e baixo peso molecular, como Bis-EMA e TEGDMA, foram associados ao Bis-GMA. Por apresentar alto peso molecular e grupos hidroxila em sua estrutura química, é mais viscoso e tem sua reação de polimerização comprometida quando usado sozinho (Ogliari *et al.*, 2007 62; Pfeifer, Silva, *et al.*, 2009 27). Como resultado, o presente estudo demonstrou que a adição de Bis-EMA junto com os sistemas fotoiniciadores CQ / DABE convencionais e triplo CQ / DABE / TASHSb apresentaram os maiores GC em comparação com a adição de TEGDMA à mistura de monômeros. Tais achados podem ser reforçados pelo estudo de Pfeifer *et al.*, 2009 e Gajewski *et al.*, 2012 (Pfeifer, Silva, *et al.*, 2009; Gajewski *et al.*, 2012), que avaliou GC para misturas de monômeros contendo Bis-EMA. O Bis-EMA pode ser considerado uma estrutura análoga ao Bis-GMA devido à presença de grupos éter e anéis aromáticos, diferindo pela ausência de grupos hidroxila que reduzem as forças intermoleculares e o tornam menos viscoso (Lemon *et al.*, 2007). As ligações éter presentes na cadeia Bis-EMA a tornam mais flexível (Pfeifer, Silva, *et al.*, 2009 27), favorecendo a conversão em comparação com o TEGDMA, embora este último seja descrito como um monômero mais viscoso (Miletic e Santini, 2012). No entanto, esse efeito não foi observado em adesivos que apresentavam DPIHF nos sistemas de fotoiniciadores triplo testados, levando a uma diminuição geral no GC para ambas as misturas monoméricas. Embora esse comportamento seja diferente de estudos anteriores

(Dressano *et al.*, 2016; Kim *et al.*, 2016), as concentrações de todos os componentes fotoiniciadores foram consideravelmente maiores em investigações anteriores.

Os resultados dos GC também demonstraram que a presença de uma amina terciária nos sistemas fotoiniciadores é imprescindível para que ocorra a reação de polimerização, visto que a ausência desse componente prejudica a conversão dos monômeros. A CQ é uma molécula fotossensibilizadora de dicetona tipo II que requer um co-iniciador, como uma amina terciária, formando um complexo exciplex para produzir radicais livres que iniciarão a reação de polimerização (Ikemura e Endo, 2010; Anusavise, 2013). Assim, a adição de DPIHF seria melhor recomendada como complementar aos sistemas fotoiniciadores CQ / amina, que parecem apresentar um resultado superior conforme descrito em estudos anteriores (Yoshida e Uno, 2004; Dressano *et al.*, 2016; Kim *et al.*, 2016). Embora os fotoiniciadores triplos não tenham produzido GC maiores como esperado, os autores especulam que tal achado pode estar relacionado a um efeito pós-cura que esses componentes fotoiniciadores apresentam, o que não foi abordado na presente metodologia. DPHIF, por exemplo, atua regenerando CQ aceitando elétrons dos radicais ânion cetona, decompondo-se irreversivelmente em radicais reativos fenil, que também inicia a polimerização (Kim *et al.*, 2016).

Estudos anteriores apontam que TEGDMA tende a apresentar um comportamento mais hidrofílico na presença de Bis-GMA do que Bis-EMA (Ogliari *et al.*, 2007); no entanto, o presente estudo demonstrou que essa hidrofilicidade depende fortemente da combinação do sistema fotoiniciador e fotopolimerizador LED, o que é visto nos resultados de SO e SL. Embora os valores de SO não tenham variado amplamente, a formulação contendo Bis-GMA / TEGDMA combinado com CQ / DABE e LED de amplo espectro apresentou SO significativamente menor do que Bis-GMA / Bis-EMA combinado com CQ / DABE / DPIHF e LED convencional. Além disso, também pode ser observada uma tendência da maioria dos adesivos fotopolimerizados com o LED de amplo espectro apresentarem valores médios de SO mais baixos. Isso pode estar relacionado ao espectro mais amplo e à irradiância do aparelho, que é capaz de aumentar a temperatura do adesivo e possivelmente eliminar solventes e outros componentes hidrofílicos que podem estar presos na matriz da resina. Além disso, as formulações

adesivas de Bis-GMA / TEGDMA com CQ / DABE fotopolimerizadas com ambos aparelhos LED e Bis-GMA / Bis-EMA com sistemas fotoiniciadores triplos (DPIHF e TASHSb) fotopolimerizados com o LED de amplo espectro apresentaram os menores valores médios de SO, sendo abaixo de 60 $\mu\text{g} / \text{mm}^3$. Portanto, o uso de aparelhos LED de amplo espectro é recomendado para reduzir a sorção de água.

Em relação à solubilidade, o presente estudo demonstrou que sistemas com fotoiniciadores triplos tendem a apresentar menor nível de SL, embora o DPIHF seja considerado uma molécula hidrofílica devido ao seu sal de iodônio (Wang *et al.*, 2006). Nesse sentido, todos os grupos que apresentaram TASHSb no sistema fotoiniciador diferiram significativamente de todos os grupos contendo CQ / DABE, enquanto aqueles com DPIHF apresentaram resultados intermediários. Com base em tais descobertas, os autores sugerem que o TASHSb forma uma estrutura polimérica mais homogênea com maior densidade de cross-link, que por sua vez impede a eluição por meio de uma difusão reduzida de solventes na matriz polimérica (Peutzfeldt e Asmussen, 2000). Em relação ao DPIHF, o SL foi significativamente menor para algumas composições adesivas e o tipo de polimerização, conforme demonstrado em um estudo anterior (Loguercio *et al.*, 2013 83). Quanto à mistura de monômeros e aparelhos LED, a composição dos monômeros não pareceu afetar SL, sendo o sistema fotoiniciador o fator determinante para tal aspecto. A razão para tal comportamento pode ser explicada pelos efeitos da polimerização pós-irradiação (Pilo e Cardash, 1992), atribuídos à natureza dos sais ônio que favorecem a formação de radicais livres devido à regeneração da canforquinona e decomposição em radicais de fenil reativo (Dressano *et al.*, 2016 40). Embora os sistemas fotoiniciadores triplos tenham mostrado menor SL, os aparelhos LED não influenciaram essa propriedade dos adesivos experimentais. A explicação para esse resultado pode estar relacionada ao espectro de ambos os aparelhos LED, uma vez que os LEDs convencionais também irradiam em menor espectro, embora em menor intensidade. Portanto, é esperado que adesivos contendo TASHSb em sistemas de fotoiniciadores triplos apresentem maior resistência à infiltração de água na interface adesiva a longo prazo, independentemente do aparelho LED utilizado.

A composição do adesivo também influenciou na resistência de união final à zircônia, corroborando a hipótese do presente estudo. Este resultado está de acordo

com investigações anteriores, que testaram sistemas fotoiniciadores para resinas compostas (Furuse, Mondelli, *et al.*, 2011; Meereis *et al.*, 2016). Apesar da maior solubilidade em água relatada para o monômero TEGDMA em estudos anteriores (Gajewski *et al.*, 2012 28) e demonstrado no presente experimento, a associação desse monômero ao sistema fotoiniciador CQ / DABE forneceu maior força de união, mesmo após envelhecimento artificial. No entanto, tal composição adesiva não diferiu significativamente das composições Bis-GMA / Bis-EMA associadas a sistemas de fotoiniciadores triplos contendo DPIHF e TASHSb, que aparecem como uma escolha interessante para avaliações adicionais de longo prazo considerando sua menor solubilidade em água, demonstrada no presente estudo e reforçado por estudos anteriores (Pfeifer, Silva, *et al.*, 2009; Gajewski *et al.*, 2012). Além disso, o resultado superior do adesivo com mistura monomérica Bis-GMA / TEGDMA e sistema fotoiniciador CQ / DABE está de acordo com um estudo anterior sobre o comportamento mecânico desta composição (Pfeifer, Silva, *et al.*, 2009). Como resultado, pode-se concluir que as misturas monoméricas com Bis-GMA / TEGDMA apresentaram um comportamento satisfatório ao invés de Bis-GMA / Bis-EMA quando associado ao sistema fotoiniciador CQ / DABE, enquanto os sistemas fotoiniciadores triplo foram capazes de aumentar a resistência de união da mistura monomérica posterior. O comportamento superior da mistura monomérica com TEGDMA em relação ao Bis-EMA associado ao sistema fotoiniciador duplo pode ser atribuído à menor viscosidade do primeiro (Gajewski *et al.*, 2012 28); no entanto, tal vantagem pode ter sido compensada pela associação de sais de diodônio em sistemas fotoiniciadores triplos em adesivos contendo Bis-EMA. Embora diferenças entre os adesivos tenham sido verificadas nos presentes resultados, todos os valores médios de resistência ao microcisalhamento foram considerados maiores do que os relatados em estudos anteriores (Adebayo *et al.*, 2008; Phaneuf *et al.*, 2019), o que provavelmente pode ser explicado pelo protocolo de jateamento com Rocatec Plus antes da cimentação.

O jateamento da superfície é uma tentativa de aumentar a rugosidade da superfície e, conseqüentemente, aumentar a superfície de contato da zircônia com o sistema adesivo. Nesse sentido, a asperização das superfícies com óxido de alumínio revestido por sílica modificada (sistema Rocatec Plus) vem sendo bastante estudada com o intuito de melhorar a união (Abi-Rached *et al.*, 2015; Bomicke *et al.*,

2016; Galvao Ribeiro *et al.*, 2018), tanto por aumentar a superfície de contato como para conferir a presença de uma matriz orgânica incrustada sobre a superfície da zircônia Y-TZP. O Rocatec Plus consiste em partículas de óxido de alumínio revestidas por sílica triboquímica e pode ser combinado ao tratamento com partículas de sílica convencionais na sequência de condicionamento da superfície da zircônia (Bomicke *et al.*, 2016). Tem-se observado um significativo aumento da rugosidade de superfície da zircônia com o aumento do tamanho das partículas de Rocatec utilizadas, porém a melhoria na adesão de amostras envelhecidas havia sido demonstrada até então (Abi-Rached *et al.*, 2015). Desse modo, pode-se dizer que o presente protocolo de uso do Rocatec Plus apresentou resultados satisfatórios no condicionamento de superfícies de zircônia Y-TZP.

Em relação ao aparelho LED testado, nenhuma influência na resistência da união foi demonstrada na presente investigação. Com base em tais achados, pode-se inferir que parâmetros como irradiância e tempo de exposição são mais relevantes do que os picos de espectro apresentados pelas luzes de polimerização. Tais achados estão de acordo com investigações anteriores (Oliveira *et al.*, 2016; Lancellotti *et al.*, 2018), que atribuem a eficácia na polimerização à ativação da canforquinona. Além disso, é digno de nota que outros estudos encontraram resultados promissores ao testar LED de amplo espectro com sistemas de fotoiniciadores triplos (De Oliveira *et al.*, 2015; Cardoso *et al.*, 2017) e isso pode ser devido à falta de padronização de tais dispositivos de polimerização (Harlow *et al.*, 2016). Assim, uma análise posterior incluindo diferentes aparelhos LED e tempos variados podem fornecer uma melhor compreensão de seu impacto na resistência da união e até mesmo gerar resultados superiores para sistemas fotoiniciadores triplos com base em DPIHF e TASHSb.

A presente investigação evidencia o efeito da matriz orgânica na composição do adesivo e tipo de aparelho LED usado no comportamento físico-químico e mecânico de formulações de adesivos experimentais. As concentrações dos sistemas fotoiniciadores foram mantidas o mais baixo possível na tentativa de evitar alterações de cor (Schneider *et al.*, 2009 84), diferindo de estudos anteriores que adotaram concentrações de 1,0% em peso ou mais de cada componente fotoiniciador (Loguercio *et al.*, 2013 83). Dentre as limitações deste estudo *in vitro*, podem ser apontadas as dificuldades em reproduzir a condição da cavidade oral,

bem como o comportamento da cerâmica moldada para se ajustar a uma preparação dentária, como em uma condição clínica. Este protocolo de pesquisa foi baseado em estudos anteriores que avaliaram as propriedades mecânicas da cimentação em cerâmicas (Baldissara *et al.*, 2013 26; Galvao Ribeiro *et al.*, 2018 41). No entanto, os autores sugerem investigações futuras com um maior número de ciclos de envelhecimento e uma maior variedade de aparelhos LED testados com diferentes tempos de exposição, na tentativa de estimular os fotoiniciadores DPIHF e TASHSb, trabalhando em picos de menor comprimento de onda (Kropp, J, 1974; Yañci *et al.*, 1993)

Observou-se que adesivos contendo CQ e DHPIF e CQ e TASHFSb não polimerizaram adequadamente durante os experimentos. Estes resultados estão de acordo com os apresentados recentemente por Abedin *et al.* (2016)., (Abedin *et al.*, 2016). Segundo Cook e Chen (2011) (Cook, 2011), para o sistema CQ/DHPIF, após promoção da canforquinona para o estado excitado, a mesma reage com o monômero para gerar radicais cetona e alquilo (Cook, 2011). Segundo Abedin *et al.* (2016) (Abedin *et al.*, 2016), os radicais cetônicos são oxidados pelo sal de iodônio para regenerar a canforquinona e os radicais fenil, sendo que o último está ativo na iniciação. A reação entre a canforquinona excitada e o monômero é lenta e reversível, o que poderia explicar o menor grau de conversão quando comparado aos sistemas fotoiniciadores contendo uma amina terciária como co-iniciador (Abedin *et al.*, 2016).

No presente trabalho não se realizou a evaporação de solventes previamente à fotoativação. É importante salientar que os resultados poderiam ser diferentes caso a evaporação com jatos de ar tivesse sido executada. Os adesivos contemporâneos são hidrofílicos para favorecer sua interação com a dentina intrinsecamente úmida. Os monômeros hidrofílicos são geralmente dissolvidos em água e/ou solventes orgânicos, tais como acetona e etanol. Se for utilizado um sistema adesivo convencional, estes solventes têm a função de interagir com a água presente na rede de colágeno exposta após o condicionamento ácido para permitir a infiltração dos monômeros resinosos (Kanca, 1992). No caso de sistemas adesivos autocondicionantes, a água para a reação autocondicionante (Tay e Pashley, 2001). Embora os solventes sejam importantes para procedimentos união apropriados, parte deles pode permanecer preso em a camada híbrida e danificar a ligação à

estrutura dental (Tay *et al.*, 2002). Enquanto a evaporação de solventes/água durante o protocolo de adesivo pode influenciar significativamente a força de ligação da interface adesiva (Furuse *et al.*, 2008), pode-se hipotetizar que o grau de conversão (DC) do adesivo pode ser influenciado pela quantidade de água presente na superfície dentinária e no protocolo de evaporação de solventes.

Algumas limitações foram encontradas ao longo deste estudo, como o manuseio de alguns dos espécimes confeccionados para as análises de sorção de água e solubilidade apresentou um pequeno desafio, uma vez que mesmo após a fotoativação os espécimes possuíam consistência gelatinosa e eram frágeis ao tato. Dificuldades em relação ao envelhecimento na máquina de ciclagem térmica, a qual não chegava na temperatura desejada de 5°C e apresentava vazamentos. Para tanto, foi necessário solicitar assistência técnica trocando o gás do compressor da cuba de resfriamento e as mangueiras de circulação de água. Além disso, durante o envelhecimento foi necessário encontrar uma forma de estabilizar as amostras na máquina de ciclagem para que estas não sofressem impacto mecânico. Dessa forma, as amostras foram estabilizadas com gaze umedecida em um cassete de histologia preso ao braço móvel da máquina de ciclagem térmica, permitindo sua imersão nas cubas fria e quente sem impacto.

Diante os desafios encontrados durante o estudo realizado futuras investigações poderiam ser sugeridas como por exemplo, avaliar a influência da evaporação do solvente na polimerização, sorção e solubilidade em água dos adesivos experimentais, uma vez que neste estudo não foi realizada. Assim como, avaliação da influência da umidade referente ao meio úmido da dentina no efeito da polimerização dos adesivos experimentais.

7 CONCLUSÃO

7 CONCLUSÃO

Dentro das limitações de um estudo in vitro, pode-se concluir que as composições adesivas contendo mistura monomérica Bis-GMA / TEGDMA com sistema fotoiniciador CQ / DABE produziram a melhor força de união à cerâmica Y-TZP e a adição de sistemas fotoiniciadores triplo ao Bis-GMA / Bis-EMA forneceu resultados mecânicos semelhantes; no entanto, com resistência aprimorada à solubilidade em água e GC. Os aparelhos LED não tiveram influência na força de união dos adesivos experimentais à zircônia.

Relevância clínica

O uso de adesivos dentinários com Bis-GMA / Bis-EMA e sistema fotoiniciador triplo são os mais recomendados para adesão a cerâmicas de zircônia devido ao seu satisfatório comportamento mecânico e maior estabilidade química, garantindo adesão adequada em longo prazo.

AGRADECIMENTOS

À FGM Dental Products (Joinville, SC, Brasil) e ao Dr. Reginaldo Mendonça da Costa pela preparação dos adesivos experimentais utilizados neste estudo. Este estudo foi parcialmente financiado pela Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (processos 2016 / 12478-0, 2017 / 12900-7 e 2019 / 16816-6) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior sob o código financeiro 001.

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

ABEDIN, F.; YE, Q.; SONG, L.; GE, X.; CAMARDA, K.; SPENCER, P. Effect of Partition of Photo-initiator Components and Addition of Iodonium Salt on the Photopolymerization of Phase-Separated Dental Adhesive. **JOM (1989)**, v. 68, n. 4, p. 1090-1099, Apr 2016. ISSN 1047-4838 (Print)

1047-4838 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/27158215> >.

ABI-RACHED, F. O.; MARTINS, S. B.; ALMEIDA-JUNIOR, A. A.; ADABO, G. L.; GOES, M. S.; FONSECA, R. G. Air abrasion before and/or after zirconia sintering: surface characterization, flexural strength, and resin cement bond strength. **Oper Dent**, v. 40, n. 2, p. E66-75, Mar-Apr 2015. ISSN 1559-2863 (Electronic)

0361-7734 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25535785> >.

ADEBAYO, O. A.; BURROW, M. F.; TYAS, M. J. Dentine bonding after CPP-ACP paste treatment with and without conditioning. **J Dent**, v. 36, n. 12, p. 1013-24, Dec 2008. ISSN 0300-5712 (Print)

0300-5712 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18922613> >.

ANDRADE, K. M.; PALIALOL, A. R.; LANCELLOTTI, A. C.; AGUIAR, F. H.; WATTS, D. C.; GONCALVES, L. S.; LIMA, A. F. et al. Effect of diphenyliodonium hexafluorophosphate on resin cements containing different concentrations of ethyl 4-(dimethylamino)benzoate and 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate as co-initiators. **Dent Mater**, v. 32, n. 6, p. 749-55, Jun 2016. ISSN 1879-0097 (Electronic)

0109-5641 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/27056595> >.

ANDREATTA, L. M.; FURUSE, A. Y.; PRAKKI, A.; BOMBONATTI, J. F.; MONDELLI, R. F. Pulp Chamber Heating: An In Vitro Study Evaluating Different Light Sources and Resin Composite Layers. **Braz Dent J**, v. 27, n. 6, p. 675-680, Oct-Dec 2016. ISSN 1806-4760 (Electronic)

0103-6440 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/27982178> >.

ANUSAVISE, K. S., C.; RAWLS, R.H. **Phillips materiais dentários**. 2013. 592.

ARGOLO, S.; MATHIAS, P.; AGUIAR, T.; LIMA, A.; SANTOS, S.; FOXTON, R.; CAVALCANTI, A. Effect of agitation and storage temperature on water sorption and solubility of adhesive systems. **Dent Mater J**, v. 34, n. 1, p. 1-6, 2015. ISSN 1881-1361 (Electronic)

0287-4547 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24998169> >.

ARRAIS, C. A.; GIANNINI, M.; RUEGGEBERG, F. A. Effect of sodium sulfinate salts on the polymerization characteristics of dual-cured resin cement systems exposed to attenuated light-activation. **J Dent**, v. 37, n. 3, p. 219-27, Mar 2009. ISSN 0300-5712 (Print)

0300-5712 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19131152> >.

BAKOPOULOU, A.; PAPADOPOULOS, T.; GAREFIS, P. Molecular toxicology of substances released from resin-based dental restorative materials. **Int J Mol Sci**, v. 10, n. 9, p. 3861-99, Sep 4 2009. ISSN 1422-0067 (Electronic)

1422-0067 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19865523> >.

BALDISSARA, P.; QUERZE, M.; MONACO, C.; SCOTTI, R.; FONSECA, R. G. Efficacy of surface treatments on the bond strength of resin cements to two brands of zirconia ceramic. **J Adhes Dent**, v. 15, n. 3, p. 259-67, Jun 2013. ISSN 1461-5185 (Print)

1461-5185 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23653899> >.

BARSZCZEWSKA-RYBAREK, I. M. A Guide through the Dental Dimethacrylate Polymer Network Structural Characterization and Interpretation of Physico-Mechanical Properties. **Materials (Basel)**, v. 12, n. 24, Dec 5 2019. ISSN 1996-1944 (Print)

1996-1944 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/31817410> >.

BEYAZIT S, A. B., OSKEN I, OZTURK T, YAGCI Y. Long wavelength photoinitiated free radical polymerization using conjugated thiophene derivatives in the presence of onium salts. **Polymer Chemistry**, v. 2, n. 5, p. 1185-9, 01 Mar 2011 2011.

BOMICKE, W.; SCHURZ, A.; KRISAM, J.; RAMMELSBERG, P.; RUES, S. Durability of Resin-Zirconia Bonds Produced Using Methods Available in Dental Practice. **J Adhes Dent**, v. 18, n. 1, p. 17-27, 2016. ISSN 1461-5185 (Print)

1461-5185 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26814317> >.

CARDOSO, K. A.; ZARPELLON, D. C.; MADRUGA, C. F.; RODRIGUES, J. A.; ARRAIS, C. A. Effects of radiant exposure values using second and third generation light curing units on the degree of conversion of a lucirin-based resin composite. **J Appl Oral Sci**, v. 25, n. 2, p. 140-146, Mar-Apr 2017. ISSN 1678-7765 (Electronic)

1678-7757 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28403354> >.

CAVALCANTI, A. N.; FOXTON, R. M.; WATSON, T. F.; OLIVEIRA, M. T.; GIANNINI, M.; MARCHI, G. M. Y-TZP ceramics: key concepts for clinical application. **Oper Dent**, v. 34, n. 3, p. 344-51, May-Jun 2009. ISSN 0361-7734 (Print)

0361-7734 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19544825> >.

COOK, W. D. C., F. Enhanced photopolymerization of dimethacrylates with ketones, amines, and iodonium salts: The CQ system. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 49, n. 23, p. 5030-41, 2011.

CRIVELLO, J. V. L., J.H.W. Diaryliodonium Salts - New Class of Photo-Initiators for Cationic Polymerization. **Macromolecules**, v. 10, n. 6, p. 1307-15, 23 May 1977.

DE MUNCK, J.; MINE, A.; POITEVIN, A.; VAN ENDE, A.; CARDOSO, M. V.; VAN LANDUYT, K. L.; PEUMANS, M. et al. Meta-analytical review of parameters involved in dentin bonding. **J Dent Res**, v. 91, n. 4, p. 351-7, Apr 2012. ISSN 1544-0591 (Electronic)

0022-0345 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22173327> >.

DE OLIVEIRA, D. C.; ROCHA, M. G.; GATTI, A.; CORRER, A. B.; FERRACANE, J. L.; SINHORET, M. A. Effect of different photoinitiators and reducing agents on cure efficiency and color stability of resin-based composites using different LED wavelengths. **J Dent**, v. 43, n. 12, p. 1565-72, Dec 2015. ISSN 1879-176X (Electronic)

0300-5712 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26343422> >.

DEMIR, N.; SUBASI, M. G.; OZTURK, A. N. Surface roughness and morphologic changes of zirconia following different surface treatments. **Photomed Laser Surg**, v. 30, n. 6, p. 339-45, Jun 2012. ISSN 1557-8550 (Electronic)

1549-5418 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22554050> >.

DERAND, T.; MOLIN, M.; KVAM, K. Bond strength of composite luting cement to zirconia ceramic surfaces. **Dent Mater**, v. 21, n. 12, p. 1158-62, Dec 2005. ISSN 0109-5641 (Print)

0109-5641 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16005508> >.

DRESSANO, D.; PALIALOL, A. R.; XAVIER, T. A.; BRAGA, R. R.; OXMAN, J. D.; WATTS, D. C.; MARCHI, G. M. et al. Effect of diphenyliodonium hexafluorophosphate on the physical and chemical properties of ethanolic solvated resins containing camphorquinone and 1-phenyl-1,2-propanedione sensitizers as initiators. **Dent Mater**, v. 32, n. 6, p. 756-64, Jun 2016. ISSN 1879-0097 (Electronic)

0109-5641 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/27048975> >.

FLOYD, C. J.; DICKENS, S. H. Network structure of Bis-GMA- and UDMA-based resin systems. **Dent Mater**, v. 22, n. 12, p. 1143-9, Dec 2006. ISSN 0109-5641 (Print)

0109-5641 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16376422> >.

FONSECA, A. S.; LABRUNA MOREIRA, A. D.; DE ALBUQUERQUE, P. P.; DE MENEZES, L. R.; PFEIFER, C. S.; SCHNEIDER, L. F. Effect of monomer type on the CC degree of conversion, water sorption and solubility, and color stability of model dental composites. **Dent Mater**, v. 33, n. 4, p. 394-401, Apr 2017. ISSN 1879-0097 (Electronic)

0109-5641 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28245929> >.

FURUSE, A. Y.; CUNHA, L. F.; MORESCA, R.; PAGANELI, G.; MONDELLI, R. F.; MONDELLI, J. Enamel wetness effects on bond strength using different adhesive systems. **Oper Dent**, v. 36, n. 3, p. 274-80, May-Jun 2011. ISSN 0361-7734 (Print)

0361-7734 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21834710> >.

FURUSE, A. Y.; MONDELLI, J.; WATTS, D. C. Network structures of Bis-GMA/TEGDMA resins differ in DC, shrinkage-strain, hardness and optical properties as a function of reducing agent. **Dent Mater**, v. 27, n. 5, p. 497-506, May 2011. ISSN 1879-0097 (Electronic)

0109-5641 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21388670> >.

FURUSE, A. Y.; PEUTZFELDT, A.; ASMUSSEN, E. Effect of evaporation of solvents from one-step, self-etching adhesives. **J Adhes Dent**, v. 10, n. 1, p. 35-9, Feb 2008. ISSN 1461-5185 (Print)

1461-5185 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18389734> >.

GAJEWSKI, V. E.; PFEIFER, C. S.; FROES-SALGADO, N. R.; BOARO, L. C.; BRAGA, R. R. Monomers used in resin composites: degree of conversion, mechanical properties and water sorption/solubility. **Braz Dent J**, v. 23, n. 5, p. 508-14, 2012. ISSN 1806-4760 (Electronic)

0103-6440 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23306226> >.

GALVAO RIBEIRO, B. R.; GALVAO RABELO CALDAS, M. R.; ALMEIDA, A. A., JR.; FONSECA, R. G.; ADABO, G. L. Effect of surface treatments on repair with composite resin of a partially monoclinic phase transformed yttrium-stabilized tetragonal zirconia. **J Prosthet Dent**, v. 119, n. 2, p. 286-291, Feb 2018. ISSN 1097-6841 (Electronic)

0022-3913 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28533011> >.

GONCALVES, L. S.; MORAES, R. R.; OGLIARI, F. A.; BOARO, L.; BRAGA, R. R.; CONSANI, S. Improved polymerization efficiency of methacrylate-based cements containing an iodonium salt. **Dent Mater**, v. 29, n. 12, p. 1251-5, Dec 2013. ISSN 1879-0097 (Electronic)

0109-5641 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24119919> >.

GRACIS, S.; THOMPSON, V. P.; FERENCZ, J. L.; SILVA, N. R.; BONFANTE, E. A. A new classification system for all-ceramic and ceramic-like restorative materials. **Int J Prosthodont**, v. 28, n. 3, p. 227-35, May-Jun 2015. ISSN 0893-2174 (Print)

0893-2174 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25965634> >.

HARLOW, J. E.; SULLIVAN, B.; SHORTALL, A. C.; LABRIE, D.; PRICE, R. B. Characterizing the output settings of dental curing lights. **J Dent**, v. 44, p. 20-6, Jan 2016. ISSN 1879-176X (Electronic)

0300-5712 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26546716> >.

IKEMURA, K.; ENDO, T. A review of the development of radical photopolymerization initiators used for designing light-curing dental adhesives and resin composites. **Dent Mater J**, v. 29, n. 5, p. 481-501, Oct 2010. ISSN 1881-1361 (Electronic)

0287-4547 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20859059> >.

JAKUBIAK, J. A., X.; FOUASSIER, J.P.; SIONKOWSKA, A.; ANDRZEJEWSKA, E.; LINDEN, L.A.; RABEK, J.F. Camphorquinone–amines photoinitating systems for the initiation of free radical polymerization. **Polymer**, v. 44, n. 18, p. 28, August 2003.

Disponível em: <
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386103005688?via%3Dihub!>
>.

JEVNIKAR, P.; KRNEL, K.; KOCJAN, A.; FUNDUK, N.; KOSMAC, T. The effect of nano-structured alumina coating on resin-bond strength to zirconia ceramics. **Dent Mater**, v. 26, n. 7, p. 688-96, Jul 2010. ISSN 1879-0097 (Electronic)

0109-5641 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20381854> >.

KANCA, J., 3RD. Improving bond strength through acid etching of dentin and bonding to wet dentin surfaces. **J Am Dent Assoc**, v. 123, n. 9, p. 35-43, Sep 1992. ISSN 0002-8177 (Print)

0002-8177 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/1517516> >.

KIM, M.; SUH, B. I.; SHIN, D.; KIM, K. M. Comparison of the Physical and Mechanical Properties of Resin Matrix with Two Photoinitiator Systems in Dental Adhesives. **Polymers (Basel)**, v. 8, n. 7, Jul 1 2016. ISSN 2073-4360 (Electronic)

2073-4360 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/30974526> >.

KROPP, J. **Use of sulfonic acid salts in cationic polymerization**: Google Patents 1974.

KROPP, J. **Use of sulfonic acid salts in cationic polymerization**. United Stated Patent Office. United States of America 1974.

LANCELLOTTI, A. C.; GONCALVES, L. S.; LIMA, A. F.; PALIALOL, A. R.; CONSANI, S. Influence of light-curing unit on the network structure and mechanical properties of model resin cements containing diphenyliodonium compared with a commercial reference. **Stomatologija**, v. 20, n. 4, p. 119-124, 2018. ISSN 1822-301X (Electronic)

1392-8589 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/31074458> >.

LEMON, M. T.; JONES, M. S.; STANSBURY, J. W. Hydrogen bonding interactions in methacrylate monomers and polymers. **J Biomed Mater Res A**, v. 83, n. 3, p. 734-46, Dec 1 2007. ISSN 1549-3296 (Print)

1549-3296 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17559132> >.

LEPRINCE, J. G.; PALIN, W. M.; HADIS, M. A.; DEVAUX, J.; LELOUP, G. Progress in dimethacrylate-based dental composite technology and curing efficiency. **Dent Mater**, v. 29, n. 2, p. 139-56, Feb 2013. ISSN 1879-0097 (Electronic)

0109-5641 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23199807> >.

LLERENA-ICOCHEA, A. E.; COSTA, R. M.; BORGES, A.; BOMBONATTI, J.; FURUSE, A. Y. Bonding Polycrystalline Zirconia With 10-MDP-containing Adhesives. **Oper Dent**, v. 42, n. 3, p. 335-341, May/Jun 2017. ISSN 1559-2863 (Electronic)

0361-7734 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28467265> >.

LOGUERCIO, A. D.; STANISLAWCZUK, R.; MITTELSTADT, F. G.; MEIER, M. M.; REIS, A. Effects of diphenyliodonium salt addition on the adhesive and mechanical properties of an experimental adhesive. **J Dent**, v. 41, n. 7, p. 653-8, Jul 2013. ISSN 1879-176X (Electronic)

0300-5712 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23639701> >.

MALACARNE-ZANON, J.; PASHLEY, D. H.; AGEE, K. A.; FOULGER, S.; ALVES, M. C.; BRESCHI, L.; CADENARO, M. et al. Effects of ethanol addition on the water sorption/solubility and percent conversion of comonomers in model dental adhesives. **Dent Mater**, v. 25, n. 10, p. 1275-84, Oct 2009. ISSN 1879-0097 (Electronic)

0109-5641 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19592083> >.

MEEREIS, C. T.; LEAL, F. B.; LIMA, G. S.; DE CARVALHO, R. V.; PIVA, E.; OGLIARI, F. A. BAPO as an alternative photoinitiator for the radical polymerization of dental resins. **Dent Mater**, v. 30, n. 9, p. 945-53, Sep 2014. ISSN 1879-0097 (Electronic)

0109-5641 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24962989> >.

MEEREIS, C. T.; LEAL, F. B.; OGLIARI, F. A. Stability of initiation systems in acidic photopolymerizable dental material. **Dent Mater**, v. 32, n. 7, p. 889-98, Jul 2016. ISSN 1879-0097 (Electronic)

0109-5641 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/27063461> >.

MILETIC, V.; SANTINI, A. Micro-Raman spectroscopic analysis of the degree of conversion of composite resins containing different initiators cured by polywave or monowave LED units. **J Dent**, v. 40, n. 2, p. 106-13, Feb 2012. ISSN 1879-176X (Electronic)

0300-5712 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22094322> >.

MUSANJE, L.; FERRACANE, J. L.; SAKAGUCHI, R. L. Determination of the optimal photoinitiator concentration in dental composites based on essential material properties. **Dent Mater**, v. 25, n. 8, p. 994-1000, Aug 2009. ISSN 1879-0097 (Electronic)

0109-5641 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19328539> >.

NUNES, T. G.; GARCIA, F. C.; OSORIO, R.; CARVALHO, R.; TOLEDANO, M. Polymerization efficacy of simplified adhesive systems studied by NMR and MRI techniques. **Dent Mater**, v. 22, n. 10, p. 963-72, Oct 2006. ISSN 0109-5641 (Print)

0109-5641 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16430954> >.

OGLIARI, F. A.; ELY, C.; PETZHOLD, C. L.; DEMARCO, F. F.; PIVA, E. Onium salt improves the polymerization kinetics in an experimental dental adhesive resin. **J Dent**, v. 35, n. 7, p. 583-7, Jul 2007. ISSN 0300-5712 (Print)

0300-5712 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17540492> >.

OLIVEIRA, D. C.; SOUZA-JUNIOR, E. J.; DOBSON, A.; CORRER, A. R.; BRANDT, W. C.; SINHORETI, M. A. Evaluation of phenyl-propanedione on yellowing and chemical-mechanical properties of experimental dental resin-based materials. **J Appl Oral Sci**, v. 24, n. 6, p. 555-560, Nov-Dec 2016. ISSN 1678-7765 (Electronic)

1678-7757 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28076459> >.

OZCAN, M.; BERNASCONI, M. Adhesion to zirconia used for dental restorations: a systematic review and meta-analysis. **J Adhes Dent**, v. 17, n. 1, p. 7-26, Feb 2015. ISSN 1461-5185 (Print)

1461-5185 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25646166> >.

OZCAN, M.; KERKDIJK, S.; VALANDRO, L. F. Comparison of resin cement adhesion to Y-TZP ceramic following manufacturers' instructions of the cements only. **Clin Oral Investig**, v. 12, n. 3, p. 279-82, Sep 2008. ISSN 1432-6981 (Print)

1432-6981 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17899224> >.

PARK, J.; YE, Q.; TOPP, E. M.; MISRA, A.; KIEWEG, S. L.; SPENCER, P. Effect of photoinitiator system and water content on dynamic mechanical properties of a light-cured bisGMA/HEMA dental resin. **J Biomed Mater Res A**, v. 93, n. 4, p. 1245-51, Jun 15 2010. ISSN 1552-4965 (Electronic)

1549-3296 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19827107> >.

PARK, Y. J.; CHAE, K. H.; RAWLS, H. R. Development of a new photoinitiation system for dental light-cure composite resins. **Dent Mater**, v. 15, n. 2, p. 120-7, Mar 1999. ISSN 0109-5641 (Print)

0109-5641 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10551103> >.

PAZINATTO, F. B.; LOPES, F. A.; MARQUEZINI JUNIOR, L.; DE CASTRO, F. L.; ATTA, M. T. Effect of surface treatments on the spreading velocity of simplified

adhesive systems. **J Appl Oral Sci**, v. 14, n. 6, p. 393-8, Dec 2006. ISSN 1678-7765 (Electronic)

1678-7765 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19089237> >.

PAZINATTO, F. B.; MARQUEZINI, L., JR.; ATTA, M. T. Influence of temperature on the spreading velocity of simplified-step adhesive systems. **J Esthet Restor Dent**, v. 18, n. 1, p. 38-45; discussion 46, 2006. ISSN 1496-4155 (Print)

1496-4155 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16426509> >.

PEUTZFELDT, A.; ASMUSSEN, E. The effect of postcuring on quantity of remaining double bonds, mechanical properties, and in vitro wear of two resin composites. **J Dent**, v. 28, n. 6, p. 447-52, Aug 2000. ISSN 0300-5712 (Print)

0300-5712 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10856811> >.

_____. Adhesive systems: effect on bond strength of incorrect use. **J Adhes Dent**, v. 4, n. 3, p. 233-42, Fall 2002. ISSN 1461-5185 (Print)

1461-5185 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12666759> >.

PFEIFER, C. S.; FERRACANE, J. L.; SAKAGUCHI, R. L.; BRAGA, R. R. Photoinitiator content in restorative composites: influence on degree of conversion, reaction kinetics, volumetric shrinkage and polymerization stress. **Am J Dent**, v. 22, n. 4, p. 206-10, Aug 2009. ISSN 0894-8275 (Print)

0894-8275 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19824555> >.

PFEIFER, C. S.; SILVA, L. R.; KAWANO, Y.; BRAGA, R. R. Bis-GMA co-polymerizations: influence on conversion, flexural properties, fracture toughness and susceptibility to ethanol degradation of experimental composites. **Dent Mater**, v. 25, n. 9, p. 1136-41, Sep 2009. ISSN 1879-0097 (Electronic)

0109-5641 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19395016> >.

PHANEUF, M.; HAIMEUR, A.; FRANCA, R. Effect of anaerobic cure of self-etch adhesive on degree of conversion and shear bond strength. **Clin Oral Investig**, v. 23, n. 5, p. 2227-2233, May 2019. ISSN 1436-3771 (Electronic)

1432-6981 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/30284101> >.

PILO, R.; CARDASH, H. S. Post-irradiation polymerization of different anterior and posterior visible light-activated resin composites. **Dent Mater**, v. 8, n. 5, p. 299-304, Sep 1992. ISSN 0109-5641 (Print)

0109-5641 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/1303371> >.

QEBLAWI, D. M.; MUNOZ, C. A.; BREWER, J. D.; MONACO, E. A., JR. The effect of zirconia surface treatment on flexural strength and shear bond strength to a resin cement. **J Prosthet Dent**, v. 103, n. 4, p. 210-20, Apr 2010. ISSN 1097-6841 (Electronic)

0022-3913 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20362764> >.

SCHNEIDER, L. F.; CAVALCANTE, L. M.; CONSANI, S.; FERRACANE, J. L. Effect of co-initiator ratio on the polymer properties of experimental resin composites formulated with camphorquinone and phenyl-propanedione. **Dent Mater**, v. 25, n. 3, p. 369-75, Mar 2009. ISSN 1879-0097 (Electronic)

0109-5641 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18848352> >.

SHIN, D. H.; RAWLS, H. R. Degree of conversion and color stability of the light curing resin with new photoinitiator systems. **Dent Mater**, v. 25, n. 8, p. 1030-8, Aug 2009. ISSN 1879-0097 (Electronic)

0109-5641 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19371946> >.

SIDERIDOU, I.; ACHILIAS, D. S.; SPYROUDI, C.; KARABELA, M. Water sorption characteristics of light-cured dental resins and composites based on Bis-EMA/PCDMA. **Biomaterials**, v. 25, n. 2, p. 367-76, Jan 2004. ISSN 0142-9612 (Print)

0142-9612 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/14585725> >.

SIDERIDOU, I. D.; KARABELA, M. M.; VOUVOUDI, E. Volumetric dimensional changes of dental light-cured dimethacrylate resins after sorption of water or ethanol. **Dent Mater**, v. 24, n. 8, p. 1131-6, Aug 2008. ISSN 0109-5641 (Print)

0109-5641 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18321567> >.

SOARES, C. J.; RODRIGUES, M. P.; OLIVEIRA, L. R. S.; BRAGA, S. S. L.; BARCELOS, L. M.; SILVA, G. R. D.; GIANNINI, M. et al. An Evaluation of the Light Output from 22 Contemporary Light Curing Units. **Braz Dent J**, v. 28, n. 3, p. 362-371, May-Jun 2017. ISSN 1806-4760 (Electronic)

0103-6440 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/29297558> >.

TAY, F. R.; PASHLEY, D. H. Aggressiveness of contemporary self-etching systems. I: Depth of penetration beyond dentin smear layers. **Dent Mater**, v. 17, n. 4, p. 296-308, Jul 2001. ISSN 0109-5641 (Print)

0109-5641 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11356206> >.

TAY, F. R.; PASHLEY, D. H.; YOSHIYAMA, M. Two modes of nanoleakage expression in single-step adhesives. **J Dent Res**, v. 81, n. 7, p. 472-6, Jul 2002. ISSN 0022-0345 (Print)

0022-0345 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12161459> >.

TSAI, L.; CHARNEY, E. The triplet states of alpha-dicarbonyls. Camphorquinone. **J Phys Chem**, v. 73, n. 7, p. 2462-3, Jul 1969. ISSN 0022-3654 (Print)

0022-3654 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/5798198> >.

VAN LANDUYT, K. L.; SNAUWAERT, J.; DE MUNCK, J.; PEUMANS, M.; YOSHIDA, Y.; POITEVIN, A.; COUTINHO, E. et al. Systematic review of the chemical composition of contemporary dental adhesives. **Biomaterials**, v. 28, n. 26, p. 3757-85, Sep 2007. ISSN 0142-9612 (Print)

0142-9612 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17543382> >.

W-F, S. Principles of Polymer Design and Synthesis. In: SPRINGER (Ed.). **Lecture Notes in Chemistry**. Berlin, 2013. cap. 8, p.185-218.

WANG, Y.; SPENCER, P.; YAO, X.; YE, Q. Effect of coinitiator and water on the photoreactivity and photopolymerization of HEMA/camphoquinone-based reactant

mixtures. **J Biomed Mater Res A**, v. 78, n. 4, p. 721-8, Sep 15 2006. ISSN 1549-3296 (Print)

1549-3296 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16739171> >.

YAĞCI, Y.; KMINEK, I.; SCHNABEL, W. Long wavelength photoinitiated cationic polymerization using diphenyliodonium salt and catena-poly (phenyl-4-phenylphenylsilicon). **Polymer**, v. 34, n. 2, p. 426-428, 1993. ISSN 0032-3861.

YOSHIDA, E.; UNO, S. Voids formation along the bonding interface between a smeared dentin surface and all-in-one adhesives. **Dent Mater J**, v. 23, n. 4, p. 643-9, Dec 2004. ISSN 0287-4547 (Print)

0287-4547 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15688733> >.

YOSHIDA, K.; GREENER, E. H. Effects of two amine reducing agents on the degree of conversion and physical properties of an unfilled light-cured resin. **Dent Mater**, v. 9, n. 4, p. 246-51, Jul 1993. ISSN 0109-5641 (Print)

0109-5641 (Linking). Disponível em: <
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/7988756> >.
