



CRISTIANA GODOY SARTORI

**Efeito da temperatura no grau de conversão, cinética de
polimerização e resistência à flexão biaxial de cimentos
resinosos *dual* no modo autopolimerizado**

Piracicaba
2013



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE PIRACICABA

CRISTIANA GODOY SARTORI

**Efeito da temperatura no grau de conversão, cinética de
polimerização e resistência à flexão biaxial de cimentos
resinosos *dual* no modo autopolimerizado**

Tese apresentada à Faculdade de
Odontologia de Piracicaba da
Universidade Estadual de Campinas,
para obtenção do título de Doutora em
Materiais Dentários.

Orientador: Prof Dr. Mario Fernando de Goes

Este exemplar corresponde à versão
final da tese de doutorado defendida
pela aluna Cristiana Godoy Sartori e
orientada pelo Prof. Dr. Mario Fernando
de Goes.

Piracicaba

2013

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Faculdade de Odontologia de Piracicaba
Marilene Girello - CRB 8/6159

Sartori, Cristiana Godoy, 1967-
Sa77e Efeito da temperatura no grau de conversão, cinética de polimerização e
resistência à flexão biaxial de cimentos resinosos dual no modo autopolimerizado
/ Cristiana Godoy Sartori. – Piracicaba, SP : [s.n.], 2013.

Orientador: Mario Fernando de Goes.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de
Odontologia de Piracicaba.

1. Propriedades mecânicas. 2. Temperatura. 3. Polimerização. 4. Adesivos. 5.
Cimentos dentários. I. Goes, Mario Fernando de, 1954-. II. Universidade Estadual
de Campinas. Faculdade de Odontologia de Piracicaba. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Temperature effect on conversion degree, kinetics polymerization and
biaxial flexure strength of self-cured dual resin cements

Palavras-chave em inglês:

Mechanical properties

Temperature

Polymerization

Adhesives

Dental cements

Área de concentração: Materiais Dentários

Titulação: Doutora em Materiais Dentários

Banca examinadora:

Mario Fernando de Goes [Orientador]

Paulo Francisco Cesar

Estevam Augusto Bonfante

Caio Cezar Randi Ferraz

Luiz Felipe Valandro Soares

Data de defesa: 30-10-2013

Programa de Pós-Graduação: Materiais Dentários



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Odontologia de Piracicaba



A Comissão Julgadora dos trabalhos de Defesa de Tese de Doutorado, em sessão pública realizada em 30 de Outubro de 2013, considerou a candidata CRISTIANA GODOY SARTORI AZEVEDO aprovada.

Prof. Dr. MARIO FERNANDO DE GOES

Prof. Dr. PAULO FRANCISCO CESAR

Prof. Dr. ESTEVAM AUGUSTO BONFANTE

Prof. Dr. CAIO CEZAR RANDI FERRAZ

Prof. Dr. LUIZ FELIPE VALANDRO SOARES

Resumo

O objetivo deste trabalho foi analisar o comportamento de 3 tipos diferentes de cimentos resinosos (convencional, auto-condicionante e auto-adesivo) no modo sem luz nas temperaturas isotérmicas de 20°, 30° e 40°C após 1 hora de manipulação. Os cimentos RelyX ARC (RA) e RelyX Unicem 2 (RU)(3M ESPE) e Panavia F2.0 (PF)(Kuraray) foram preparados de acordo com instruções dos fabricantes. Uma pequena porção foi levada à uma unidade contendo *Horizontal Attenuated Total Reflectance* (modelo 10500, Golden Gate Mk II; Specac Inc., Cranston, RI, USA)(ATR) com temperatura isotérmica controlada para leitura do Grau de Conversão (GC) através de um Espectrômetro Infra-Vermelho Transformado de Fourier (FTS-40; Bio-Rad, Digi-Lab, Cambridge, MA, USA)(FT-IR) durante 1 hora (720 *scans* em 3600 segundos) (n=5). Concomitantemente, a cinética de polimerização foi interpretada visualmente através dos gráficos gerados. Discos de cimento medindo 6,5mm x 0,5mm preparados da mesma maneira e nas mesmas condições de temperatura foram levados para máquina universal de teste (modelo 5844, Instron Corp., Norwood, MA, USA), com velocidade de 1,27mm/min e testados quanto à sua Resistência à Flexão Biaxial (RFB) usando apoio circunferencial (n=10). Os dados foram examinados pela análise de variância de 1-fator (GC) e 2-fatores (RFB) e o teste de Tukey *post-hoc* (p=0,05). A temperatura teve influência significativa no GC dos cimentos RA (20°C=59,7%; 30°C= 66,6% e 40°C= 71,2%) e RU (20°C=33,3%; 30°C= 42,3% e 40°C= 49,8%), mas não no cimento PF (20°C=60,7%; 30°C= 60,9% e 40°C= 61,3%). A cinética de polimerização foi diretamente influenciada pelo aumento da temperatura, acelerando o tempo de presa inicial de todos os

cimentos. A RFB também foi afetada pela temperatura com exceção do PF onde somente a temperatura de 40°C foi significativamente diferente. RA (20°C=81MPa; 30°C=110MPa e 40°C=147MPa); RU (20°C=52MPa; 30°C=66MPa e 40°C=89MPa) e PF (20°C=77MPa; 30°C=76MPa e 40°C=100MPa). A temperatura teve grande influência no GC sem luz dos cimentos estudados, com exceção do PF. A RFB dos cimentos aumentou com o aumento da temperatura, com exceção do PF (somente a 40°C). Os cimentos apresentaram diferentes comportamentos entre eles, efeito de suas composições diferentes.

Palavras Chave:

Propriedades Mecânicas, Temperatura, Polimerização, Adesivos, Cimentos Dentários

Abstract

The aim of this study was to evaluate 3 different resin cements (conventional, self-etching and self-adhesive) behavior in their self-cure mode using isothermal temperatures of 20°, 30° e 40°C in 1 hour. RelyX ARC (RA) and RelyX Unicem 2 (RU)(3M ESPE) and Panavia F2.0 (PF)(Kuraray) were prepared following manufacturers instructions. Small amount of cement was placed over a temperature-controlled Horizontal Attenuated Total Reflectance unit (model 10500, Golden Gate Mk II; Specac Inc., Cranston, RI, USA)(ATR) for scanning the Degree of Conversion (DC) using Reflectance Fourier Transform Infrared Spectrometry (FTS-40; Bio-Rad, Digi-Lab, Cambridge, MA, USA) (ATR) (FT-IR) for 1h (720 scans in 3600s) (n=5). Kinectics polimerization was already visually inspected through written graphics. Resin cement discs measuring 6.5mm x 0.5mm were prepared at the same temperature conditions described above and beared under a universal test machine (model 5844, Instron Corp., Norwood, MA, USA), with 1.27mm/min speed for Biaxial Flexure Strength (BFS) (n=10). Data were statistically analysed by one-way (DC) and 2-way (BFS) ANOVA and Tukey post-hoc (p=0.05). DC was significantly affected by temperature for RA (20°C=59.7%; 30°C=66.6% and 40°C=71.2%) and RU (20°C=33.3%; 30°C=42.3% and 40°C=49.8%), but not for PF (20°C=60.7%; 30°C=60.9% and 40°C= 61.3%). Kinectics polimerization was directly influenced by higher temperatures, fastening the setting time of all cements. BFS was also influenced by temperature with exception of PF, that was only affect at 40°C. RA (20°C=81MPa; 30°C=110MPa and 40°C=147MPa); RU (20°C=52MPa; 30°C=66MPa and 40°C=89MPa) and PF (20°C=77MPa; 30°C=76MPa and

40°C=100MPa). Temperature was important on self-cure DC of studied resin cements, with exception of PF. BFS increased with higher temperatures, with exception of PF (only at 40°C). The three resin cements showed different behavior among them, confirming their different composition.

Key Words:

Mechanical Properties, Temperature, Polymerization, Adhesives, Dental cements

Sumário

Dedicatória	xiii
Agradecimentos	xv
1. Introdução.....	1
2. Revisão de Literatura.....	5
3. Proposição.....	15
4. Material e Métodos.....	16
5. Resultados.....	27
6. Discussão.....	33
7. Conclusão.....	44
Referências.....	45
Anexo	59

A Deus,

Por me dar força para sempre seguir em frente....

À minha família,

Minha base, minha estrutura, meu exemplo...

Ao meu orientador,

*Pela confiança, pela paciência, pela doação, por me tornar
uma pessoa melhor... Só tenho a agradecer*

Prof. Dr. Mario Fernando de Goes

Agradecimentos

À Faculdade de Odontologia de Piracicaba, da Universidade Estadual de Campinas, na pessoa do seu diretor Prof. Dr. Jacks Jorge Junior, pela oportunidade de poder continuar aprendendo.

Aos professores da Área de Materiais Dentários da FOP/UNICAMP - Prof. Dr. Simonides Consani; Prof. Dr. Lourenço Correr Sobrinho; Prof. Dr. Mário Alexandre Coelho Sinhoretí; Prof. Dra. Regina Maria Puppín Rontani e ao coordenador do programa de Pós-graduação em Materiais Dentários da FOP/UNICAMP - Prof. Dr. Marcelo Gianinni, pelos ensinamentos transmitidos.

Aos funcionários Sr. Marcos Blanco Cangiani e Sra. Selma Aparecida Barbosa Segalla, responsáveis pelo laboratório de Materiais Dentários, pela presteza e eficiência.

Ao Prof. Dr. Frederick A. Rueggeberg, pela co-participação na realização deste estudo.

Aos meus colegas de pós-graduação, pelo companheirismo ao longo desses anos.

À ACD Vanderléia Aparecida da Silva, pela eficiência e dedicação com que cuidou da minha clínica no período em que estive ausente.

À Capes, pela concessão de bolsa de estudo.

E a todas as outras pessoas que contribuíram, direta ou indiretamente, para realização deste estudo.

Muito obrigada.

*“A mente que se abre a uma nova idéia
jamais voltará ao seu tamanho original.”*

Albert Einstein

1. Introdução

O uso de cimentos resinosos para fixação de componentes protéticos sobre estruturas dentais afetadas por trauma ou cárie, ou dentes anatomicamente deficientes tem se tornado a primeira opção na odontologia restauradora contemporânea. Quando comparados aos cimentos convencionais à base de água, os cimentos resinosos possuem algumas vantagens como maior resistência à fratura, menor solubilidade e união com as estruturas envolvidas através de retenção micromecânica e adesão (Pegoraro *et al.*; 2007; Jayasooriya *et al.*, 2003).

Os cimentos resinosos são classificados quanto ao seu modo de ativação (1. química - oxi-redução, 2. física - luz visível e 3. *dual* - química e física) e quanto ao tipo de ação com os substratos dentários. Os cimentos de ativação dupla (*dual*) são os mais utilizados pela sua versatilidade. A aplicação da luz visível possibilita polimerização imediata enquanto que áreas não alcançadas (ou insuficientemente alcançadas) pela energia luminosa podem se autopolimerizar através da reação química (Pereira *et al.*, 2010). Com relação ao tipo de ação, os cimentos resinosos podem ser convencionais (que utilizam um sistema adesivo de técnica úmida como coadjuvante), autocondicionantes (que apresentam sistema adesivo autocondicionante específico para o seu uso) ou autoadesivos (que dispensam qualquer tipo de condicionamento prévio do substrato dentário).

O nível de polimerização de resinas compostas é expresso através do GC de monômeros com dupla ligação de carbono (C=C) em polímeros com ligação simples de carbono (C-C) (Watts, 1992). A mensuração do GC dos polímeros é

considerada uma forma válida de analisar suas propriedades mecânicas (Acquaviva *et al.*, 2009). Uma conversão de 40% a 70% é típica de resinas compostas fotoativadas (Cook *et al.*, 1984), porém isso não significa que 30% a 60% das moléculas de monômeros ficaram sem reagir pois 1 dos 2 grupamentos metacrilato existentes na molécula de dimetacrilato pode ter reagido e se ligado à estrutura do polímero deixando apenas 1 dos radicais não reagido (grupamento pendente) (Rueggeberg e Craig, 1988). Enfim, quanto maior o GC, melhores as propriedades físicas do polímero formado.

As propriedades físicas do material são muito dependentes da rede de polímeros estabelecida (Leprince *et al.*, 2012), e isso não é diretamente proporcional ao 'grau de conversão'. Polímeros com valores de GC similares podem ter diferentes densidades de ligações cruzadas e portanto interferir nas propriedades mecânicas (Ferracane, 1985).

Embora os cimentos resinosos *dual* sugiram ter dupla polimerização, a literatura mostra que a fotoativação é indispensável para que eles alcancem melhores propriedades mecânicas (Braga *et al.* 2002; Kumbuloglu *et al.*, 2004; Arrais *et al.*, 2008; Saskalauskaite *et al.*, 2008; Vrochari *et al.*, 2009; Aguiar *et al.*, 2010; Pereira *et al.*, 2010; Ilie *et al.*, 2011; Moraes *et al.*, 2011; Svizero *et al.*, 2013). Isto porque eles possuem baixa concentração de iniciadores e ativadores químicos na sua composição e maior concentração de inibidores (Cook *et al.*, 1984) para poder prolongar a vida útil do material e proporcionar maior tempo de trabalho ao profissional. Dessa forma, os cimentos resinosos *dual* usados para fixação de peças protéticas que impedem ou dificultam em grande escala a passagem da luz visível (fotoativação) precisam ter sua capacidade de

autopolimerização avaliada criteriosamente, já que provavelmente, as características finais do material dependerão quase que exclusivamente da reação química de oxi-redução em detrimento da reação de polimerização por radicais livres (fotoativação).

Os cimentos resinosos *dual* possuem composições químicas diferentes e consequentemente apresentam comportamentos e perfis de desenvolvimento da cinética de polimerização diferentes. O modo de ação sobre os substratos pode influenciar significativamente o desempenho final do cimento (Moraes *et al.*, 2011). A literatura relata que cimentos resinosos convencionais alcançam maiores valores de GC (Tezvergil-Mutluay *et al.*, 2007; Moraes *et al.*, 2011) e resistência mecânica que os cimentos autocondicionantes e autoadesivos, além de maior resistência de união aos substratos dentários e protéticos (Viotti *et al.*, 2009). Este fator tem sido associado à maior concentração de monômeros hidrófilos na composição dos cimentos autocondicionantes/autoadesivos (baixo pH inicial) além de possíveis incompatibilidades químicas por causa da presença da água durante a reação de polimerização (Suh *et al.*, 2003; Saskalauskaite *et al.*, 2008; Moraes *et al.*, 2011). Com isso, o processo de autopolimerização (sem luz) desses cimentos torna-se ainda mais crítico. Segundo relatos, os valores de GC sem luz alcançam somente 20% a 30% (Tezvergil-Mutluay *et al.*, 2007; Moraes *et al.*, 2011) ou até 11% (Vrochari *et al.*, 2009) dos valores alcançados quando os cimentos são fotoativados (*dual*). Enquanto a queda do GC para os cimentos resinosos convencionais (do modo *dual* para o modo autopolimerizado) varia em torno de 21 a 23%, para os autoadesivos/autocondicionantes essa queda pode passar de 50% (Tezvergil-Mutluay *et al.*, 2007).

A literatura (Lovell *et al.*, 2001; Daronch *et al.*, 2005) mostra que a temperatura tem grande influência na conversão dos monômeros. O aumento da temperatura aumenta a mobilidade molecular e diminui a viscosidade da massa permitindo polimerização adicional. Entretanto, a maioria dos estudos laboratoriais feitos com a finalidade de avaliar as propriedades mecânicas dos cimentos resinosos são realizados à temperatura ambiente de aproximadamente 23°C. A temperatura na situação clínica em que os cimentos são polimerizados *in vivo* é diferente. Embora os cimentos sejam manipulados na bancada do consultório (~23°C), assim que são levados à boca suas temperaturas já começam a sofrer influência da superfície subjacente (substrato dentário) que conforme estudos prévios pode variar de 28 a 30°C (Rueggeberg *et al.*, 2010) para a porção coronária a 35°C para a porção radicular (dados ainda não publicados pelo mesmo autor). Dessa maneira, durante o ato de polimerização (*dual* ou química) a película de cimento está sob ação dessa temperatura, o que pode fazer uma grande diferença na sua cinética de polimerização. Consequentemente, os resultados de testes *in vitro* encontrados e divulgados na literatura podem não ser totalmente válidos por não simularem as condições *in vivo*.

2. Revisão de literatura

Cimentos Resinosos

Restaurações indiretas requerem um material cimentante para serem retidas sobre o remanescente dentário. Os mecanismos de retenção de restaurações cimentadas podem ser mecânicos (fricção), químicos e micromecânicos (camada híbrida). Os cimentos resinosos foram introduzidos no mercado odontológico na década de 1980. Suas propriedades mecânicas superiores aos cimentos convencionais à base de água trouxeram rápida popularidade ao material. Além disso, a proposta de união adicional (química e/ou micromecânica) com as estruturas dentárias e alguns materiais restauradores proporcionou um aumento na indicação de procedimentos restauradores indiretos em geral (Pegoraro *et al.*, 2007).

Os cimentos resinosos convencionais são resinas compostas de baixa viscosidade (reologicamente desenvolvidas para esse fim) que necessitam de condicionamento dos tecidos envolvidos e um sistema adesivo para se unirem aos substratos. A composição dos cimentos resinosos é bastante semelhante à das resinas compostas restauradoras, na qual a base é um sistema monomérico Bis-GMA (bisfenol A-metacrilato de glicidila) ou UEDMA (uretano dimetacrilato) em combinação com outros monômeros de menor peso molecular como o TEGDMA (trietileno glicol dimetacrilato). A adoção de grupamentos funcionais hidrófilos, nos quais estão incluídos os sistemas organofosfonatos, hidroxietil metacrilato (HEMA) e 4-META (4-metacriloxietil trimelitano anidro), modificou a composição orgânica do cimento resinoso em relação às resinas compostas e

ainda propiciou a possibilidade de união com a superfície da dentina, que frequentemente fica exposta na maioria dos dentes preparados. Para completar a composição química, a resina aglutinante é combinada com partículas cerâmicas e sílica coloidal. As distribuições dessas partículas inorgânicas variam de 0,4 a 1,5µm e sua proporção em peso está entre 36-82%; entretanto, sua proporção volumétrica é significativamente menor, conferindo aos cimentos baixa viscosidade e fluidez necessárias para técnica de cimentação (De Goes, 1998).

Modo de ativação

Segundo o modo de ativação, esses cimentos podem ser quimicamente ativados (sistema redox - geralmente peróxido de benzoíla e amina terciária), fisicamente ativados através de comprimentos de onda de luz visível (fotoativação) ou terem ambos os sistemas de polimerização, chamados *dual*. A grande vantagem dos sistemas *dual* é que enquanto a fotoativação estabelece uma reação imediata de polimerização e estabilidade da peça protética, as áreas pouco atingidas pela luz podem ser autopolimerizadas quimicamente, embora por um período de tempo muito mais longo (24 a 48h) (Ferracane *et al.*, 2011). Sendo assim, os cimentos *dual* deveriam ser eficientes tanto na presença quanto na ausência de luz. Entretanto, a literatura é unânime em mostrar que esses cimentos são muito dependentes da luz visível e que somente a cura química (autopolimerização) é incapaz de fornecer propriedades mecânicas equivalentes às aquelas quando o cimento também é fotoativado (Braga *et al.* 2002; Kumbuloglu *et al.*, 2004; Vrochari *et al.*, 2009; Aguiar *et al.*, 2010; Pereira *et al.*, 2010; Ilie *et al.*, 2011; Moraes *et al.*, 2011; Svizero *et al.*, 2013). Apesar disso, existem

situações onde a luz pode ser bastante atenuada (através de materiais semi translúcidos) ou até estar impedida (por materiais opacos) de alcançar a camada de cimento. Adicionalmente, quanto maior for a distância em que a luz é posicionada, menor a irradiância que alcança o cimento (Rueggeberg *et al.*, 2011). Em caso de pinos intrarradiculares (com comprimento geralmente maior que 7mm - pino + núcleo) esse procedimento é ainda mais crítico, já que boa parte da sua estabilidade vai depender das características do cimento autopolimerizado. Sendo assim, o desenvolvimento eficiente da reação de autopolimerização é fundamental.

Modo de ação

O modo de interação com os substratos dentários determina diferenças entre o grupo de cimentos resinosos. Eles podem ser classificados como convencionais, autocondicionantes e autoadesivos. Os cimentos resinosos convencionais são assim denominados por estarem associados à um sistema adesivo convencional de técnica úmida. Entretanto, com a inserção dos sistemas adesivos autocondicionantes no mercado, nada impede que eles também sejam usados com este tipo de adesivo. Porém, a característica hidrófila dos sistemas autocondicionantes simplificados (all-in-one) pode gerar incompatibilidade química com a maioria dos cimentos resinosos *dual* (Cheong et al., 2003).

A denominação de cimento resinoso autocondicionante está associada ao sistema adesivo autocondicionante específico do cimento, que além de servir como condicionador do tecido dentário também pode agir como iniciador químico do cimento, sendo que o cimento Panavia da Kuraray é representante único

dessa categoria. Embora a composição química das pastas (A e B) seja similar à de um cimento resinoso convencional, provavelmente elas não incluem quantidades suficientes de iniciadores e ativadores químicos. Dessa forma, o cimento necessita da mistura/contato com o ED Primer (A+B) para desenvolver a reação química de autopolimerização (Faria-e-Silva *et al.*, 2009).

Com o intuito de simplificar a técnica de uso dos cimentos resinosos, a empresa 3M ESPE desenvolveu um cimento *dual* autoadesivo que não necessita de condicionamento prévio e nem uso de qualquer sistema adesivo para se unir aos substratos dentários. Esse cimento lançado em 2002 com o nome de RelyX Unicem foi o precursor da categoria de cimentos autoadesivos (Ferracane, 2011).

O cimento RelyX Unicem (3M ESPE) é composto por partículas sólidas inorgânicas (vidro de flúor-alumino-silicato) – uma parte silanizada que se une à matriz orgânica e outra parte não silanizada, básica e reativa; 2% de hidróxido de cálcio, que dá ao material efeito antimicrobiano, potencial de induzir remineralização e auxílio na neutralização do pH; 10% de flúor liberado da matriz via difusão das partículas reativas básicas e componentes orgânicos líquidos (3M ESPE, 2011; Gerth *et al.*, 2006). O RelyX Unicem possui um monômero metacrilato especial com grupamentos fosfóricos (3%) e pelo menos 2 duplas ligações insaturadas de carbono responsáveis pela reação com as partículas básicas e com a hidroxiapatita. O pH inicialmente baixo logo após a mistura é neutralizado durante a presa através da reação dos grupamentos ácidos com as cargas básicas e com o cálcio. A formação de água como subproduto torna o material hidrófilo e contribui com a adaptação do cimento à estrutura dentária.

Esta mesma água gerada durante a reação de presa auxilia na neutralização do próprio cimento, aumentando o pH de 1,0 para 6,0, enquanto que a reação com as partículas de cargas básicas promove a liberação de íons flúor. A principal reação de presa deste cimento é uma reação de polimerização por radicais livres que pode ser iniciada pela luz ou por oxi-redução (*dual*), sendo que o grau de conversão das duplas ligações de carbono alcança 50% a 75% quando o cimento é fotoativado (Gerth *et al.*, 2006). Na interação dos grupamentos funcionais fosfatos com a hidroxiapatita do dente, 86% de íons cálcio reagem (Gerth *et al.*, 2006). A porcentagem de carga inorgânica do RelyX Unicem é de 72%, em peso, enquanto que o seu tamanho (90% das cargas) é menor que 9,5 μ m (3M ESPE, 2011).

Grau de conversão

A polimerização de um material resinoso é expressa pelo seu grau de conversão (GC), ou seja, a quantidade de ligações duplas de carbono dos monômeros (C=C) que ao reagirem transformaram-se em ligações simples (C-C) formando uma cadeia polimérica (Ruyter e Svendsen, 1978; Watts, 1992). A análise do GC é feita através da Espectografia com Radiação Infra-Vermelha Transformada de Fourier (FT-IR), que calcula a diferença (%) entre os picos de ligações C=C alifáticas (1638 cm^{-1}) e aromáticas (1608 cm^{-1}) do material antes e após a polimerização (Ruyter e Svendsen, 1978). A literatura também relata um método alternativo para avaliar GC através de scanner diferencial por calorimetria, que calcula a alteração de temperatura do material durante sua

polimerização em função da reação exotérmica que ocorre (Cadenaro *et al.*, 2008).

Baixo GC implica em maior quantidade de monômeros residuais, ou seja, monômeros que permaneceram dentro da massa parcialmente reagidos ou sem reagir. Para resinas compostas fotoativadas, esse percentual pode variar de 40% a 70% (Cook *et al.*, 1984). Monômeros residuais são hidrófilos e agem como plastificadores ao longo do tempo reduzindo a vida útil do cimento (Lovell *et al.*, 2011). Além disso, podem ser lixiviados em saliva sendo potenciais causadores de reações adversas ao tecidos adjacentes (Knezevic *et al.*, 2008).

É certo que as propriedades mecânicas dos materiais poliméricos estão diretamente ligadas ao seu GC (Ferracane, 1985; Rueggeberg e Craig, 1988; Acquaviva *et al.*, 2009). Entretanto, somente a extensão do grau de conversão não é suficiente para caracterizar o material, já que a composição monomérica de cada um pode ser diferente e conseqüentemente, a rede de ligações cruzadas que se formará também terá características e propriedades mecânicas diferentes (Ferracane, 1985, Leprince *et al.*, 2009). A formação da rede polimérica inclui uma mistura de polímeros lineares, cruzados e emaranhados, penetrando segmentos de cadeias, e a totalidade dessa rede é que determina as propriedades do material (Peutzfeldt e Asmussen, 2004). Quanto maior o número de ligações cruzadas, melhor a qualidade do polímero.

Testes de resistência à flexão

A avaliação das propriedades mecânicas dos cimentos resinosos é um dos instrumentos mais confiáveis para se conhecer as características de cada

material. Dentre os diversos testes existentes, a mensuração da resistência à flexão de materiais resinosos e da (nano/micro) dureza são os mais utilizados. Os testes de flexão podem ser feitos sobre 2, 3 ou 4 pontos. A grande maioria dos testes de flexão descritos na literatura foram feitos com amostras de material retangular, medindo 25mm x 2mm x 2mm, (Kumbuloglu *et al.*, 2004; Lu *et al.*, 2005; Pace *et al.*, 2007; Yoshida *et al.*, 2007; Saskalauskaite *et al.*, 2008; Meng *et al.*, 2008 e Nakamura *et al.*, 2009), sendo que Braga *et al.* (2002) utilizaram uma variação com tamanho um pouco menor (10mm x 2mm x 1mm). Em 1999, Fleming *et al.*, citaram a confecção de espécimes circulares para confecção de testes de resistência à flexão biaxial (RFB) usando 3 pontos de apoio – *piston-on-three-balls*, medindo 15mm de diâmetro por 2mm de espessura. Posteriormente, outros trabalhos surgiram com essa metodologia com pequenas alterações nas dimensões dos discos (Gordan *et al.*, 2003; O'Donnell *et al.*, 2008).

Quanto maior e melhor distribuídos forem os pontos de apoio, melhor a distribuição de carga na amostra e maior a fidelidade do teste (Rueggeberg *et al.*, 2009). Descrito pela primeira vez em 2009, corpos de prova circulares medindo 6,5mm x 0,5mm foram utilizados por Rueggeberg *et al.* para realização de teste de resistência à flexão biaxial. Sua metodologia envolveu o desenvolvimento de um dispositivo metálico de apoio circunferencial em toda margem externa do espécime para realização dos ensaios de carregamento. A diminuição da dimensão dos espécimes envolve menor volume de material e discos de espessura bastante fina. Dessa maneira a população de poros e falhas dentro da amostra se aproxima mais da realidade *in vivo*, aumentando a confiabilidade e transposição dos resultados para o âmbito clínico.

Modo de ativação x Modo de ação

Particularmente, os cimentos resinosos autocondicionantes e autoadesivos de dupla cura são descritos como mais deficientes no desenvolvimento da polimerização química que os cimentos resinosos convencionais (Kumbuloglu *et al.*, 2004; Moraes *et al.*, 2011). Esse fator tem sido relacionado devido à influência dos radicais fosfóricos presentes nos monômeros ácidos da composição desses cimentos. Monômeros ácidos parecem interferir negativamente no GC por terem afinidade química com a amina (iniciadora da reação química), capturando-a antes que ela possa desencadear a reação (Vrochari *et al.*, 2009). Alguns cimentos resinosos parecem ser mais dependentes da luz do que outros (Svizero *et al.*, 2013; Pereira *et al.*, 2010). Isso se deve à composição química e balanceamento de iniciadores (foto/químicos) presentes no material, além da quantidade de carga inserida (Pereira *et al.*, 2010). Assim, a seleção do cimento resinoso mais adequado para cada situação clínica deveria ser feita considerando, além de suas propriedades adesivas, suas propriedades mecânicas e comportamento do modo de cura, já que existe uma ampla variação entre eles.

Temperatura

A temperatura tem mostrado ter grande influência na conversão final dos materiais resinosos e consequentemente nas propriedades do polímero formado (Lovell *et al.*, 2001). O aumento da temperatura diminui a viscosidade das

resinas, o que proporciona maior mobilidade aos radicais durante a formação das cadeias poliméricas (Lovell *et al.*, 2001) e permite que maior número de ligações cruzadas possa se formar. O pré-aquecimento de resina composta a 54° ou 60°C resultou em aumento de 87% a 99% (de 3°C a 60°C) no GC em espécimes com 2mm de espessura quando fotoativadas (Daronch *et al.*, 2005).

A grande maioria dos trabalhos publicados na literatura sobre GC e propriedades mecânicas de cimentos resinosos realiza os testes a temperatura ambiente, entre 22°C e 24°C (Braga *et al.*, 2002; Kumbuloglu *et al.*, 2004; Lu *et al.*, 2005; Pace *et al.*, 2007; Yoshida *et al.*, 2007; Meng *et al.*, 2008; Saskalauskaite *et al.*, 2008; Vrochari *et al.*, 2009; Aguiar *et al.*, 2010 e Ilie e Simon, 2012) o que pode levar a uma subinterpretação dos resultados alcançados clinicamente (*in vivo*). Por outro lado, quando a temperatura foi elevada a valores próximos dos fisiológicos ou maiores (30°C a 60°C) durante o desenvolvimento da reação de polimerização de cimentos resinosos de dupla cura, os resultados encontrados foram sempre superiores (GC, dureza Vickers, resistência de união, contração) aos relatados nos estudos relacionados acima (Flury *et al.*, 2011; Kitzmuller *et al.*, 2011 e Oliveira *et al.*, 2012).

Além do GC final, o aumento da temperatura também é responsável por alterar o tempo da cinética de polimerização. O aumento da mobilidade molecular permite que a propagação da reação se mantenha por mais tempo antes da desaceleração e término. A temperatura de transição vítrea da mistura reagente aumenta com o aumento da conversão. Dessa forma, maior GC é alcançado num tempo menor (taxa máxima de conversão) quando a temperatura é aumentada

(Daronch *et al.*, 2006). Adicionalmente, menos energia (tempo de fotoativação) é necessária para que a resina composta alcance GC similares ou superiores (Daronch *et al.*, 2006). Ainda com relação à cinética de polimerização, a temperatura é responsável pela diminuição no tempo necessário para que a taxa máxima de conversão seja alcançada, resultando numa aceleração total na finalização da reação (vitrificação) (Daronch *et al.*, 2006).

3. Proposição

Este trabalho teve a finalidade de investigar o Grau de Conversão (GC) juntamente com a propriedade mecânica de Resistência à Flexão Biaxial (RFB) de 3 cimentos resinosos com características distintas na formulação: convencional, autocondicionante e autoadesivo em 3 condições de temperatura isotérmicas de 20°C, 30°C e 40°C no modo autopolimerizado.

A hipótese considerada foi de que a temperatura de polimerização influencia positivamente a cinética de polimerização (1), o GC (2) e a resistência mecânica (3) dos cimentos resinosos *dual* no modo autopolimerizado.

4. Material e Métodos

Três cimentos resinosos *dual* disponíveis no mercado foram utilizados neste estudo. O RelyX ARC (cimento resinoso convencional) (3M ESPE) - RA, Panavia F 2.0 (cimento resinoso autocondicionante) (Kuraray) - PF e RelyX Unicem 2 Automix (cimento resinoso autoadesivo) (3M ESPE) - RU. Composição, lote e fabricante estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1. Materiais, composição, fabricantes e lote utilizados no estudo.

Material	Composição*	Fabricante	Lote
Panavia F2.0	Pasta A: 10-metacriloxidecil (MDP), dimetacrilatos hidrófobos e hidrófilos, peróxido de benzoíla, canforoquinona, sílica coloidal.	Kuraray Co., Osaka, Japan	#0488AA
	Pasta B: fluoreto de sódio, dimetacrilatos hidrófobos e hidrófilos, dietanol-para-toluidina, sulfonato de sódio benzênico isopropílico-T, vidro de bário, dióxido de titânio, sílica coloidal.		#0250AA
ED Primer	Primer A: 2-hidroxietil metacrilato (HEMA), MDP, ácido salicílico NM, dietanol-para-toluidina, água.	Kuraray Co., Osaka, Japan	#0297BA
	Primer B: ácido salicílico NM, sulfonato de sódio benzênico isopropílico-T, dietanol-para-toluidina, água.		#0171BB
RelyX Unicem 2 Automix	Pó vítreo silanizado, ácido 2-propanóico, 2-metil-, 1,1'-[1-(hidroximetil)-1,2-etanedil] éster, 2-hidroxil-1,3-propanedil dimetacrilato e óxido fosforoso, trietilenoglicol dimetacrilato (TEGDMA), sílica silanizada, persulfato de sódio, pó vítreo, terbutil-peróxido 3,5,5-trimetilhexanoato.	3M ESPE Dental Products, Saint Paul, MN, EUA	#440709
RelyX ARC	Cerâmica silanizada, trietilenoglicol dimetacrilato (TEGDMA), bisfenol diglicidil metacrilato (BISGMA), sílica silanizada, polímero dimetacrilato, 2-benzotrizolil-4-metilfenol, peróxido de benzoíla.	3M ESPE Dental Products, Saint Paul, MN, EUA	#N269616

*Informações fornecidas pelos fabricantes.

1. Modo de confecção

RA (*clicker*) foi dispensado sobre bloco de papel impermeável e manipulado com espátula de plástico por 20s. PF foi preparado seguindo as recomendações de trabalho anterior (Faria-e-Silva *et al.*, 2009) no qual as proporções de cada componente foram calculadas para simular o modo de aplicação *in vivo*. Neste método, 1 gota de cada líquido do ED primer (A e B) foram dispensadas em casulo plástico, misturadas por 10s e então ventiladas por 5s para promover a evaporação do solvente. Imediatamente, 27mg (1/4 de volta) de cada pasta foi dispensada sobre bloco de papel impermeável e misturada com espátula de plástico por 5s. Então, 0,1ml (1,4mg) da solução foi adicionada ao cimento previamente misturado e manipulado por mais 15s. RU foi dispensado diretamente da ponta automisturadora fornecida pelo fabricante. Todos os materiais foram manipulados à temperatura ambiente (23°C).

2. FT-IR

Um Espectrômetro Infra-Vermelho Transformado de Fourier (FT-IR) (FTS-40, Digilab-Biorad, Cambridge, MA) contendo uma plataforma controladora de temperatura (TCS - Temperature Controlled Stage) (Heatable Golden Gate ATR, MkII, SPECAC Inc., Smyrna, GA, USA) de diamante (ATR - Diamond- Attenuated Total Reflectance) (TCS-ATR) foi programado para obter *scans* em tempo real após a colocação do cimento (Figura 1). As temperaturas empregadas para polimerização dos compósitos foram 20°, 30° e 40°C. Para estabelecer a temperatura abaixo da temperatura ambiente, um dispositivo contendo água fria circulando através de uma mangueira foi montado sob a superfície.

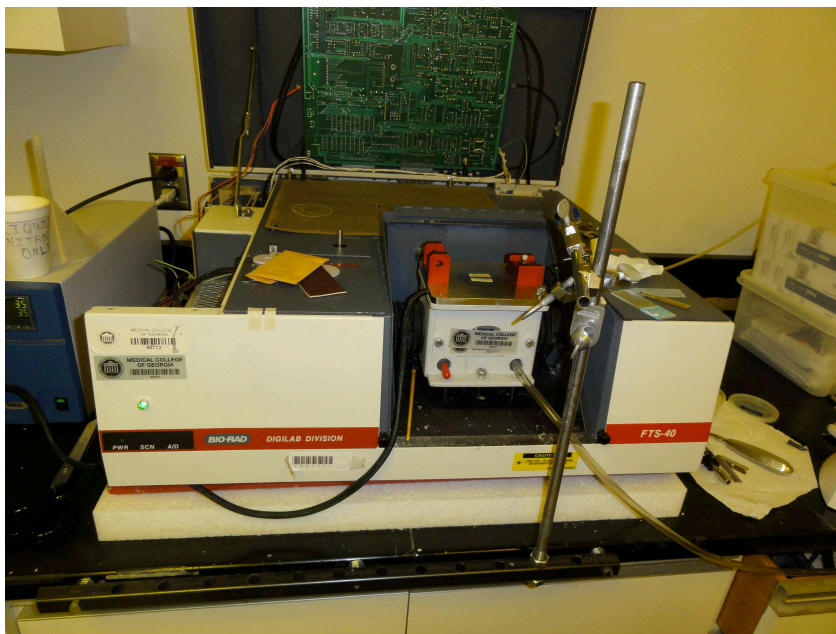


Figura 1. Equipamento TCS-ATR.

Tiras de fita adesiva foram coladas de cada lado do dispositivo TCS-ATR a fim de fornecerem um padrão vertical da espessura do filme de cimento sobre a plataforma. Uma pequena quantidade de cimento foi colocada diretamente sobre a superfície do dispositivo TCS-ATR (Figura 2). Após a acomodação do material sobre o diamante, colocamos uma tira de poliéster (Patterson Dental, St. Paul, MN, USA) sobre ele e então pressionamos uma lâmina de vidro (mantida sobre a superfície com a temperatura controlada) para formar um filme delgado ($\sim 0,1$ mm) de cimento (Figura 3). Para o RA, 25 a 30s se passaram entre início da manipulação e início da mensuração sobre o ATR. Para o PF, um intervalo de aproximadamente 45s se passou entre o início da manipulação das pastas e sua acomodação sobre a plataforma do ATR antes do início da leitura pelo *scan* do

FT-IR e para o RU o tempo aproximado foi de 10s. As amostras foram deixadas para se autopolimerizarem em ambiente livre de luz azul.

A obtenção dos *scans* foi feita continuamente a cada 5s durante 1 hora (720 *scans* em 3600 segundos) capturados entre 1680 e 1550 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1} . O GC em 1 hora foi determinado através da monitoração das alterações nas taxas de absorbância entre os picos formados pelas formas alifáticas e aromáticas das ligações de carbono (1636 cm^{-1} /1608 cm^{-1}) (Ruyter and Svendsen, 1978; Ferracane and Greener, 1984; Rueggeberg et al., 1990) (Figura 4). Cada situação foi repetida 5 vezes não consecutivas conforme distribuição aleatória feita por software específico.

Os dados coletados foram provenientes da mudança dos valores captados a partir da colocação do material não polimerizado sobre a superfície do ATR até o final de 1 hora sendo que as diferenças de tempo iniciais foram contabilizadas.

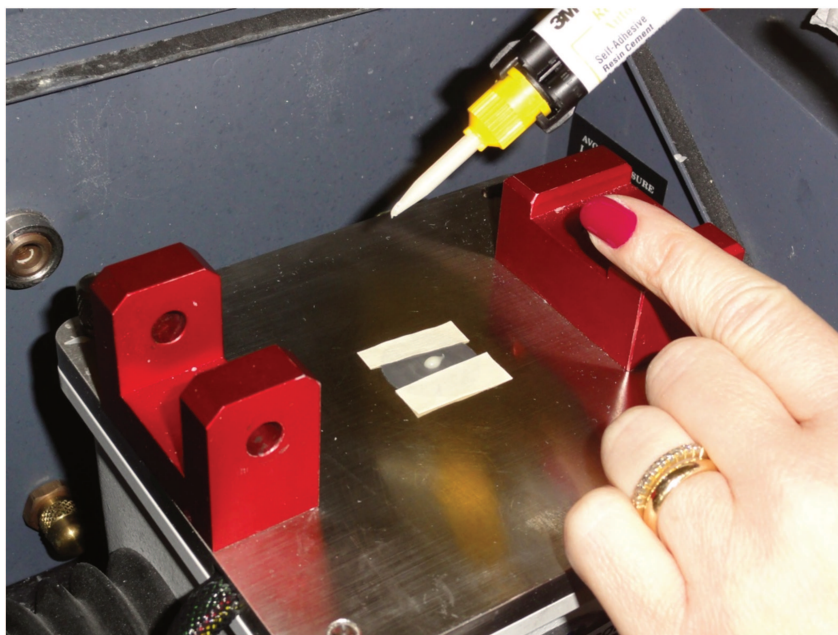


Figura 2. Tiras de fita adesiva colocadas lateralmente à área de leitura servindo como limitadoras de espessura do filme de cimento.

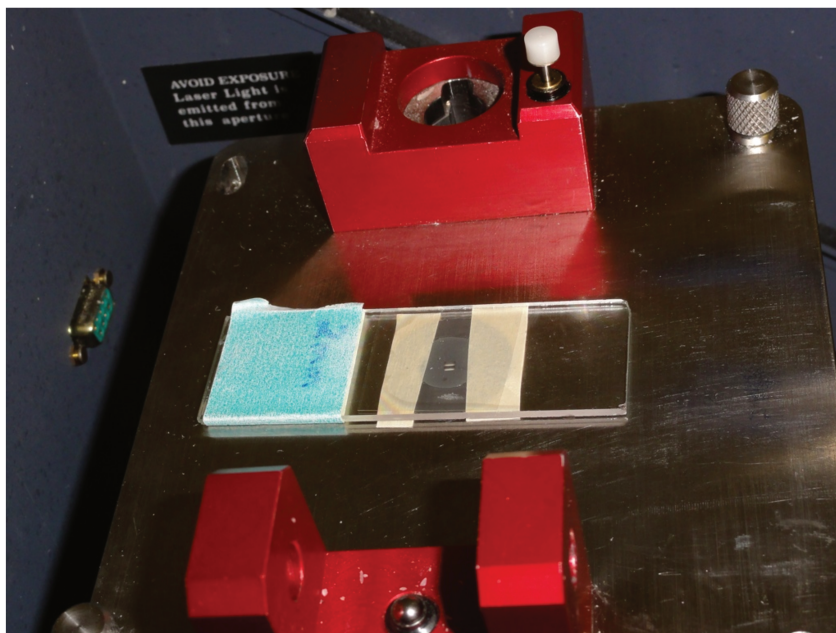


Figura 3. Lâmina de vidro pressionada sobre a porção de cimento sobre o ATR.

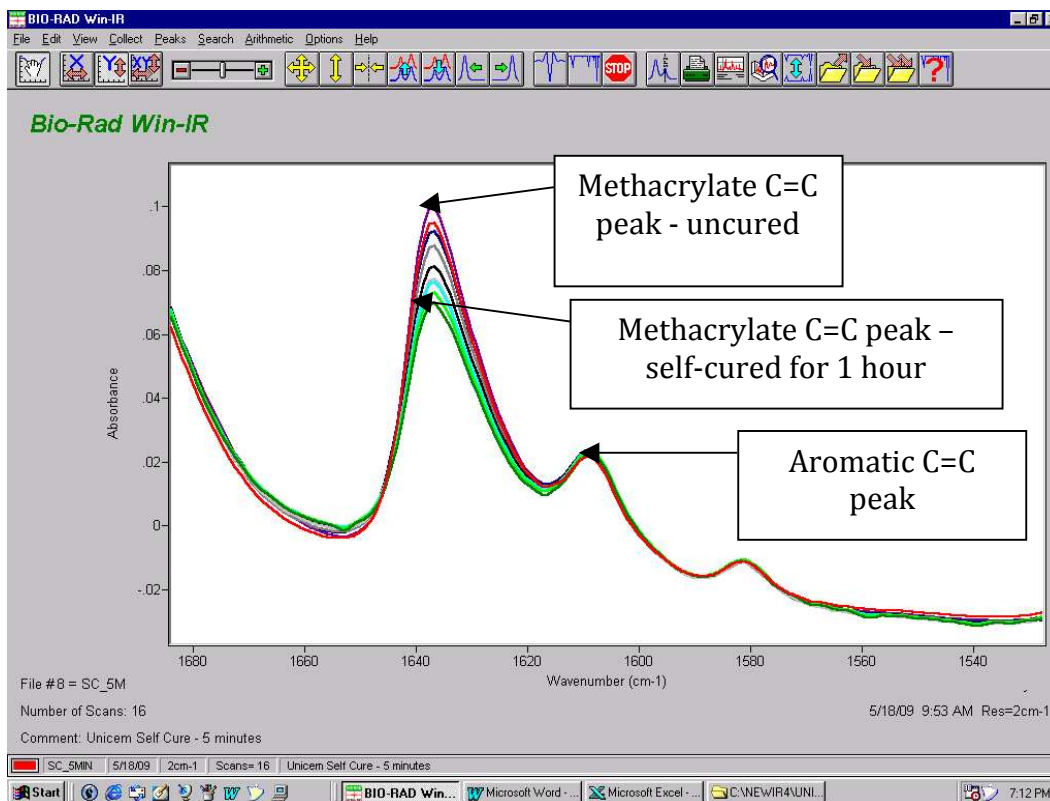


Figura 4. *Scans* obtidos para o mesmo espécime ao longo de 1 hora durante autopolimerização.

3. Resistência à flexão biaxial

Para a confecção dos espécimes que foram submetidos aos testes de RFB, os materiais foram manipulados da mesma maneira como descrito anteriormente, com a diferença que foram inseridos diretamente em moldes de teflon (Cannon Gasket, Inc., Upland, CA, USA) medindo 6,5mm de diâmetro por 0,5mm de espessura (Figura 5). Os moldes foram posicionados (vazios) previamente sobre tira de poliéster e sobre a superfície com a temperatura controlada (20°, 30° e 40°C) para que fossem adquirindo a temperatura desejada. O material manipulado foi então levado diretamente sobre os moldes e com o auxílio de lâmina de vidro e presilha de pressão foram padronizados quanto à

espessura. Os espécimes foram mantidos isotermicamente por 1 hora em ambiente escuro (dentro de estufa para as temperaturas de 30° e 40°C e sobre plataforma resfriada pelo mesmo sistema do FT-IR) . Imediatamente após este período, as amostras foram retiradas dos moldes e os excessos foram recortados com lâmina de bisturi #15. Um paquímetro digital (Mitutoyo, Tóquio, Japão) com acuidade de 0,01mm foi usado para medir a espessura e o diâmetro dos espécimes antes de serem levados à maquina de teste. As medidas foram computadas para cálculo individual da RFB de cada espécime através de programa computadorizado.

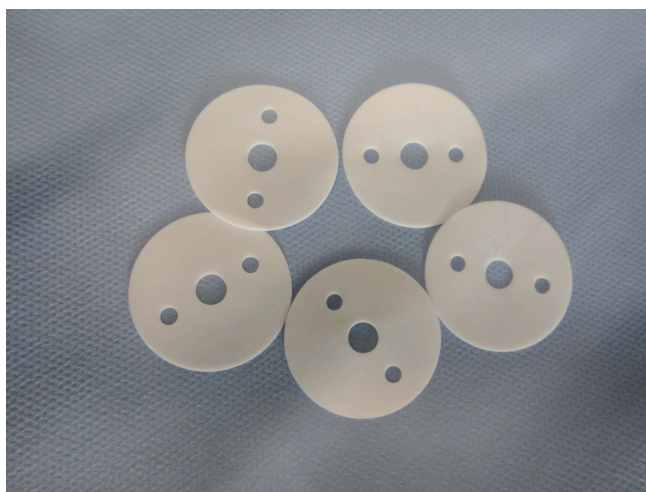


Figura 5. Moldes de Teflon para confecção dos espécimes.

3.1. Dispositivo

Um dispositivo de alumínio, especialmente confeccionado a partir de uma placa plana de alumínio contendo uma abertura central (8 mm de diâmetro e apoio circunferencial de 1mm) e 5 mm de profundidade foi usado para os ensaios (Figuras 6 e 7).

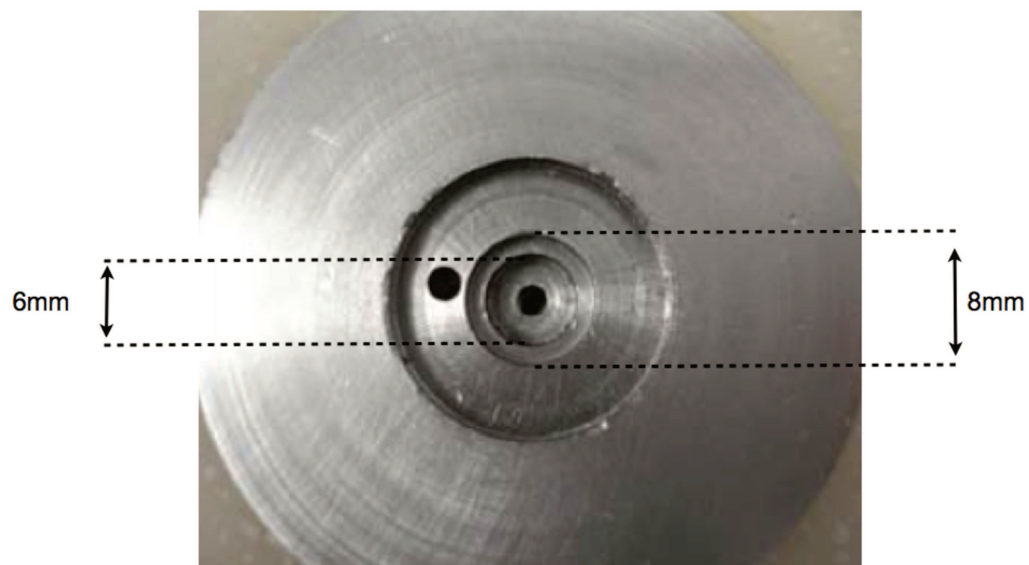


Figura 6. Dispositivo de alumínio desenvolvido para realização do teste RFB.

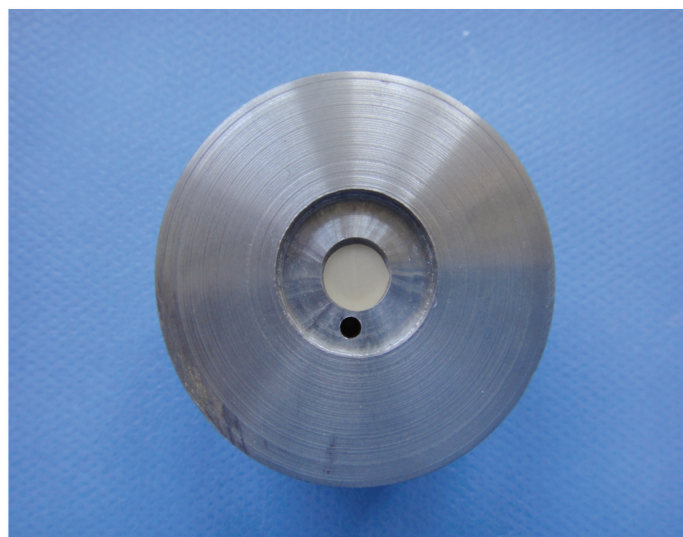


Figura 7. Espécime posicionado sobre o dispositivo para realização do teste de RFB.

Uma haste metálica contendo uma hemi-esfera flutuante de 0,5mm de diâmetro na sua extremidade inferior consistiu na parte móvel que seria deslocada verticalmente sobre o centro do dispositivo. Os discos de cimento foram colocados no dispositivo e a parte plana da hemi-esfera foi posicionada exatamente no centro do espécime. (Figura 8) Uma máquina universal de teste (modelo 5844, Instron Corp., Norwood, MA) com velocidade de 1.27 mm/min. até a fratura (Figura 9) realizou os ensaios. Foram feitas 10 repetições para cada condição. (Figuras 10A e 10B) Os resultados foram capturados e armazenados em computador com software específico que também calculou os coeficientes de deformação de cada amostra antes da fratura.

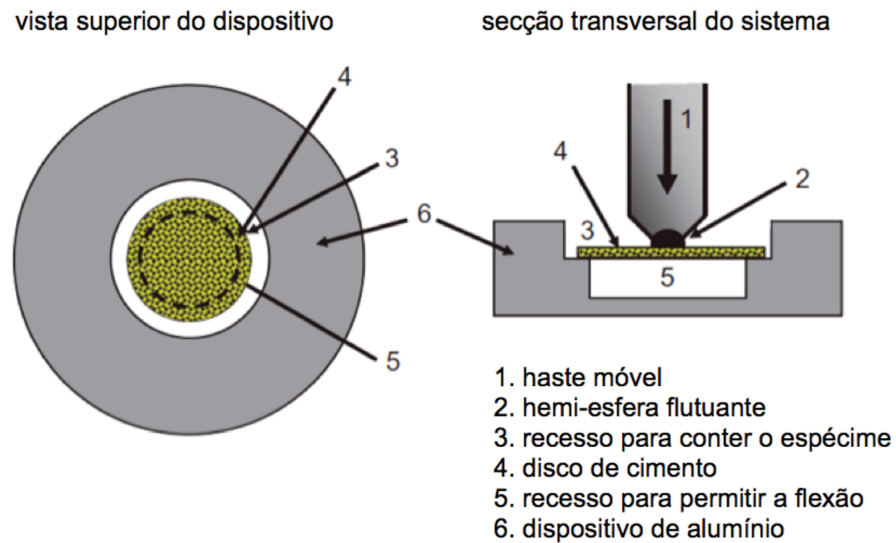


Figura 8. Esquema detalhado do espécime posicionado sobre o dispositivo para realização do teste RFB. (adaptado de Rueggeberg *et al.*, 2009)

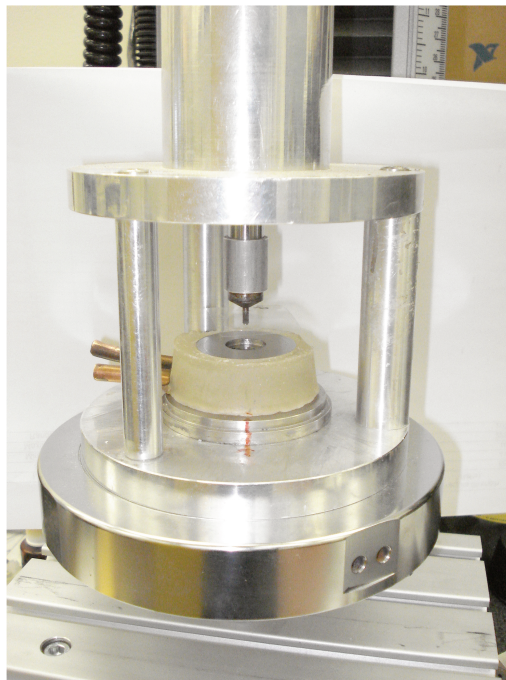
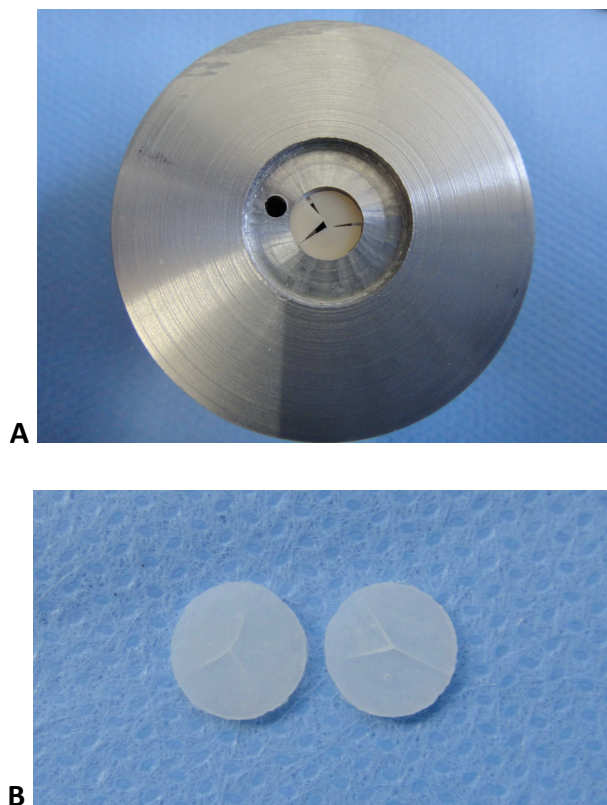


Figura 9. Dispositivo posicionado na máquina de teste Instron.



Figuras 10A e 10B. Espécimes fraturados após o carregamento. Notar o padrão Y de distribuição da fratura.

Análise Estatística

Os valores de GC foram comparados apenas entre cada cimento e não entre cimentos. Para cada cimento, os valores de GC em 1h, foram analisados entre as temperaturas avaliadas (20°, 30°, 40°C) usando análise de variância de 1-fator e o teste de Tukey *post-hoc* ($p=0,05$). Os valores de RFB foram submetidos à análise de variância de 2-fatores (temperatura e material) e teste de Tukey *post-hoc* ($p=0,05$). As análises de variância foram feitas usando o software Statview 3.

5. Resultados

Grau de Conversão (GC)

A temperatura teve influência significativa no GC dos cimentos RA e RU, mas não no PF. Os valores de GC em função da temperatura estão dispostos no Quadro 1.

Quadro 1. Grau de conversão (desvio padrão) em função da temperatura (1h).

ISOTHERMAL TEMPERATURE (°C)	RELY•X ARC (%)	PANAVIA F2.0 (%)	RELY•X UNICEM (%)
20	59,7 (0,7) c	60,7 (1,7) a	33,3 (1,8) c
30	66,6 (0,7) b	60,9 (2,4) a	42,3 (2,6) b
40	71,2 (0,6) a	61,3 (2,2) a	49,8 (1,2) a

Letras minúsculas representam diferença estatística dentro de cada coluna. ($P < 0,05$)

Quanto maior foi a temperatura, maior foi o GC dos cimentos RA e RU sendo que todos os valores foram estatisticamente diferentes. O cimento PF apresentou comportamento diferente mantendo o GC inalterado e sem diferença estatística nas 3 temperaturas avaliadas.

Cinética de Polimerização

A temperatura influenciou a cinética de polimerização dos 3 cimentos ao longo de 1 hora. (Figuras 11, 12 e 13) Embora cada um deles tenha exibido um perfil de desenvolvimento de reação diferente, de modo geral, quanto mais alta foi a temperatura, mais rápido ocorreu o tempo de presa (*setting time*). O cimento

RU se mostrou mais dependente da temperatura, enquanto que o PF foi o menos influenciado.

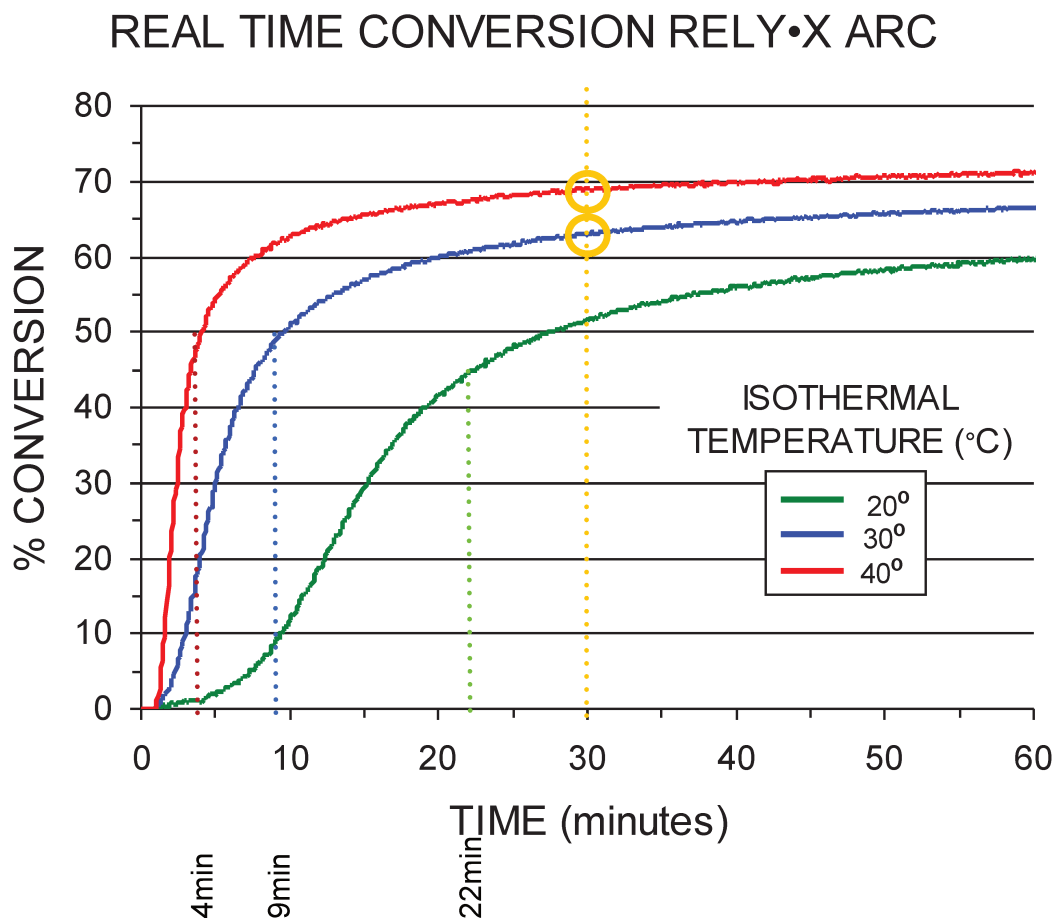


Figura 11. Grau de conversão do RelyX ARC autopolimerizado ao longo de 1 hora em temperaturas diferentes.

Para o cimento RA a velocidade da reação foi diferente nas 3 temperaturas. A 30°C e 40°C a reação química se iniciou praticamente ao mesmo tempo (~2 minutos) porém aos 20°C o início foi muito lento e a reação demandou até 5 minutos para começar a acelerar. A 40°C o cimento precisou de

menos tempo para alcançar o tempo de presa inicial porém aos 30 min as duas temperaturas, de 30 e 40°C haviam alcançado estabilidade no GC e permaneceram constantes ao longo de 1 hora. Já aos 20°C , a reação foi sempre mais lenta e mostrou estar ainda se desenvolvendo ao final de 1 hora. O tempo de presa inicial variou entre 4 min e 22 min (20°C e 40°C respectivamente) (Figura 11).

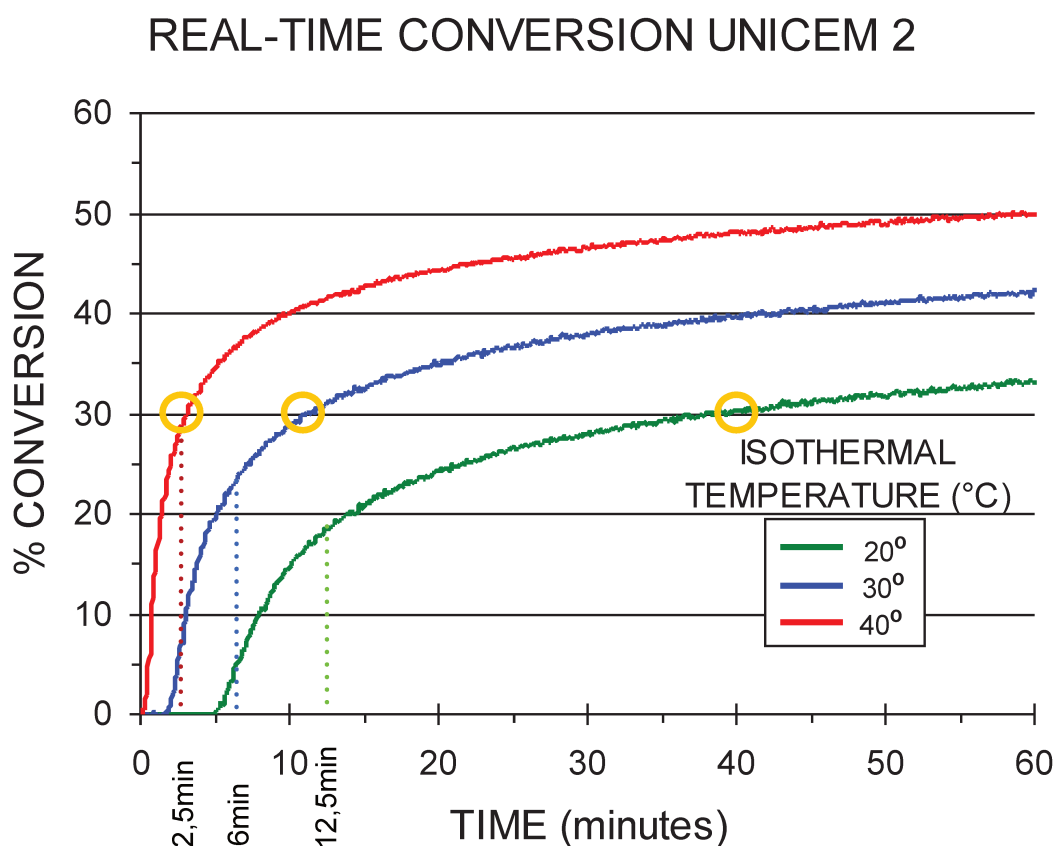


Figura 12. Grau de conversão do RelyX Unicem 2 autopolimerizado ao longo de 1 hora em temperaturas diferentes.

Para o RU a temperatura de 20°C retardou significativamente o início da reação, que só começou 5 minutos após a mistura e levou 40 min para alcançar apenas 30% de GC. Quando a temperatura foi elevada para 30°C o tempo inicial baixou para aproximadamente 2 min e os mesmos 30% de GC foram alcançados muito mais rapidamente (12 min). A 40°C o início da reação química foi praticamente imediato (<1 min) e precisou de apenas 2,5 min para alcançar o mesmo GC. O tempo de presa inicial variou entre 2,5 min e 12,5 min (20°C e 40°C respectivamente) (Figura 12).

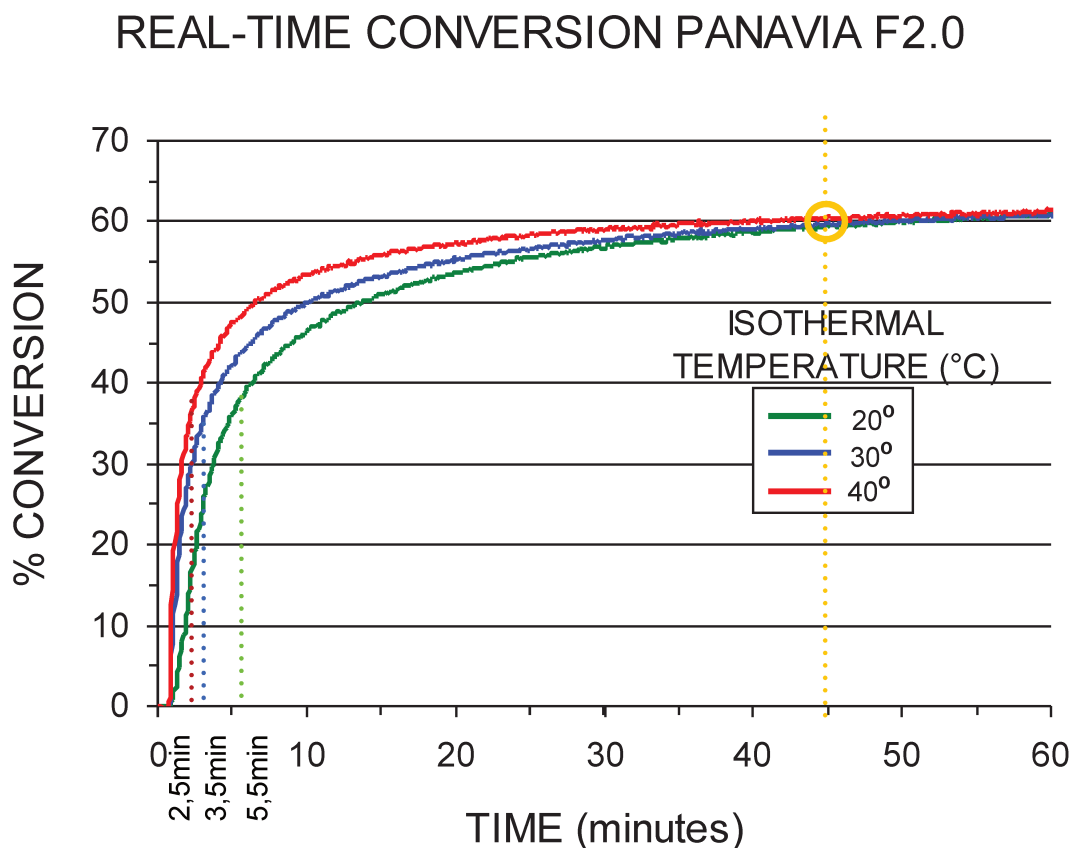


Figura 13. Grau de conversão Panavia F2.0 autopolimerizado ao longo de 1 hora em temperaturas diferentes.

Para o PF, o início da reação aconteceu em aproximadamente 1 min independente da temperatura, porém quanto maior a temperatura, mais rápida foi a reação. O traçado gráfico mostrou que o cimento precisou de aproximadamente 6 min para atingir 50% de GC a 40°C, sendo que esta mesma porcentagem só foi alcançada aos 10 min a 30°C e 13 min a 20°C. Ainda assim, após aproximadamente 45 min todos estavam no mesmo patamar de polimerização e se mantiveram constantes até 1 hora. O tempo de presa inicial do PF nas 3 temperaturas variou muito pouco, entre 2,5 e 5,5 min (20°C e 40°C respectivamente) (Figura 13).

Resistência à Flexão Biaxial (RFB)

Os valores de RFB dos cimentos RA e RU aumentaram com a elevação da temperatura e foram diferentes estatisticamente para 20°C, 30°C e 40°C. Para o cimento PF, apenas a temperatura de 40°C foi significativamente diferente e superior. (Quadro 2 e Figura 14)

Quadro 2. Resistência à flexão biaxial (desvio padrão) dos cimentos em função da temperatura.

TEMP (°C)	RELY•X ARC (MPa)	PANAVIA F2.0 (MPa)	RELY•XUNICEM2 (MPa)
20	81 (11) cA	77 (15) bA	52 (6) cB
30	110 (19) bA	76 (17) bB	66 (4) bB
40	147 (10) aA	100 (9) aB	89 (11) aC

Letras minúsculas (temperatura – em coluna) e letras maiúsculas (cimento – em linha) semelhantes não tem significância estatística ($p > 0,05$).

Com relação aos materiais, o cimento RU apresentou valores estatisticamente diferentes e inferiores ao RA e ao PF a 20°C (RA=PF>RU). Entretanto, na temperatura de 30°C o valor de RFB do cimento RU não diferiu estatisticamente do valor gerado pelo PF, mas ambos foram diferentes estatisticamente e inferiores quando comparados ao cimento RA (RA>PF=RU). À temperatura de 40°C, os 3 cimentos foram estatisticamente diferentes, sendo que o RA apresentou o maior valor e o RU o menor (RA>PF>RU). (Quadro 2 e Figura 14)

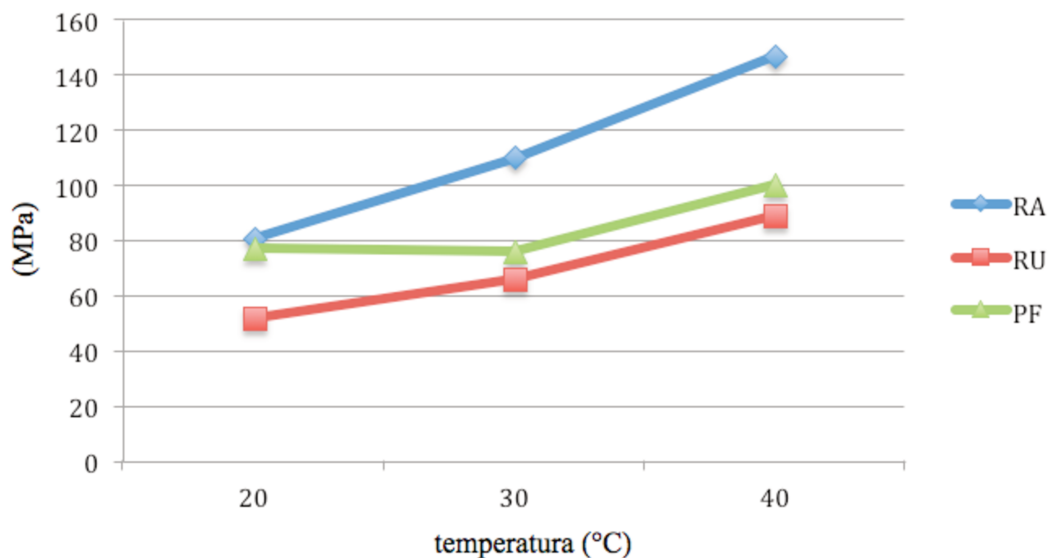


Figura 14. Resistência à flexão biaxial (MPa) dos materiais autopolimerizados após 1 hora em função da temperatura isotérmica de armazenagem.

6. Discussão

A hipótese considerada foi parcialmente aceita. A temperatura foi capaz de influenciar a cinética de polimerização de todos os cimentos avaliados (1- aceita), entretanto, com relação ao GC, um dos cimentos se manteve inalterado (2- parcialmente aceita). Com relação à propriedade mecânica, a temperatura foi capaz de influenciar a RFB dos cimentos estudados com exceção de um deles que só mostrou diferença na maior temperatura (3- parcialmente aceita).

Conforme a literatura, o aumento da temperatura melhora significativamente o GC das resinas compostas fotoativadas (Daronch *et al.*, 2005; Price *et al.*, 2011). Adicionalmente, foi demonstrado que a temperatura interna da porção coronária dental verificada durante o preparo cavitário *in vivo* foi confirmada ser entre 28°C e 30°C (Rueggeberg *et al.*, 2010). Seguindo estas determinações, nós mostramos que os cimentos resinosos *dual* avaliados no seu modo autopolimerizável também apresentaram influência das temperaturas próximas às intrabucais no desenvolvimento da reação de polimerização (30°C).

Quanto maior foi a temperatura, menor foi o tempo de presa inicial (*setting time*) dos cimentos. Segundo a ISO 4049, o tempo de presa inicial é o tempo levado para ocorrer a maior parte de propagação da reação, quando então, ela começa a diminuir (desaceleração) e a formação da rede polimérica inicia sua fase final. Segundo Horie *et al.*, (1975) a formação da rede ocorre após o estágio inicial de propagação das cadeias poliméricas, porém, neste momento uma porcentagem muito maior de duplas ligações de carbono reagiram para formar cadeias de polímeros lineares do que ligações cruzadas (Ferracane, 1985).

Embora os dados da cinética de polimerização não tenham sido submetidos à análise estatística, a interpretação dos resultados foi baseada na avaliação dos gráficos gerados durante a leitura em tempo real do GC dos cimentos. Nossos dados estão em concordância com Kitzmuller *et al.* (2011) que relatou diminuição no tempo de presa de cimentos *dual* avaliados no modo autopolimerizável quando comparadas as temperaturas de 23°C e 37°C. Oliveira *et al.* (2012) também mostraram a diminuição no tempo de trabalho em até 90% de cimentos *dual* quando a temperatura foi elevada de 25°C para 50°C. Particularmente para o RU, este dado está em acordo com trabalho de Cantoro *et al.* (2008) onde o aumento da temperatura acelerou intensamente a reação de presa desse cimento, sendo que o pré-aquecimento a 60°C causou a autopolimerização do cimento dentro da própria ponta automisturadora. Ao final de 1 hora, a reação em todas as temperaturas mostrou estar ainda se desenvolvendo, evidenciando um comportamento cinético bastante diferente dos outros cimentos. Esses dados sugerem que o sistema de auto-reação do RU é muito mais dependente da temperatura que o sistema usado no RA. De certa forma, Flury *et al.* (2011) e Arrais *et al.* (2013) também constataram essa dependência. Certamente a principal razão para as diferenças na cinética de reação química entre o dois cimentos resinosos do mesmo fabricante (RA e RU) está na composição. O cimento RA tem como base os monômeros BisGMA e TEGDMA e, para iniciar a reação de autopolimerização a amina terciária (ativador) e o peróxido de benzoíla (iniciador). A temperatura de 20°C manteve o início da reação do RA bastante lento quando comparado a 30°C e 40°C (Figura 11). Conforme Zaman *et al.* (2001), a taxa de degradação do peróxido de benzoíla para formar radicais

ativadores da polimerização aumenta conforme o aumento da temperatura, assim, esses radicais são criados mais rapidamente e maior número de núcleos desencadeadores da reação se formam. Com isso, maior número de monômeros tem a possibilidade de reagir antes da resina entrar na fase de desaceleração e vitrificação (*Thromsdorf effect*) (Daronch *et al.*, 2006). Já o cimento RU contém monômeros hidrófilos e hidrófobos e um outro sistema de oxi-redução baseado no persulfato de sódio e ter-butil peróxido trimetilhilhexanoato (3M ESPE, 2011). Conforme o gráfico (Figura 12), esse sistema iniciador não reagiu durante os primeiros 5 min quando o cimento estava a 20°C, entretanto, a 40°C o início foi praticamente instantâneo, sugerindo ser diretamente dependente da temperatura, informação também verificada por Flury *et al.* (2011). Alguns autores mostraram que o PF é muito dependente do ED primer para o desenvolvimento da sua reação de autopolimerização e que maiores diferenças na sua cinética de polimerização só podem ser notadas quando o sistema das 2 pastas é usado sem adição do ED primer à mistura. Segundo Tezvergil-Mutluay *et al.* (2007), o PF alcançou apenas 27,9% GC aos 15min, contra 61% GC quando fotoativado. Faria-e-Silva *et al.* (2009) compararam o GC do PF com e sem ED primer. No primeiro caso, o cimento alcançou 74% GC e no segundo a reação foi bem mais lenta e só alcançou 50% GC. No trabalho realizado por Flury *et al.* (2011), o teste de dureza Vickers sequer pode ser realizado após 6 min. Como os cimentos foram mantidos e manipulados à temperatura ambiente, o PF provavelmente iniciou sua reação quase que simultaneamente ou até mesmo um pouco antes do início da coleta de *scans*, o que o levou a exibir resultados iguais para o tempo

de início da reação. Entretanto, assim que a mudança de temperatura se estabeleceu, houve influência na velocidade de propagação da mesma.

O GC está ligado às propriedades mecânicas dos materiais poliméricos (Ferracane, 1985; Rueggeberg e Craig, 1988; Acquaviva *et al.*, 2009). Entretanto, o valor isolado do GC não é suficiente para classificar um material, já que a composição monomérica, quantidade e tipo de carga e qualidade de união da carga com a matriz também são responsáveis pelas suas características mecânicas e estas diferem de um cimento para outro (Hofmann *et al.*, 2001; Braga *et al.*, 2002). Consequentemente, o polímero final e sua rede de ligações cruzadas também terá características e propriedades mecânicas diferentes. (Ferracane, 1985; Leprince *et al.*, 2009). A formação da rede polimérica inclui uma mistura de polímeros lineares, cruzados e emaranhados, penetrando segmentos de cadeias, e a totalidade dessa rede é que determina as propriedades do material (Peutzfeldt e Asmussen, 2004). No entanto, para materiais com mesma composição química, quanto maior o número de ligações cruzadas, melhores as propriedades físicas do polímero formado (Leprince *et al.*, 2012). De acordo com Vrochari *et al.* (2009), um cimento *dual* pode ser mais ou menos dependente da luz (ativação física) dependendo do balanceamento dos seus sistemas iniciadores (oxi-redução e fotoiniciadores), podendo favorecer a cura química ou física.

O GC dos cimentos resinosos *dual* RA e RU avaliados na sua forma autopolimerizável aumentou significativamente conforme a temperatura foi aumentada de 20°C para 30°C e 40°C, mas não para o cimento PF. De acordo

com a literatura (Daronch *et al.*, 2006; França *et al.*, 2011; Price *et al.*, 2011), a temperatura aumenta a mobilidade das moléculas durante a reação de polimerização resultando em maior porcentagem de GC. Essa afirmativa está parcialmente em acordo com nossos achados; sim para o RA e RU, mas não para o PF. Os valores de GC tanto do cimento RA como do PF estão na mesma proporção relatada na literatura (59% a 75%, autopolimerizável) (Harashima *et al.*, 1991; Aguiar *et al.*, 2010; Moraes *et al.*, 2011), embora França *et al.* (2011) tenham encontrado valores abaixo destes para o RA próximo à temperatura ambiente (45,3% a 25°C). O cimento RU apresentou GC maior do que aqueles descritos na literatura quando medido na temperatura próxima à de um dente durante preparo cavitário *in vivo* (42,3% a 30°C) ou acima dela (49,8% a 40°C). Estes dados são especialmente importantes quando nos relacionamos com a condição clínica de cimentação de pinos intra-radiculares onde a temperatura é de ~35°C (dados ainda não publicados) e o acesso luminoso muito deficiente, exigindo do cimento um bom desempenho no modo autopolimerizado. Entretanto, a 20°C o valor do GC (33,3%) do RU ficou mais próximo daqueles relatados na literatura (Kumbuloglu *et al.*, 2004; Tezvergil-Mutluay *et al.*, 2007; Moraes *et al.*, 2011), mas acima do relatado por Vrochari *et al.*, 2009 (11% a 23°C). Valores mais baixos de GC (quando comparado aos cimentos resinosos *dual* convencionais) podem estar relacionados à formação de água durante a neutralização da reação do monômero fosfatado com as partículas vítreas do material que provavelmente pode prejudicar a continuidade da reação de conversão (Suh *et al.*, 2003; Saskalauskaite *et al.*, 2008; Moraes *et al.*, 2011).

Curiosamente, o PF não mostrou variação no GC nas diferentes temperaturas, mantendo valores sem diferença estatística a 20°C, 30°C e 40°C. A mistura do cimento (pasta A e B) com o ED primer (A + B) inicia o processo de polimerização química. O ED primer contém o 5-NMSA, HEMA, MDP e somente um iniciador químico: o sal de sulfonato de sódio, que está presente também no cimento resinoso. Este sal é um efetivo agente redutor e possibilita o desenvolvimento da reação de polimerização independente da luz visível (Cantoro *et al.*, 2008). Entretanto, talvez esse sal tenha baixa sensibilidade à temperatura, diferente do sistema peróxido de benzoíla/amina terciária que se degrada mais rapidamente quanto maior for a temperatura (Zaman *et al.*, 2001) (presente no RA) e do sistema presente no RU (persulfato de sódio e ter-butil peróxido trimetilhexanoato) altamente dependente da temperatura conforme nossos resultados. Cabe dizer que o PF também possui peróxido de benzoíla na composição da pasta catalizadora, porém, provavelmente em concentração muito menor. Por outro lado, a menor porcentagem de GC do PF (quando comparado ao RA) pode estar relacionada ao seu alto conteúdo, em peso, de partículas de carga (78% contra 67,5% do RA), que pode dificultar a mobilidade da massa e gerar menor GC (Tezvergüç-Mutluay *et al.*, 2007).

Neste estudo, fizemos o ensaio de resistência à flexão biaxial realizando o carregamento exatamente no centro de espécimes circulares para gerar a máxima tensão no centro do disco. Dessa forma, pudemos minimizar erros de interpretação dos resultados em função de possíveis áreas de falhas nas extremidades das amostras (Rueggeberg *et al.*, 2009). Além disso, discos de

diâmetro e espessura pequenas empregam menor volume de material, minimizando a população de poros e aproximando a similaridade com a condição do volume de material usado *in vivo* (Ito *et al.*, 2005). A ISO (ISO 4049, 2000) recomenda que materiais poliméricos sejam avaliados por testes de resistência à flexão, que indicam a quantidade de força necessária para flexionar e quebrar um material com determinada espessura. A principal vantagem dos testes de flexão é que um estado de tensão pura é gerado em um dos lados da amostra. Clinicamente, a propriedade mecânica de resistência à flexão biaxial indica a capacidade do material resistir às forças decorrentes da mastigação e prevenir o deslocamento de próteses unitárias e de múltiplos elementos, além do processo de infiltração marginal (Lu *et al.*, 2005).

Como era esperado, a resistência à flexão biaxial dos materiais em geral, seguiu o mesmo comportamento encontrado para o GC dos mesmos. A maior lentidão na reação a 20°C pode favorecer a formação de extensas cadeias de polímeros lineares e por consequência, menor grau de ligações cruzadas (Meng *et al.*, 2008), o que reflete diretamente na propriedade mecânica do material. Os valores de RFB de RA e RU aumentaram com a elevação da temperatura e foram diferentes estatisticamente para 20°C, 30°C e 40°C. Esses dados confirmaram a afirmação de estudos prévios que relacionaram GC e propriedades mecânicas quando estas foram avaliadas para o mesmo material (Ferracane, 1985; Rueggeberg e Craig, 1988; Acquaviva *et al.*, 2009; Leprince *et al.*, 2012; França *et al.*, 2011): quanto maior o GC, melhor a propriedade mecânica. Exceção feita para o cimento PF, onde apenas a temperatura de 40°C teve aumento significativo na RFB (Quadro 2 e Figura 13). Esta particularidade

nos levou a questionar e fazer algumas suposições: 1. A mistura das pastas com o ED primer do PF é responsável por iniciar a reação de autopolimerização, que acontece muito rapidamente. Segundo Faria-e-Silva *et al.* (2009), o PF alcançou taxa máxima de polimerização aos 70 segundos após a mistura com ED primer. Seguindo esse pensamento, nós supomos que como os materiais foram manipulados à temperatura ambiente e depois levados às temperaturas isotérmicas para polimerização, a reação de polimerização do PF já estava adiantada de tal forma que a pequena variação na temperatura (de 23°C para 20°C ou 30°C) não foi suficiente para alterar a viscosidade do material de tal forma que pudesse interferir na sua cinética de polimerização. Entretanto, quando ele foi levado a 40°C, a maior diferença na temperatura talvez tenha conseguido elevar mais rapidamente a temperatura da massa antes que esta tivesse desenvolvido a maior parte da sua reação. 2. A baixa sensibilidade à temperatura do sal de sulfonato de sódio também impediu que maior número de ligações fossem realizadas a temperaturas mais próximas da temperatura ambiente (20°C e 30°C). Dessa forma, somente quando a mobilidade molecular foi aumentada mais significativamente (a 40°C), as cadeias poliméricas conseguiram realizar maior número de ligações cruzadas e assim melhorar a propriedade mecânica do cimento, embora o GC tenha se mantido inalterado. Encontramos na literatura somente um trabalho relacionando PF e temperatura (Cantoro *et al.*, 2008). Neste caso, o PF também não mostrou resultados diferentes para as temperaturas de pré-aquecimento a 24°C e 37°C mas sim para temperaturas mais discrepantes como a 4°C e 60°C.

Interessante notar que, para o RA, um pequeno aumento no GC (de 59,7% para 71,2% nas temperaturas de 20°C e 40°C respectivamente) resultou em 81% mais RFB (81MPa para 147MPa a 20°C e 40°C respectivamente). Para o RU, um aumento proporcionalmente maior (49%) no GC (de 33,3% para 49,8% a 20°C e 40°C respectivamente) nas mesmas temperaturas, a melhora na RFB foi de 71% (52MPa para 89MPa). No caso do PF, surpreendentemente, apenas 1% no aumento do GC (60,7% para 61,3% a 20°C e 40°C respectivamente) foi responsável por 30% de ganho de RFB (77MPa para 100MPa) nas mesmas condições. Isso nos fez refletir sobre a capacidade de uma rede polimérica formar ligações cruzadas (equivalente a melhor propriedade mecânica) independente da mensuração do seu GC. Essa proporcionalidade foi menor para o RU, sugerindo que independente do aumento significativo no GC (49%), a sua rede polimérica não foi capaz de formar um número muito maior de ligações cruzadas, o que resultou em menor ganho de RFB quando comparado ao PF. Este cimento (PF) com apenas 1% no aumento do GC foi capaz de gerar ganho significativo de RFB, indicando que o aumento foi certamente no número de ligações cruzadas, mais do que na conversão das duplas ligações de carbono. O monômero base da composição dos cimentos RA e PF é o BisGMA, mas o RA sempre exibiu maior valor de RFB que o PF. Embora este estudo não tenha feito avaliação da quantidade de carga dos cimentos, quanto maior a quantidade de partículas, menor a mobilidade molecular e consequentemente menor a possibilidade de formação de ligações cruzadas (Tezvergil-Mutluay *et al.*, 2007). De acordo com Ferracane e Greener (1986), deve haver um limiar de qualidade de rede polimérica que precisa ser alcançado para produzir resinas de alta

resistência. Depois que essa rede é formada, a resistência se torna menos dependente do GC. RA e PF foram superiores em RFB ao RU nas temperaturas de 20°C e 40°C. Entretanto, quando o RU foi levado à temperatura de um preparo cavitário os valores de RFB não diferiram estatisticamente para o PF e RU (a 30°C). Estes dados evidenciam que embora testes laboratoriais realizados com o RU (autopolimerizado) mostrem valores inferiores aos encontrados para os cimentos resinosos *dual* convencionais (Kumbuloglu *et al.*, 2004; Vrochari *et al.*, 2009; Aguiar *et al.*, 2010; Ilie e Simon, 2012) eles foram realizados a temperatura ambiente (22°C a 24°C) e não podem ser comparados ao seu desempenho clínico. De fato, quando a temperatura foi elevada a valores próximos dos fisiológicos ou maiores durante o desenvolvimento da reação de polimerização, nossos resultados foram sempre superiores aos relatados na literatura. Isso pode explicar o bom desempenho desse cimento em testes clínicos (2, 3 e 4 anos), embora mais tempo seja necessário para sustentação desses achados (Behr *et al.*, 2009; Azevedo *et al.*, 2012; Crisp *et al.*, 2012; Piwowarczyk *et al.*, 2012; Schenke *et al.*, 2012 e Peumans *et al.*, 2013).

De certa forma, nossos resultados tanto em relação ao GC como da RFB mostraram influência do aumento da temperatura, apesar das diferentes composições de cada material. Neste estudo o valor de GC do RU foi menor que o PF na temperatura de 30°C, porém, mesmo assim, a RFB de ambos foi similar, o que mostra que o polímero formado de cada um tem diferentes densidades de ligações cruzadas. Isto também pode explicar o aumento de RFB do PF a 40°C. Nesta temperatura talvez tenha havido maior mobilidade da massa, aumentando

a densidade de ligações cruzadas e a RFB, apesar de ter mantido inalterado o GC.

Assim sendo, nós aconselhamos que os testes mecânicos *in-vitro* devam ser realizados entre 30°C e 40°C para que os materiais à base de resina composta tenham comportamento similar às condições *in vivo*. Além disso, na temperatura próxima à do ambiente bucal, os 3 cimentos resinosos mostraram, na sua condição de autopolimerização, propriedade mecânica (RFB) dentro dos padrões aceitáveis às necessidades clínicas.

7. Conclusão

- A temperatura influenciou a cinética de polimerização de todos os cimentos.
- O tempo de presa inicial foi alcançado em menor tempo quanto maior foi a temperatura.
- A temperatura teve significativa influência no grau de conversão dos cimentos estudados, com exceção do Panavia F2.0.
- A temperatura aumentou a resistência à flexão biaxial dos cimentos.
- Em geral, o cimento resinoso convencional apresentou os maiores valores de grau de conversão e resistência à flexão biaxial.
- Testes *in vitro* deveriam ser realizados entre as temperaturas de 30°C e 40°C para simularem as condições *in vivo*.

Referências

3M ESPE. RelyX Unicem 2 Automix – Material Safety Data Sheet 2011.

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

Aguiar TR, Francescantonio MD, Arrais CAG, Ambrosano GMB, Davanzo C, Giannini M. Influence of curing mode and time on degree of conversion of one conventional and two self-adhesive resin cements. Oper Dent 2010; 35(3): 295-99.

Arrais CAG, Rueggeberg FA, Waller JL, De Goes MF, Giannini M. Effect of curing mode on the polymerization characteristics of dual-cured resin cement systems. J Dent 2008; 36: 418-26.

Arrais CAG, Chagas CL, Munhoz A, Oliveira M, Reis AF, Rodrigues JA. Effect of simulated tooth temperature on the degree of conversion of self-adhesive resin cements exposed to different curing conditions. Oper Dent 2013; Epub ahead of print.

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

Azevedo CG, De Goes MF, Ambrosano GMB, Chan DCN. 1-year clinical study of indirect resin composite restorations luted with a self-adhesive resin cement: Effect of enamel etching. Braz Dent J 2012; 23(2): 97-103.

Ban S e Anusavice KJ. Influence of test method on failure stress of brittle dental materials. J Dent Res 1990; 69 (12): 1791-9.

Behr M, Rosentritt M, Wimmer J, Lang R, Kolbeck C, Burgers R, Handel G. Self-adhesive resin cement versus zinc phosphate luting material: A prospective clinical trial begun 2003. Dent Mater 2009; 25: 601-4.

Bitter K, Paris S, Pfuertner C, Neumann K, Kielbassa AM. Morphological and bond evaluation of different resin cements to root dentin. Eur J Oral Sci 2009; 117 (3): 326-33.

Braga RR, Cesar PF, Gonzaga CC. Mechanical properties of resin cements with different activation modes. J Oral Rehab 2002; 29: 257-62.

Bueno ALN, Arrais CAG, Jorge ACT, Reis AR, Amaral CM. Light-activation through indirect ceramic restorations: does the overexposure compensate for

the attenuation in light intensity during resin cement polymerization? J Appl Oral Sci 2011; 19(1): 22-7.

Cadenaro M, Pashley DH, Marchesi G, Carrilho M, Antoniolli F, Mazzoni A, Tay FR, Di Lenarda R, Breschi L. Influence of chlorhexidine on the degree of conversion and E-modulus of experimental adhesive blends. Dent Mater 2009; 25(10):1269-74.

Cantoro A, Goracci C, Papacchini F, Mazzitelli C, Fadda GM, Ferrari M. Effect of pre-cure temperature on the bonding potencial of self-etch and self-adhesive resin cements. Dent Mat 2008; 24: 577-83.

Cheong C, King NM, Pashley DH, Ferrari M, Toledano M, Tay FR. Incompatibility of self-etch adhesives with chemical/dual-cured composites: two-step vs one-step systems. Oper Dent 2003; 28(6): 747-55.

Cook WD, Beech DR, Tyas MJ. Resin-based restorative materials – a review. Aust Dent J 1984; 29: 291-5.

Crisp RJ, Cowan AJ, Thompson O, Tulloch N, Burke FJT. A clinical evaluation of all-ceramic bridges placed in patients attending UK general dental practices: Three-year results. Dent Mater 2012: 229-36.

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

Daronch M, Rueggeberg FA, De Goes MF, Giudici R. Polymerization kinetics of pre-heated composite. J Dent Res 2006; 85(1): 38-43.

De Goes MF. Cimentos resinosos. In: Baratieri LN e Chain M. Restaurações estéticas com resinas compostas em dentes posteriors. São Paulo: Artes Médicas, 1998; 12:169-76.

Dewaele M, Asmussen E, Peutzfeldt A, Munksgaard EC, Benetti AR, Finné G, Leloup G, Devaux J. Influence of curing protocol on selected properties of light-curing polymers: Degree of conversion, volume contraction, elastic modulus, and glass transition temperature. Dent Mat 2009; 25: 1576-84.

Faria-e-Silva AL, Moraes RR, Ogliari FA, Piva E, Martins LR. Panavia F: the role of the primer. J Oral Sci. 2009 Jun;51(2):255-9.

Ferracane JL. Correlation between hardness and degree of conversion during the setting reactions of unfilled dental restorative resins. Dent Mater 1985; 1: 11-4.

Ferracane JL, Greener EH. The effect of resin formulation on the degree of conversion and mechanical properties of dental restorative resins. J Biomed Mater Res 1986; 20(1): 121-31.

Ferracane JL, Stansbury JW, Burke FJT. Self-adhesive resin cements - chemistry, properties and clinical considerations. Review Article. J Oral Rehab 2011; 38: 295-314

Fleming GJ, Shelton RM, Marquis PM. The influence of clinically induced variability on the bi-axial fracture strength of cemented aluminous core porcelain discs. Dent Mater 1999; 15(1): 62-70.

Flury S, Peutzfeldt A, Lussi A. The effect of polymerization procedure on Vickers hardness of dual-curing resin cements. Am J Dent 2011; 24(4): 226-32.

França FA, Oliveira M, Rodrigues JA, Arrais CA. Pre-heated dual-cured resin cements: analysis of the degree of conversion and ultimate tensile strength. Braz Oral Res 2011; 25(2): 174-9.

Frassetto A, Navarra CO, Marchesi G, Turco G, Di Lenarda R, Breschi L, Ferracane JL, Cadenaro M. Kinetics of polymerization and contraction stress development in self-adhesive resin cements. Dent Mat 2012; 28: 1032-9.

Gerth HU, Dammaschke T, Zuchner H, Schafer E. Chemical analysis and bonding reaction of RelyX Unicem and Bifix composites - a comparative study. Dent Mater. 2006; 6: 934-41.

Gordan VV, Patel SB, Barret AA, Shen C. Effect of surface finishing and storage media on bi-axial flexure strength and microhardness of resin-based composite. Oper Dent 2003; 28(5): 560-7.

Harashima I, Nomata T, Hirasawa T. Degree of conversion of dual cured composite luting agents. Dent Mater J 1991; 10(1):8-17.

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

Horie K, Otagawa A, Muraoka M, Mita I. Calorimetric investigation of polymerization reactions versus crosslinked copolymerization of methylmethacrylate with ethylene dimethacrylate. J Polym Sci Polym Chem 1975; 13(2): 445-54.

Ilie N, Simon A. Effect of curing mode on the micro-mechanical properties of dual-cured self-adhesive resin cements. Clin Oral Invest 2012; 16: 505-12.

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

Ito S, Hashimoto M, Wadgaonkar B, Svizero N, Carvalho RM, Yiu C, Rueggeberg FA, Foulger S, Saito T, Nishita Y, Yoshiyama M, Tay FR, Pashley DH. Effects of resin hydrophilicity on water sorption and changes in modulus of elasticity. *Biomater* 2005; 26(33): 6449-59.

Jayasooriya PR, Pereira PN, Nikaido T, Tagami J. Efficacy of a resin coating on bond strengths of resin cement to dentin. *J Esthet Restor Dent* 2003; 15 (2): 105-13.

Kitzmuller K, Graf A, Watts D, Schedle A. Setting kinetics and shrinkage of self-adhesive resin cements depend on cure-mode and temperature. *Dent Mat* 2011; 27: 544-51.

Knezevic A, Zeljezic D, Kopjar N, Tarle Z. Cytotoxicity of composite materials polymerized with LED curing units. *Oper Dent* 2008;33(1):23-30.

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

Leprince J, Lamblin G, Truffier-Boutry D, Demoustier-Champagne S, Devaux J, Mestdagh M, Leloup G. Kinetic study of free radicals trapped in dental resins stored in different environments. *Acta Biomater* 2009; 5(7): 2518-24.

Leprince JG, Leveque P, Nysten B, Gallez B, Devaux J, Leloup G. New insight into the “depth of cure” of dimethacrylate-based dental composites. *Dent Mat* 2012; 28: 512-20.

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

Lu H, Mehmood, Chow A, Powers JM. Influence of polymerization mode on flexural properties of esthetic resin luting agents. *J Prosthodont* 2005; 94(6): 549-54.

Meng X, Yoshida K, Atsuta M. Influence of ceramic thickness on mechanical properties and polymer structure of dual-cured resin luting agents. *Dent Mat* 2008; 24:594-9.

Moraes RR, Boscato N, Jardim PS, Schneider LFJ. Dual and self-curing potential of self-adhesive resin cements as thin films. *Oper Dent* 2011; 36(6): 635-42.

Nakamura T, Wakabayashi K, Kinuta S, Nishida H, Miyamae M, Yatani H. Mechanical properties of new self-adhesive resin-based cement. J Prosthodont Res 2010; 54: 59-64.

O'Donnell JNR, Langhorst SE, Fow MD, Antonucci JM, Skrtic D. Light-cured dimethacrylate-based resins and their composites: comparative study of mechanical strength, water sorption and ion release. J Biomed Mater Res 2008; 23(3): 207-26.

Oliveira M, Cesar PF, Giannini M, Rueggeberg FA, Rodrigues J, Arrais CA. Effect of temperature on the degree of conversion and working time of dual-cured resin cements exposed to different curing conditions. Oper Dent 2012; 37(3): 1-10.

Pace LL, Hummel SK, Marker VA, Bolouri A. Comparison of the flexural strength of five adhesive resin cements. J Prosthodont 2007; 16(1): 18-24.

Palin WM, Fleming GJ, Marquis PM, Randall RC. Monomer conversion versus flexure strength of a novel dental composite. J Dent 2003; 31(5): 341-51.

Palin WM, Fleming GJ, Marquis PM, Randall RC. The reliability in flexural strength testing of a novel dental composite. J Dent 2003; 31(8): 549-57.

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

Pereira SG, Fulgencio R, Nunes TG, Toledano M, Osorio R, Carvalho RM. Effect of curing protocol on the polymerization of dual-cured resin cements. Dent Mater 2010; 26: 710-8.

Peumans M, Voet M, De Munck J, Van Landuyt K, Van Ende A, Van Meerbeek B. Four-year clinical evaluation of self-adhesive luting agent for ceramic inlays. Clin Oral Invest 2013; 17: 739-50.

Peutzfeldt A, Asmussen E. Investigations on polymer structure of dental resinous materials. Trans Acad Dent Mater 2004; 18:81-104.

Piwowarczyk A, Schick K, Lauer HC. Metal-ceramic crowns cemented with two luting agents: short-term results of a prospective clinical study. Clin Oral Invest 2012; 16: 917-22.

Price RB, Whalen JM, Price TB, Felix CM, Fahey J. The effect of specimen temperature on the polymerization of a resin-composite. Dent Mat 2011; 27: 983-9.

Ramos MB, Pegoraro TA, Pegoraro LF, Carvalho RM. Effects of curing protocol and storage time on the micro-hardness of resin cements used to lute fiber-reinforced resin posts. *J Appl Oral Sci* 2012; 14: 556-62.

Rueggeberg FA. From vulcanite to vinyl, a history of resins in restorative dentistry. *J Prosthet Dent* 2002; 87: 364-79.

Rueggeberg FA, Cole MA, Looney SW, Vickers A, Swift E. Comparison of manufacturer-recommended exposure durations with those determined using biaxial flexure strength and scraped composite thickness among a variety of light-curing units. *J Esthet Restor Dent* 2009; 21(1): 43-61.

Rueggeberg FA, Daronch M, Browning WD, MF De Goes. In vivo temperature measurement: tooth preparation and restoration with preheated resin composite. *J Esthet Restor Dent* 2010; **22**: 314-22.

Rueggeberg FA. State of the art: dental photocuring - a review. *Dent Mater* 2011; 27:39-52.

Ruyter IE, Svendsen SA. Remaining methacrylate groups in composite restorative materials. *Acta Odontol Scand* 1978; 36:75-82.

Saskalauskaite E Tam LE, McComb D. Flexural strength, elastic modulus, and pH profile of self-etch resin luting cements. *J Prosthodont* 2008; 17:262-8.

Schenke F, Federlin M, Hiller KA, Moder D, Schmalz G. Controlled, prospective, randomized, clinical evaluation of partial ceramic crowns inserted with RelyX Unicem with or without selective enamel etching. Results after 2 years. Clin Oral Invest 2012; 16: 451-61.

St-Georges AJ, Swift EJ, Thompson JY, Heymann HO. Irradiance effects on the mechanical properties of universal hybrid and flowable hybrid resin composites. Dent Mater 2001; 19(5): 406-13.

Stansbury JW. Dimethacrylate network formation and polymer property evolution as determined by the selection of monomers and curing conditions. Dent Mat 2012; 28: 13-22.

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

Svizero NR, Silva MS, Alonso RCB, Rodrigues FP, Di Hipolito V, Carvalho RM, D'Alpino PHP. Effects of curing protocols on fluid kinetics and hardness of resin cements. Dent Mat J 2013; 32(1): 32-41.

Taschner M, Kramer N, Lohbauer U, Pelka M, Breschi L, Petschelt A, Frankenberger R. Leucite-reinforced glass ceramic inlays luted with self-adhesive resin cement: A 2-year in vivo study. *Dent Mater* 2012; 28: 535-40.

Tay FR, Loushine RJ, Lambrechts P, Weller RN, Pashley DH. *J Endod* 2005; 31(8): 584-9.

Tezvergil-Mutluay A, Lassila LVJ, Vallittu PK. Degree of conversion of dual-cure luting resins light-polymerized through various materials. *Acta Odontol Scand* 2007; 65: 201-5.

Tolidis K, Papadogiannis D, Papadogiannis Y, Gerasimou P. Dynamic and static mechanical analysis of resin luting cements. *J Mech Behav Biomed Mat* 2012; 6: 1-8.

Viotti RG, Kasaz A, Pena CE, Alexandre RS, Arrais CA, Reis AF. Microtensile bond strength of new self-adhesive luting agents and conventional multistep systems. *J Prosthet Dent* 2009; 102(5): 306-12.

Vrochari AD, Eliades G, Hellwig E, Wrbas KT. Curing efficiency of four self-etching, self-adhesive resin cements. *Dent Mat* 2009; 25(9): 1104-8.

Yoshida K, Tsuo Y, Meng X, Atsuta M. Mechanical properties of dual-cured resin luting agents for ceramic restoration. J Prosthet Dent 2007; 16(5): 370-6.

Watts DC. Kinetic mechanism of visible-light-cured resins and resin-composites. Trans Acad Dent Mater 1992; 5:80-112.

Zaman F, Beezer AE, Mitchell JC, Clarkson Q, Elliot J, Davis AF, Willson RJ. The stability of benzoyl peroxide by isothermal microcalorimetry. Int J Pharm 2001; 227: 133-7.

Anexo

Os anexos contém exemplos das planilhas e gráficos gerados pelo programa de computador que coletou os dados.

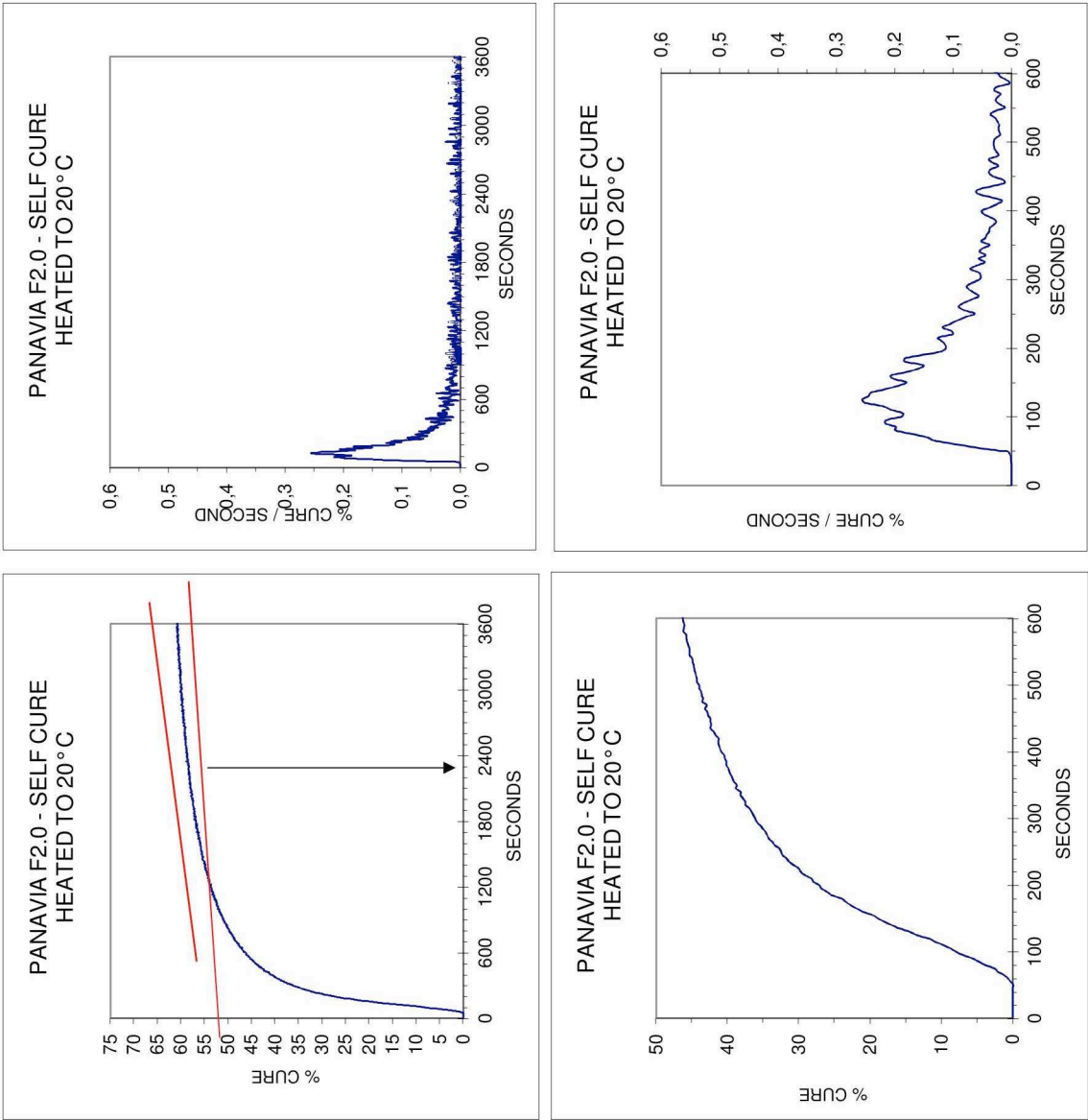
Anexo 1: Grau de Conversão e Cinética de Polimerização

Anexo 2: Resistência à Flexão Biaxial

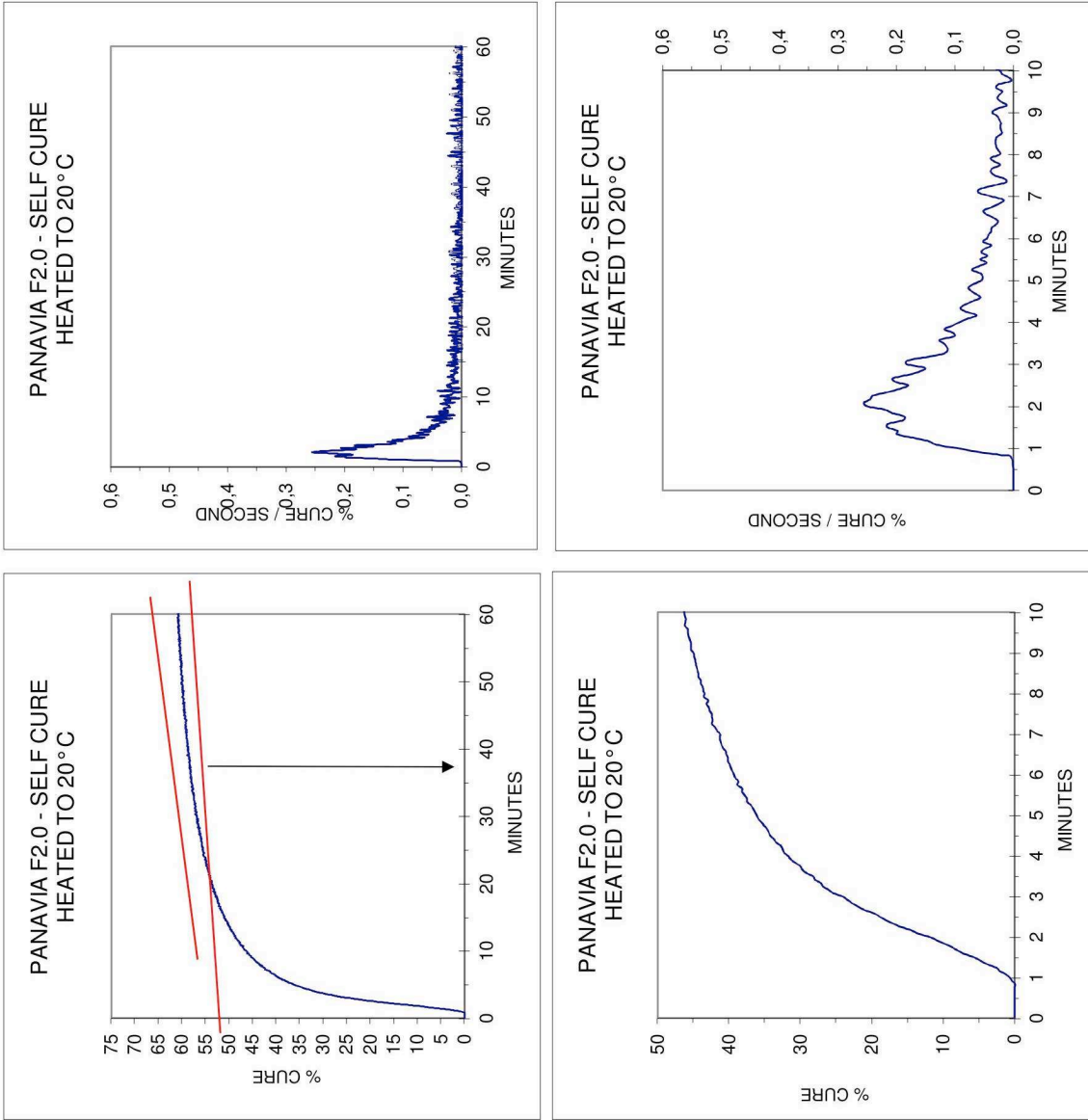
Anexo I

Grau de Conversão e Cinética de Polimerização

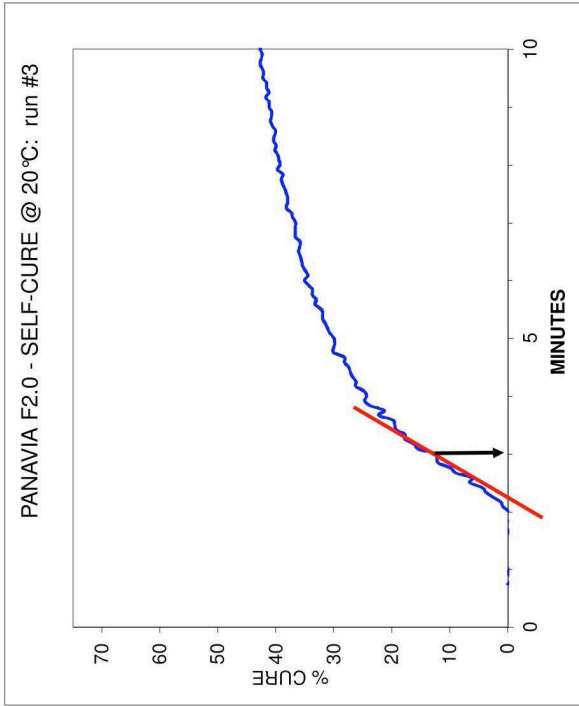
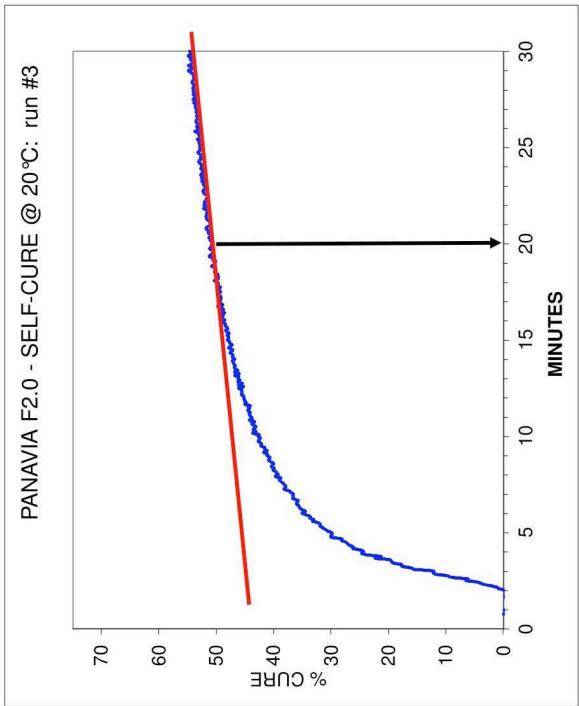
SUMMARY TABLE - PANAVIA F2.0 - SELF CURE AT 20 DEG C FOR 1 HOUR



SUMMARY TABLE - PANAVIA F2.0 - SELF CURE AT 20 DEG C FOR 1 HOUR



CONVERSION AT CONVERSION PANAVIA F2.0 SELF-CURE at 20 Deg C - TRIAL #3



cure @ 1 hour 58.8
cure @ 45 min 57.5
cure @ 30 min 55.1
cure @ 15 min 48.5
cure @ 10 min 43.4
cure @ 5 min 33.7

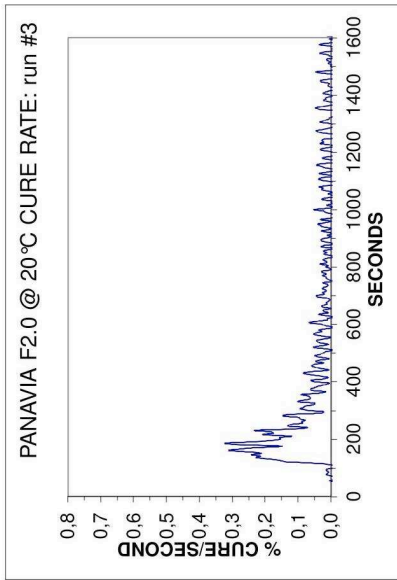
Initial Set Time (s) 160.00
Final Set Time (s) 2450.00

Time to place (s) 45

MAX CURE RATE (%/s) 0.32
TIME (S) OF MAX CURE RATE 160
CURE @ MAX CURE RATE 9.0

uncured ratio 1.532784
cured ratio (1 hour) 0.709714
Conversion @ initial set 9.0
Conversion @ final set 56.5

time (s)	time (min)	Sample	Ratio	% CURE	CURE RATE (%/S)	SMOOTHED
0	0.00			0	0.00	0.024
45	0.75	c:\unicem2\20deg\panavia\pan 20c.spc #1	1.532784	0.0	-0.01	0.051
50	0.83	c:\unicem2\20deg\panavia\pan 20c.spc #2	1.540906	-0.6	-0.01	0.055
55	0.92	c:\unicem2\20deg\panavia\pan 20c.spc #3	1.535202	-0.2	0.00	0.060
60	1.00	c:\unicem2\20deg\panavia\pan 20c.spc #4	1.535272	-0.2	-0.04	0.064
65	1.08	c:\unicem2\20deg\panavia\pan 20c.spc #5	1.543308	-0.8	-0.04	0.069
70	1.17	c:\unicem2\20deg\panavia\pan 20c.spc #6	1.543034	-0.8	-0.01	0.074
75	1.25	c:\unicem2\20deg\panavia\pan 20c.spc #7	1.542787	-0.8	0.02	0.080



SUMMARY TABLE - PANAVIA F2.0 - SELF CURE AT 20 DEG C OVER 1 HOUR

STATISTICS								
CURE AT X SEC		RESIN	CURE TYPE	TEMP	TRIAL #	CURE @	% CONVERSION	
		PANAVIA F 2.0	DARK CURE	20	1	5 min	44,9	
		PANAVIA F 2.0	DARK CURE	20	2	5 min	37,0	
		PANAVIA F 2.0	DARK CURE	20	3	5 min	33,7	
		PANAVIA F 2.0	DARK CURE	20	4	5 min	37,0	
		PANAVIA F 2.0	DARK CURE	20	5	5 min	40,8	
		PANAVIA F 2.0	DARK CURE	20	1	10 min	51,6	
		PANAVIA F 2.0	DARK CURE	20	2	10 min	45,6	
		PANAVIA F 2.0	DARK CURE	20	3	10 min	43,4	
		PANAVIA F 2.0	DARK CURE	20	4	10 min	45,0	
		PANAVIA F 2.0	DARK CURE	20	5	10 min	49,1	
		PANAVIA F 2.0	DARK CURE	20	1	15 min	55,7	
		PANAVIA F 2.0	DARK CURE	20	2	15 min	50,2	
		PANAVIA F 2.0	DARK CURE	20	3	15 min	48,5	
		PANAVIA F 2.0	DARK CURE	20	4	15 min	49,6	
		PANAVIA F 2.0	DARK CURE	20	5	15 min	53,5	
		PANAVIA F 2.0	DARK CURE	20	1	30 min	59,9	
		PANAVIA F 2.0	DARK CURE	20	2	30 min	56,1	
		PANAVIA F 2.0	DARK CURE	20	3	30 min	55,1	
		PANAVIA F 2.0	DARK CURE	20	4	30 min	55,3	
		PANAVIA F 2.0	DARK CURE	20	5	30 min	59,4	
		PANAVIA F 2.0	DARK CURE	20	1	45 min	61,3	
		PANAVIA F 2.0	DARK CURE	20	2	45 min	58,7	
		PANAVIA F 2.0	DARK CURE	20	3	45 min	57,5	
		PANAVIA F 2.0	DARK CURE	20	4	45 min	58,1	
		PANAVIA F 2.0	DARK CURE	20	5	45 min	61,2	
		PANAVIA F 2.0	DARK CURE	20	1	60 min	62,5	
		PANAVIA F 2.0	DARK CURE	20	2	60 min	60,7	
		PANAVIA F 2.0	DARK CURE	20	3	60 min	58,8	
		PANAVIA F 2.0	DARK CURE	20	4	60 min	59,2	
		PANAVIA F 2.0	DARK CURE	20	5	60 min	62,5	

SUMMARY TABLE - PANAVIA F2.0 - SELF CURE AT 20 DEG C OVER 1 HOUR

SET TIMES	RESIN	CURE TYPE	TEMP	TRIAL #	SET TIME	TIME (S)	TIME (MIN)
	PANAVIA F 2.0	DARK CURE	20	1	INITIAL	75,0	1,3
	PANAVIA F 2.0	DARK CURE	20	2	INITIAL	130,0	2,2
	PANAVIA F 2.0	DARK CURE	20	3	INITIAL	160,0	2,7
	PANAVIA F 2.0	DARK CURE	20	4	INITIAL	120,0	2,0
	PANAVIA F 2.0	DARK CURE	20	5	INITIAL	75,0	1,3
	PANAVIA F 2.0	DARK CURE	20	1	FINAL	2145,0	35,8
	PANAVIA F 2.0	DARK CURE	20	2	FINAL	2265,0	37,8
	PANAVIA F 2.0	DARK CURE	20	3	FINAL	2450,0	40,8
	PANAVIA F 2.0	DARK CURE	20	4	FINAL	2230,0	37,2
	PANAVIA F 2.0	DARK CURE	20	5	FINAL	2010,0	33,5
MAX RATES	RESIN	CURE TYPE	TEMP	TRIAL #	MAX RATE		
	PANAVIA F 2.0	DARK CURE	20	1	0,451		
	PANAVIA F 2.0	DARK CURE	20	2	0,348		
	PANAVIA F 2.0	DARK CURE	20	3	0,324		
	PANAVIA F 2.0	DARK CURE	20	4	0,309		
	PANAVIA F 2.0	DARK CURE	20	5	0,402		
TIME MAX RATE	RESIN	CURE TYPE	TEMP	TRIAL #	TIME MAX RATE (S)	TIME MAX RATE (MIN)	
	PANAVIA F 2.0	DARK CURE	20	1	75	1,3	
	PANAVIA F 2.0	DARK CURE	20	2	130	2,2	
	PANAVIA F 2.0	DARK CURE	20	3	160	2,7	
	PANAVIA F 2.0	DARK CURE	20	4	120	2,0	
	PANAVIA F 2.0	DARK CURE	20	5	75	1,3	
CURE @ MAX RATE	RESIN	CURE TYPE	TEMP	TRIAL #	CURE @ MAX RATE		
	PANAVIA F 2.0	DARK CURE	20	1	8,8		
	PANAVIA F 2.0	DARK CURE	20	2	8,7		
	PANAVIA F 2.0	DARK CURE	20	3	9,0		
	PANAVIA F 2.0	DARK CURE	20	4	11,3		
	PANAVIA F 2.0	DARK CURE	20	5	5,5		

Anexo II

Resistência à Flexão Biaxial

DATE	26 e 27/04/2012
OPERATOR	Kiti
SPECIMEN DESCRIPTION	RelyX ARC self-cure
SPECIMEN DETAILS	LOT 273482 val:04/2013 1h estufa 30°C
MACHINE	INSTRON 4411
CROSS HEAD SPEED	1.27 mm/min
ROOM TEMP (Deg C)	23°
HUMIDITY	50%

ENTER INFORMATION BELOW

TEST MACHINES
INSTRON 4411
EASY TEST
OTHER

REPORT

DATE 26 e 27/04/2012
 OPERATOR Kiti
 SPECIMEN DESCRIPTION RelyX ARC self-cure
 SPECIMEN DETAILS LOT 273482 val:04/2013 1h estufa 30°C
 MACHINE INSTRON 4411
 CROSS HEAD SPEED 1.27 mm/min
 ROOM TEMP (Deg C) 23º
 HUMIDITY 0,5

RUN #	SPECIMEN NAME	FLEXURAL		PASS / FAIL
		MODULUS (MPa)	STRENGTH (MPa)	
1	ARC 1	7434	124,7	PASS
2	ARC 2	6750	208,3	PASS
3	ARC 3	7001	233,5	PASS
4	ARC 4	7636	227,5	PASS
5	ARC 5	7472	214,5	PASS
6	ARC 6	6418	203,1	PASS
7	ARC 7	6321	174,5	PASS
8	ARC 8	7057	234,9	PASS
9	ARC 9	6977	210,5	PASS
10	ARC 10	7505	215,9	PASS
11	ARC 11	6917	224,1	PASS
12	ARC 12	6579	216,2	PASS
13	ARC 13	7704	229,9	PASS
14	ARC 14	6621	210,9	PASS
15	ARC 15	6970	127,2	PASS
16	ARC 16	6831	167,3	PASS
17	ARC 17	6452	231,1	PASS
18	ARC 18	7471	154,2	PASS
19	ARC 19	6942	220,0	PASS
20	ARC 20	6807	179,4	PASS

MAKE THESE CELLS VALUES CONSTANTS (hit key F4)

ring radius (a)	mm	2.61	(measure 1st time)
piston radius (b)	mm	0.79	(measure 1st time)
Poisson's Ratio (v)		0.25	
# of Supports (m)		100	
System Compliance (Ksys)	N/mm	3120.8	INSTRON 4411
Specimen force range to determine slope (Pmod)	N	2	

FUNCTION DEFINITIONS

Modulus MPa
Fracture Strength MPa
Modulus MPa

2,F20,1510,0.25,100,2.61,0.79,G20,H20
C20,0.25,100,2.56,0.76,G20,H20

MPa

Biaxial Modulus (MPa) Modulus(Pmod=Load2@ex2-Load1@ext1(N),spring const,Ksys(mm/N), v=Poisson's Ratio, a=ring radius, b=piston radius, d=specimen diameter, h=specimen thickness) ''
Fracture Strength MPa
Biaxial Fracture Strength (MPa) Strength (P=load(N),v=Poisson's Ratio, m=# supports,a=ring radius, b=piston radius, d=specimen diameter, h=specimen thickness)

Spring constant = diff of force (N)/diff in displacement
spring const,Ksys(mm/N)= system compliance = run prob on back side of jig up to max force used (no more then the max testing force used)
Plot force versus displacement cal the spring const.
M number of supports
linear slop of the plot

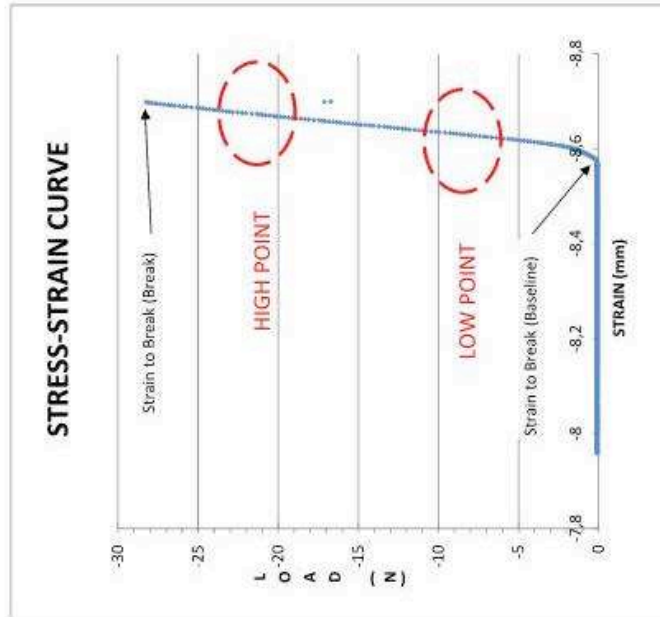
TERMINATED FROM MACHINE RUN

AUTOMATICALLY PROVIDED FROM SPECIMEN SHEET					AUTOMATICALLY CALCULATED		AUTOMATICALLY CALCULATED	
Specimen name	(p) Maximum Load N	Spring Constant N/mm	(d) Diameter mm	(h) Thickness mm	Displacement < 1/2 Thickness mm	PASS OF FAIL	Modulus MPa	Fracture Strength MPa
1 ARC 1	30.10	368.64	6.56	0.52	0.088	PASS	7434	124.7
2 ARC 2	54.31	376.63	6.61	0.54	0.076	PASS	6750	208.3
3 ARC 3	54.31	324.15	6.61	0.51	0.210	PASS	7001	233.5
4 ARC 4	57.13	405.81	6.59	0.53	0.176	PASS	7636	227.5
5 ARC 5	51.81	370.98	6.57	0.52	0.187	PASS	7472	214.5
6 ARC 6	50.94	333.42	6.55	0.53	0.171	PASS	6418	203.1
7 ARC 7	43.90	329.75	6.66	0.53	0.159	PASS	6321	174.5
8 ARC 8	58.89	370.35	6.54	0.53	0.193	PASS	7057	234.9
9 ARC 9	50.97	345.32	6.66	0.52	0.174	PASS	6977	210.5
10 ARC 10	56.34	425.14	6.64	0.54	0.153	PASS	7505	215.9
11 ARC 11	54.18	341.14	6.61	0.52	0.192	PASS	6917	224.1
12 ARC 12	56.29	364.99	6.56	0.54	0.186	PASS	6579	216.2
13 ARC 13	55.68	385.94	6.67	0.52	0.167	PASS	7704	229.9
14 ARC 14	55.10	369.89	6.68	0.54	0.164	PASS	6621	210.9
15 ARC 15	29.60	323.06	6.64	0.51	0.000	PASS	6970	127.2
16 ARC 16	43.53	380.27	6.54	0.54	0.118	PASS	6831	167.3
17 ARC 17	62.58	381.65	6.65	0.55	0.218	PASS	6452	231.1
18 ARC 18	37.26	371.29	6.59	0.52	0.112	PASS	7471	154.2
19 ARC 19	55.29	365.16	6.62	0.53	0.181	PASS	6942	220.0
20 ARC 20	44.95	355.53	6.53	0.53	0.153	PASS	6807	179.4
21 ARC 21	54.71	354.04	6.58	0.53	0.186	PASS	6765	218.0
22 ARC 22	37.98	311.52	6.58	0.53	0.143	PASS	6026	151.3
23 ARC 23	51.42	377.87	6.62	0.53	0.144	PASS	7157	204.6
24 ARC 24	54.23	349.83	6.53	0.52	0.175	PASS	7103	224.8
25 ARC 25	44.90	348.35	6.56	0.51	0.145	PASS	7490	193.3
26 ARC 26	53.42	339.59	6.62	0.53	0.173	PASS	6503	212.6
27 ARC 27	53.68	344.58	6.49	0.52	0.185	PASS	7021	222.8
28 ARC 28	61.68	326.17	6.48	0.53	0.131	PASS	6314	246.5
29 ARC 29	44.03	445.00	6.54	0.56	0.104	PASS	7038	157.3
30 ARC 30	50.28	344.05	6.57	0.52	0.159	PASS	6984	208.2

SPECIMEN NAME **example**

Dimension : Anvil heli mm
 Dimension : Final anv mm
 Tensile Strength : Loa N

Extension (mm)	Load (N)
-7,9583	-0,12081
-7,9588	-0,12081
-7,9597	-0,12081
-7,9605	-0,12081
-7,9613	-0,12081
-7,9622	-0,12081
-7,963	-0,12081
-7,9638	-0,12081
-7,9647	-0,12081
-7,9655	-0,12081
-7,9663	-0,12081
-7,9672	-0,12081
-7,968	-0,13423
-7,9688	-0,12081
-7,9697	-0,13423
-7,9705	-0,13423
-7,9713	-0,13423
-7,9722	-0,12081
-7,973	-0,12081
-7,9738	-0,12081
-7,9747	-0,12081
-7,9755	-0,12081
-7,9763	-0,13423
-7,9772	-0,12081
-7,978	-0,12081
-7,9788	-0,12081
-7,9797	-0,12081
-7,9805	-0,12081
-7,9813	-0,12081
-7,9822	-0,13423
-7,983	-0,12081
-7,9838	-0,12081
-7,9847	-0,13423



MAX LOAD (N) spring constant	(N/mm)	28,268 294,9035556	calculate calculate	X X
LOW POINT	Strain Load	8,6138 4,01342	enter enter	
HIGH POINT	Strain Load	8,6813 23,91941	enter enter	
Strain to Break	Baseline Break	0,1892 8,5071 8,6963	calculate enter enter	X
AUTOMATIC				
ENTER DATA				
SPECIMEN DIMENSIONS (mm)				
THICKNESS			0,52	enter
DIAMETER			5,72	enter