

AILLA CARLA ROCHA ACOSTA LANCELLOTTI

"PROPERTIES OF COMMERCIAL AND EXPERIMENTAL RESIN CEMENTS CONTAINING DIPHENYLIODONIUM INFLUENCED BY LIGHT CURING UNITS"

"PROPRIEDADES DE AGENTES CIMENTANTES RESINOSOS COMERCIAL E EXPERIMENTAL CONTENDO DIFENILIODÔNIO SOB INFLUÊNCIA DE APARELHOS FOTOATIVADORES"

Piracicaba 2013



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE PIRACICABA

AILLA CARLA ROCHA ACOSTA LANCELLOTTI

"PROPERTIES OF COMMERCIAL AND EXPERIMENTAL RESIN CEMENTS CONTAINING DIPHENYLIODONIUM INFLUENCED BY LIGHT CURING UNITS"

Orientador: Prof. Dr. Simonides Consani

"PROPRIEDADES DE AGENTES CIMENTANTES RESINOSOS COMERCIAL E EXPERIMENTAL CONTENDO DIFENILIODÔNIO SOB INFLUÊNCIA DE APARELHOS FOTOATIVADORES"

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Materiais Dentários da Faculdade de Odontologia de Piracicaba da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Doutora em Materiais Dentários.

Doctorate thesis presented to the Dental Materials Postgraduation Programme of the Piracicaba Dental School of Medical Sciences of the University of Campinas to obtain the Ph.D. grade in Dental Materials.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA PELA ALUNA AILLA CARLA ROCHA ACOSTA LANCELLOTTI ORIENTADA PELO PROF. DR. SIMONIDES CONSANI

> Piracicaba 2013

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR JOSIDELMA F COSTA DE SOUZA – CRB8/5894 - BIBLIOTECA DA FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE PIRACICABA DA UNICAMP

Lancellotti, Ailla Carla Rocha Acosta, 1982-

Propriedades de agentes cimentantes resinosos comercial e experimental contendo difeniliodônio sob influência de aparelhos fotoativadores / Ailla Carla Rocha Acosta Lancellotti. --Piracicaba, SP : [s.n.], 2013.

Orientador: Simonides Consani.

Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Odontologia de Piracicaba.

1. Cimentos de resina. 2. Propriedades físicas. 3. Materiais dentários. 4. Polimerização. I. Consani, Simonides, 1939- II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Odontologia de Piracicaba. III. Título.

Informações para a Biblioteca Digital

L222p

Título em Inglês: Properties of commercial and experimental resin cements containing diphenyliodonium influenced by light curing units Palavras-chave em Inglês: Resin cements Physical properties **Dental materials** Polymerization Área de concentração: Materiais Dentários Titulação: Doutora em Materiais Dentários Banca examinadora: Simonides Consani [Orientador] Mario Alexandre Coelho Sinhoreti Flavio Henrique Baggio Aguiar Alexandre Luis Souto Borges Vanessa Cruz Macedo Data da defesa: 25-02-2013 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 25 de Fevereiro de 2013, considerou a candidata AILLA CARLA ROCHA ACOSTA LANCELLOTTI aprovada.

our Prof. Dr. SIMONIDES CONSANI ARa Profa. Dra. VANESSA CRUZ MACÊDO Prof. Dr. ALEXANDRE LUIZ SOUTO BORGES Prof. Dr. MARIO ALEXANDRE COELHO SINHORETI Prof. Dr. FLÁVIO HENRIQUE BAGGIO AGUIAR

DEDICATÓRIA

Aos meus pais **Santiago** e **Maria Helena** por seus ensinamentos, amor, apoio e confiança. Por estarem sempre presentes. Por me ensinarem, através de seus exemplos, a ser uma pessoa uma pessoa melhor. Amo muito vocês, muito obrigada!

À minhas irmãs **Aline** e **Alice**, por serem tão especiais, por estarem sempre presentes em minha vida, mesmo estando longe. Amo vocês!

Ao meu marido **Luciano** pelo amor, carinho, paciência, compreensão. não nos momentos fáceis, mas nos momentos mais difíceis.

À minha nova família: **D. Joice, Seu Jorge, Juliano e Márcia**, que me receberam desde o primeiro momento como se eu já fizesse parte dela... e agora faço. Muito obrigada por tudo.

AGRADECIMENTO ESPECIAL

À **DEUS**, onde busco forças para superar os obstáculos encontrados, por me guiar nos momentos mais difíceis dessa caminhada, por me mostrar que está sempre presente em todos os momentos.

Ao meu orientador, *Prof. Dr. Simonides Consani*, pelo conhecimento transmitido, pela confiança depositada em mim, pelo profissional excelente e principalmente pelo exemplo de ser humano, humilde, uma pessoa que eu tenho a muita admiração Obrigada mais uma vez por sua dedicação e paciência. Meus sinceros agradecimentos.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Estadual de Campinas, nas pessoas do Magnífico Reitor **Prof. Dr. Fernando Ferreira Costa** e vice-reitor Prof. Dr. **Edgar Salvadori De Decca**;

À Faculdade de Odontologia de Piracicaba, da Universidade Estadual de Campinas, na pessoa do seu diretor **Prof. Dr. Jacks Jorge Junior** e do diretor associado **Prof. Dr. Alexandre Augusto Zaia**.

Ao **Prof. Dr. Mário Alexandre Coelho Sinhoreti**, Titular da Área de Materiais Dentários, Departamento de Odontologia Restauradora, da Universidade Estadual de Campinas, pelos ensinamentos e contribuição em minha formação.

Ao **Prof. Dr. Mario Fernando de Góes**, Titular da Área de Materiais Dentários, Departamento de Odontologia Restauradora, da Faculdade de Odontologia de Piracicaba da Universidade Estadual de Campinas, pelos conhecimentos transmitidos e dedicação à nossa formação.

Ao **Prof. Dr. Lourenço Correr Sobrinho**, Titular da Área Materiais Dentários, Departamento de Odontologia Restauradora, da Faculdade de Odontologia de Piracicaba, da Universidade Estadual de Campinas, por todo o conhecimento transmitido, conselhos, amizade tanto na vida pessoal como na vida acadêmica.

À **Prof^a. Dr^a. Regina Maria Puppin Rontani**, Titular da Área Odontopediatria, Departamento de Odontologia Infantil, da Faculdade de Odontologia de Piracicaba, da Universidade Estadual de Campinas, pela dedicação à nossa formação científica,

Ao **Prof. Dr. Marcelo Giannini** professor da Área Dentística, do Departamento de Odontologia Restauradora, da Faculdade de Odontologia de Piracicaba, da Universidade Estadual de Campinas, Coordenador do curso de Pós-Graduação em Materiais Dentários, pela contribuição na minha formação.

À **Coordenação de Aperfeiçoamento Profissional de Nível Superior** (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos.

Aos funcionários do laboratório de Materiais Dentários da Faculdade de Odontologia de Piracicaba, da Universidade Estadual de Campinas, *Marcos Blanco Cangiani* e *Selma Aparecida Barbosa Segalla*, pela grande amizade, convivência, cafézinhos... sempre dispostos a ajudar. Vou sentir muita falta de vocês.

Aos amigos de pós-graduação Adriana, Ana Paula, Ariene, Ana Rosa, Alan, Adriano, Giovana, Gislaine, Karlinha, Déia, Fabiana, Gui, Rafa Vitti, Carlos, Marquinhos, Renata, Carla Arita... pelos momentos de descontração, pelas conversas, por estarem presentes durante a caminhada.

Aos professores e amigos da FOSJC/UNESP, **prof. Estevão, prof. Tarcísio, prof. Ale, Van Van, Pri, Flá, Frá, Ju, Ye, Martinha, Sofia**. Mesmo nos vendo muito pouco, continuam vivas as lembranças de tão agradável convívio...

A todos que de alguma forma estiveram presentes ao longo do curso de pósgraduação.

"Às vezes ouço passar o vento;

e só de ouvir o vento passar,

vale a pena ter nascido."

Fernando Pessoa

RESUMO

O objetivo neste estudo foi avaliar a influência de um sal de iodônio (hexafluorfosfato de difeniliodonio - DFI) nas propriedades de compósitos experimentais para cimentação, quando comparado ao comercial Variolink II, com ativação dupla ou apenas fotoativado por meio de dois aparelhos (Radii-Cal e Bluephase) com emissão de luz em diferentes comprimentos de onda. Ao composto base formado pelos monômeros Bis-GMA e TEGDMA, na proporção de 1:1 mol%, foi acrescido 0,5 mol% de DFI e o controle foi considerado sem DFI, configurando, assim, as duas formulações do agente cimentante resinoso experimental. O sistema fotoiniciador foi composto por 1 mol% de Canforoquinona e 2 mol% de DMAEMA e, como inibidor, 0,1 mol% de BHT. Ao final, foram acrescidas partículas de vidro de bário-alumínio-silicato pré-silanizadas, 60% em peso, como carga inorgânica. Foram realizados os ensaios de densidade de ligação cruzada obtida, indiretamente, através do ensaio de dureza Knoop, resistência à flexão de três pontos e módulo de elasticidade sem ou com fadiga (100.000 ciclos mecânicos e 2.000 ciclos térmicos). Todos os dados foram estatisticamente analisados. A presença de DFI influenciou de forma positiva na dureza Knoop do agente cimentante resinoso experimental quando comparado ao experimental sem DFI. A densidade de ligação cruzada do agente cimentante com 0,5mol% de DFI foi similar a do Variolink II dual. Os valores de resistência à flexão dos cimentos experimentais foram menores que os valores apresentados pelo Variolink II. Os aparelhos de fotoativação tiveram desempenho similar, independente dos agentes cimentantes testados. Concluiu-se que o DFI melhorou algumas das propriedades estudadas; porém, sem alcançar os níveis de propriedades do compósito para cimentação comercial de ativação dupla.

Palavras chave: Agentes cimentantes, sal de ônio, propriedades mecânicas.

ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate the influence of incorporating a iodonium salt (diphenyliodonium hexafluorophosphate - DPI) in properties of a experimental resin cement, comparing to the commercial resin cement Variolink II, using either as dual or only photoactivated mode by two light curing units (LCUs) with light emission at different wavelengths, Radii-Cal and Bluephase. A base compound of the monomers Bis-GMA and TEGDMA 1:1 molar ratio was obtained and DPI added at 0 (control) or 0.5 mol%, thus configuring the two experimental formulations resin cement. The photoinitiator system comprised 1 mol% camphorquinone and 2 mol% DMAEMA, and even 0.1 mol% BHT as inhibitor. Finally, was added barium-aluminum-silicate glass, pre silanized 60% mass fraction, as inorganic filler. The crosslinking density, obtained indirectly by testing Knoop hardness, flexural strength and three-point modulus of elasticity in the presence or absence of fatigue (100,000 cycles mechanical and thermal cycles 2000) were assessed. All data were statistically analyzed. The DPI had positively influenced the Knoop hardness when compared to experimental without DPI. The values of flexural strength of experimental cements were lower than the values found by Variolink II. The crosslinking density of cement with 0.5% DPI was similar to dual Variolink II. The LCUs had similar performance in tested cements. It was concluded that the DPI showed a slight improvement in the properties tested, but still not comparing to commercial dual resin cement.

Key words: Resin cement, onium salt, mechanical properties.

SUMÁRIO

Introdução)							1
Capítulo diphenylio	1: doni	Properties um influence	of d by	an differ	experimental ent light curing (resin units	cements	containing 7
Conclusão)							25
Referência	as							26
Apêndice .								29
Anexo								.38

INTRODUÇÃO

Dentre os materiais disponíveis no mercado utilizados para cimentação em odontologia, os compósitos para cimentação apresentam propriedades mecânicas superiores e melhoras na capacidade retentiva, quando comparados a outros materiais como o cimento de fosfato de zinco e cimento de ionômero de vidro (Attar *et al.*, 2003). Os agentes cimentantes resinosos devem promover união durável entre estrutura dentária e restauração indireta, alcançar dureza adequada logo após ativação e manter a integridade marginal (Gerdolle *et al.*, 2008). Além disso, deve aumentar a resistência à fratura da restauração (Groten *et al.*, 1997), preenchendo irregularidades na superfície interna da cerâmica, para minimizar a propagação de trincas e permitir maior efetividade na transferência de tensões da restauração para a estrutura dentária de suporte, com o propósito de atender os requerimentos necessários para a longevidade das restaurações (Fleming *et al.*, 2006).

Embora cimentos resinosos de ativação química, foto e dupla estejam disponíveis, materiais de ativação somente por luz apresentam vantagens como maior tempo de trabalho e melhor estabilidade de cor quando comparados aos demais (Rosenstiel *et al.*, 1998). No entanto, para obtenção de alta resistência de união após a cimentação, densidade de energia adequada emitida pelo aparelho fotoativador deve atingir o cimento, para permitir completa polimerização (Moraes *et al.*, 2008). A polimerização inadequada pode resultar em propriedades mecânicas deficientes, maior sorção de água e solubilidade, e menor estabilidade de cor do material de cimentação (Ferracane *et al.*, 1986; Gaintantzopoulou *et al.*, 2005; Ferracane, 2006). Diversos estudos têm demonstrado o significativo efeito da atenuação da luz polimerizadora promovida pelas cerâmicas (Brodbelt *et al.*, 1980; Uctasli *et al.*, 1994; el-Mowafy *et al.*, 1999; Rasetto *et al.*, 2001; Soares *et al.*, 2006; Moraes *et al.*, 2008). Este efeito depende, principalmente, das características do material restaurador indireto, como estrutura cristalina,

espessura e opacidade (Brodbelt *et al.,* 1980; Uctasli *et al.,* 1994; Soares *et al.,* 2006), responsáveis pelo espalhamento, reflexão e absorção da luz pela cerâmica (Brodbelt *et al.,* 1980; Watts *et al.,* 1994).

Entretanto, estudos prévios mostraram que o efeito negativo na polimerização de baixas irradiâncias pode ser superado aumentando o tempo de exposição à luz polimerizadora (Nomoto *et al.*, 1994; Halvorson *et al.*, 2002), considerando que a polimerização de compósitos é dependente da dose de energia total provida ao material, onde tempo (s) x irradiância (mW/cm²) = dose de energia (J/cm²). Os cimentos fotoativados apresentam indicação restrita para facetas laminadas nos dentes anteriores, pois redução de polimerização é observada em áreas com transmissão atenuada de luz, principalmente através de restaurações com alta opacidade ou com espessura além de 2,0 mm (Braga *et al.*, 2002).

Por outro lado, uma possibilidade que começa a ser abordada na literatura seria aumentar a reatividade do material fotoativado utilizando outros sistemas fotoiniciadores, mais efetivos, que poderiam apresentar efeito benéfico na polimerização do compósito para cimentação sob a cerâmica, por exemplo. Neste intuito, o uso de um sal de ônio tem mostrado bons resultados em sistemas adesivos (Ogliari *et al.,* 2007). Sais de diariliodônio, com um complexo haleto metálico como contra-íon, são eficientes fotoiniciadores da reação de polimerização catiônica (Crivello *et al.,* 1977). A baixa energia de ligação entre carbono e iodo (entre 26 e 27 kcal/mol) permite, quando exposto à luz, a decomposição do iodônio excitado em um radical-cátion ariliodo, um radical aril reativo e um ânion (Crivello *et al.,* 1977). Embora a ativação de sais de ônio ocorra com exposição na faixa de luz ultravioleta (abaixo de 300 nm), o estudo de Ogliari *et al.* (2007) mostrou que ele pode ser associado com canforoquinona, o fotoiniciador mais utilizado em compósitos odontológicos e que absorve luz na faixa entre 450 e 500 nm (Rueggeberg, 1999) e promover a decomposição do

2

ônio, permitindo agir na geração de radicais livres e, por consequência, no aumento da reatividade da polimerização.

De acordo com Gonçalves (2011), o sal de ônio utilizado (difeniliodônio hexafluorfosfato) em estudos anteriores, como o de Ogliari *et al.*, (2007), mostrou aumento reatividade de polimerização de adesivos dentinários. Segundo Hua *et al.*, (2002) a transferência de elétron pela fotoativação envolve a absorção da luz pela CQ e formação de espécies excitadas [CQ]*. Como mostrado no esquema a seguir, quando exposto à luz azul, um estado *exciplex* se forma (Equação 1), e o sal de ônio é reduzido pela transferência de um elétron (Equação 2).

$[CQ]_* + F_2I^+ FF_6^-$	$\rightarrow [CQ_{***} F_2 I + FF_6]^*$	(1)
[CQ*** F ₂ I ⁺ FF ₆ [−]]*	→ $[CQ]^{+}$ $FF_{6^{-}}$ + $F_{2}I^{+}$	(2)
F₂l ⁺	→ FI + F.	(3)
F∗ + M	\rightarrow FM ⁺	(4)
~M∗ + FI ⁺ FF ₆ ⁻	\rightarrow ~M*FF ₆ ⁻ + FI ⁺ F*	(5)

CQ = canforoquinona; F_2IFF_6 = difeniliodônio hexafluorfosfato; F_2I = difeniliodíneo; M = metacrilato (Gonçalves, 2011).

Um radical livre de difeniliodíneo é formado, porém instável, que se decompõe rapidamente em feniliodíneo e um radical fenil livre (Equação 3), tornando a reação irreversível. Considerando que o radical fenil livre é efetivo na iniciação da reação de polimerização de metacrilatos (Equação 4), e levando em consideração que os radicais gerados na propagação da polimerização promovem clivagem da ligação carbono-iodo (Equação 5), liberando outro radical fenil, pode-se observar a reatividade da reação de polimerização.

É importante observar que os aparelhos utilizados na fotoativação dos cimentos resinosos podem influenciar as propriedades desses materiais. Segundo Soares *et al.* (2007), as unidades de fotoativação de alta intensidade podem gerar maiores valores de grau de conversão e melhores propriedades físicas e mecânicas para os materiais polimerizados. Dentre essas propriedades, o teste de microdureza tem se mostrado um método eficiente para fornecer dados do grau de conversão, consequentemente, da eficácia do aparelho de fotoativação (Ceballos *et al.,* 2009).

Alguns estudos têm mostrado que a densidade de ligação cruzada é importante parâmetro para avaliar as propriedades de materiais (Soh *et al.*, 2004; Yap *et al.*, 2004; Schneider *et al.*, 2008). Muitas vezes, polímeros com grau de conversão similar apresentam diferente densidade de ligação cruzada, devido às diferenças na linearidade da cadeia polimérica. A densidade de ligação cruzada pode ser avaliada pelo teste de amolecimento. O teste de amolecimento é baseado em repetidas mensurações de dureza antes e após a imersão das amostras em solventes orgânicos (Asmussen *et al.*, 2003). Tem sido aceito que polímeros com grandes quantidades de ligações cruzadas são mais resistentes à degradação e sorção de solventes. Por outro lado, polímeros com maior quantidade de cadeias lineares apresentam mais espaços para as moléculas do solvente se difundirem nas estruturas, podendo resultar em aumento do amolecimento (Schneider *et al.*, 2008).

Assim como os modos de ativação do cimento influenciam no grau de conversão dos monômeros e a densidade da rede polimérica, os mesmos também podem influenciar o comportamento mecânico do material submetido à fadiga. Uma das propriedades relacionadas à falha dos materiais restauradores é a fadiga mecânica, caracterizada pela propagação lenta de trincas no interior do material, causando acentuada redução da resistência mecânica e promovendo, eventualmente, falha catastrófica da restauração (Drummond, 2008). Em meio bucal, a fadiga mecânica se desenvolve devido aos ciclos mastigatórios ocorridos

na presença da umidade (Drummond, 2008), o que mostra a importância do teste de termociclagem. A termociclagem, ou fadiga térmica, das amostras, mesmo quando não reproduzindo temperaturas médias comuns ao meio bucal, proporciona envelhecimento precoce, o que facilitaria o entendimento da resistência em longo prazo (Gale *et al.,* 1999). As forças aplicadas nos materiais na cavidade bucal desenvolvem cargas cíclicas que podem ser simuladas por ciclagem mecânica e/ou térmica, tentando se aproximar das condições fisiológicas durante a mastigação (Itinoche *et al.,* 2006). Associados aos testes de fadiga, a resistência à flexão e o módulo de elasticidade também podem ser usados como parâmetros básicos para a avaliação de características mecânicas de materiais dentários. O potencial de falha de restaurações cimentadas, frente às cargas aplicadas, é relacionado às propriedades mecânicas das partes individuais, e a resistência à flexão e o módulo de elasticidade são propriedades importantes que predizem a habilidade do cimento de resistir à tensão sem fraturar e/ou deformar permanentemente (Saskalauskaite *et al.,* 2008).

Apesar da variedade de cimentos disponíveis no mercado odontológico, não há um cimento ideal para todas as situações clínicas. A escolha do agente de cimentação para cada condição clínica deve ser baseada nas características físicas, biológicas e de manipulação frente aos fatores relacionados ao remanescente dentário e a peça protética a ser cimentada (Paes, 2009). Gonçalves (2011) realizou diversos estudos com cimentos resinosos experimentais com adição de sal de ônio. Dentre eles, foram avaliados a cinética da polimerização, grau de conversão, dureza Knoop, resistência à flexão e módulo de elasticidade, observando a influência positiva do DFI na reação de polimerização.

Baseado nessas informações, este estudo teve como objetivo avaliar a influência de diferentes aparelhos de fotoativação por LED e a incorporação do hexafluorfosfato de difeniliodônio na polimerização de agentes cimentantes experimentais, por meio do ensaio de resistência à flexão por 3 pontos,

5

submetidos ou não à fadiga termomecânica, assim como a densidade de ligação cruzada, tendo como referência um agente cimentante comercial.

CAPÍTULO 1

PROPERTIES OF AN EXPERIMENTAL RESIN CEMENTS CONTAINING DIPHENYLIODONIUM INFLUENCED BY DIFFERENT LIGHT CURING UNITS

Abstract

Objective: To test the effects of addiction of dypheniliodonium on the cross-link density (CLD), the flexural strength (FS) and the flexural modulus (FM) of the light-curing experimental resin cement compared to commercial dual cement.

Methods: Bis-GMA was used as resin matrix, with TEGDMA as diluent and Ba-Al-Si glass as inorganic filler. CQ, DMAEMA and two concentrations of DPI (diphenyliodonium hexafluorophosphate) 0 and 0.5 mol% were used as photoinitiator system. Two light curing units (LCUs) were used (Radii-Cal and Bluephase). The CLD was indirectly assessed in softening test by Knoop hardness indentation; FS and FM were measured using a three-point bending test.

Results: The DPI had positively influenced the Knoop hardness when compared to experimental without DPI. The values of flexural strength of experimental cements were lower than the values found by Variolink II. The crosslinking density (obtained by reduction of Knoop hardness) of cement with 0.5% DPI was similar to dual Variolink II.

Conclusion: DPI showed an improvement in some of the properties tested, still not comparing to commercial dual resin cement. The LCUs had no influence on the properties evaluated.

Key words: Resin cement, iodonium salt, mechanical properties

1. Introduction

Ceramic restorations are increasingly popular in dentistry. Resin cements are used in several clinical procedures including cementation of ceramic restorations and luting of glass fiber posts into root canals. Dual-cure resin-based cements have been recommended for luting ceramic or resin composite inlays to compensate the attenuation of the curing light affected by the inlay and to allow complete polymerization of the luting material even at the bottom of the cavity where access for the curing light is limited (Hofmann *et al.*, 2001).

Although self- and dual-cure materials are available, photoactivated cements have the advantages of longer working time and increased color stability. The major advantage of photo-activated materials is their ease of use. As a result of their set-on-command capability, the working time is not a limitation. Therefore, excess luting material can be meticulously removed prior to curing (Hofmann *et al.,* 2001). In order to obtain higher bond strength after cementation, adequate light energy reaching the cement layer is necessary (Brodbelt *et al.,* 1980; Uctasli *et al.,* 1994)

Mechanical properties of dental resin composite are directly influenced by degree of conversion (DC). Although the DC is an important factor, it does not give a completely characterize the network structure, as polymers with similar DC might present a distinct cross-link density (CLD), due to differences in the linearity of the chains (Ferracane, 2006; Schneider *et al.*, 2008; Brandt *et al.*, 2008). In cross-link (CL) systems, residual double bonds in the polymer do not necessarily indicate free monomer, but may also result from pendant double bonds that are attached into the polymer network (Soh & Yap, 2004). CL is important for good network formation and physical properties. Also, CLD density has been indirectly assessed by softening of polymers after exposure to ethanol (Asmussen & Petulzfeld, 2001).

Research on the resin matrix mainly concentrates on the development of new monomers, while studies on filler content focus on particle size, loading, silanization and the development of new particles (Hosseinalipour *et al.*, 2010) An alternative still underexplored is the use of alternative photoinitiator systems to increase the reactivity of the improving the polymerization. Previous investigations reported the use of onium salts to enhance the curing kinetics of adhesive systems (Ogliari *et al.*, 2007). Diaryliodonium salts, with a complex metal halide as a weakly nucleophilic counterion, are efficient photoinitiators for cationic polymerization. The low bond energy of the C–I bond allows, under light exposure, allows decomposition of the excited iodonium into an aryliodo radical-cation, a reactive aryl radical and an anion. Although these photoinitiators are active when irradiated in a light range below 300 nm, it has been shown that combined use of an onium salt, enhancing the free-radical polymerization of (di)methacrylates.

The use of resin cements increases the fracture resistance of the ceramic restoration (Groten *et al.*, 1997). In fact, a previous study described the beneficial effect of resin cement in the clinical durability of ceramic restorations (Kawano *et al.*, 2001). However, some factors such as high forces and repetitive stresses during the chewing cycle may lead to fatigue of the material and eventually fractures when they are exposed to the oral environment. The forces applied on the materials in the oral cavity develop cyclic loads that can be simulated by mechanical and thermal cycling that tends to be close to the physiological conditions generated by the chewing cycle (Mitsui *et al.*, 2006).

Based on this information, this study evaluated the influence of different light curing equipment and incorporation of DPI in reactivity of experimental resin cements, by testing the flexural strength by 3 points after submission or not to thermo-mechanical fatigue and cross-linking density of these cements, when compared to commercial cement. The work-hypothesis tested was that the addition of DPI and light source would not influence the tested properties.

2. Materials and Methods

The commercial resin cement used in this study was Variolink II (Ivoclar Vivadent AG, Schaan, Liechtenstein) and it technical profile is listed in Table 1. The light-activations were performed using two different LED light-curing units (LCUs): Polywave LED Bluephase® (BP; Ivoclar Vivadent AG, Schaan, Liechtenstein) and Single-peak Radii-Cal (RC; SDI Limited, Victoria, Australia). Variolink II was tested as light-cured (VaLc) and dual-cured (VaDc) materials. The LCUs were measured before procedures with power meter (Ophir Optronics, Har-Hotzvim, Jerusalem, Israel) with a power density of 800 mW/cm² (BP) and 645 mW/cm² (RC). During experimental cements and specimen preparation, safe yellow background light was used to avoid unintentional curing of the composite materials.

Resin cement	Manufacturer (Batch)	Matrix composition	Filler loading	particle size (μm) (range)
Variolink II	Ivoclar Vivadent AG, Schaan, Liechtenstein (Base: N64549 Catalyst: N72921)	Base: Bis- GMA, UDMA, TEGDMA Catalyst: Bis- GMA, UDMA, TEGDMA, dibenzoyl peroxide	Base: 73.4 wt (46.7 vol)%, Catalyst: low viscosity 77.2 wt (52.0 vol)%	0.7 (0.04-3.0)

Table 1: Technical profile of commercial resin cement evaluated in this study.

2.1 Preparation of experimental cements

A model resin formulation was prepared using 2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-methacryloxyprop-1-oxy)phenyl]propane (Bis-GMA; Esstech Inc., Essington, PA, USA) and triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA; Esstech) at a 1:1 mass ratio. The photoinitiator system was composed of 1 mol% of camphorquinone (Esstech) and 2 mol% of 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate (DMAEMA; Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) as a co-initiator, and 0.1 mol% of hydroxybutyl toluene (BHT) as inhibitor. From this base material a mixture was obtained by incorporation of 0 (control – E0%) and 0.5 (E0.5%) mol% of diphenyliodonium hexafluorphosphate (DPI–Sigma-Aldrich). The final experimental composite was obtained by loading the resin with 0.7 μ m silanated barium aluminum silicate glass filler particles (Esstech) at a 60 w%. All chemicals were used as received, without further purification.

2.2 Flexural strength and flexural modulus

Ten specimens of each group (Table 2) were prepared for test using a bipartite stainless steel matrix with internal dimensions of 25 (\pm 2 mm) × 2 (\pm 0.1 mm) × 2 (\pm 0.1 mm), according to ISO 4049/2000 specifications. The matrix was positioned over a glass slide and a polyester strip and filled with one of the cements. Another polyester strip was positioned and pressed against the tested material with a glass slide for removal of excess before polymerization. The specimens were irradiated on the top and bottom surfaces, with five light exposures of 20 s each one, overlapping the previously irradiated section with half the diameter of the light guide, and stored at 37 (\pm 1) °C for 24 h. The specimens were measured with a digital caliper (Mitutoyo Co., Kawasaki, Japan). Specimens were randomly divided and half of the specimens were subjected to both thermal and mechanical cycling prior to the flexural strength test in a thermo-mechanical cycling machine ER 37000 (ERIOS, Sao Paulo, SP, Brazil), that was developed to

simulate the forces generated during the chewing cycle. The specimens were submitted to 2,000 thermal cycles, in each cycle the specimen was bathed for 30 s with distilled water varying in temperatures from $5 \pm 2^{\circ}$ C to $55 \pm 2^{\circ}$ C. For the mechanical loading 100,000 cycles at a frequency of 2 Hz (cycles/second) with a vertical load of 48 N. Three-point bending test were performed in a universal testing machine (Instron 4411, Instron Corp., Canton, MA, USA) where the load was applied at a constant speed of 1 mm/min until catastrophic failure. The flexural strength (MPa) and flexural modulus (GPa) were provided by Bluehill® Materials Testing Software installed on a computer connected to universal testing machine supplying the values for flexural strength and flexural modulus at the end of each test sample. The data of flexural strength were submitted to three-way ANOVA and Tukey's post-hoc test (α =0.05). For flexural modulus, the normality of the data was evaluated, such as normality was not observed, a non-parametric analysis was performed (Kruskal-Wallis) and Dunn's Post-hoc test (α =0.05).

MATERIALS	LCU	GROUPS
Variolink Light cured	Radii-Cal	VaLc + RC
Vanolink Light-cured	Bluephase	VaLc + BP
Varialiak Dual aurod	Radii-Cal	VaDc + RC
	Bluephase	VaDc + BP
Experimental 0% DBI	Radii-Cal	E0% + RC
	Bluephase	E0% + BP
Experimental 0.5% DBI	Radii-Cal	E0.5% + RC
	Bluephase	E0.5% + BP

Table 2: Description of	of the groups	used in this	study
-------------------------	---------------	--------------	-------

2.3 Hardness assessment and Cross-link density evaluation

Eighty disc-shaped specimens (n=10) were obtained by placing the resin cement into a metallic matrix (4.5 mm inner diameter x 1 mm in thick). The bottom and top surfaces were covered with a transparent polyester strip and the resin cements were irradiated for 20 s. Samples were dry-stored for 24h in light-proof containers at 37°C, and then were wet-polished with 1200-grit SiC paper, in order to obtain a flat surface and removing the oxygen inhibited layer. Knoop Hardness measurements were taken on the irradiated surface using an indenter (HMV-2, Shimadzu, Tokyo, Japan), under a load of 490 N (equivalent to 50 gf) for 15 s. Five readings were performed on irradiated surface. The initial Knoop hardness number (KHN, N/mm²) was recorded as the average of the five indentations for each specimen. Thereafter, the specimens were stored in absolute ethanol for 24 h at room temperature, and Knoop hardness was then determined again (Schneider *et al.*, 2008). The Cross-linking density (CLD) was estimated by the softening effect promoted by the ethanol, i.e., by the decrease in Knoop hardness. Data were submitted to repeated measures ANOVA, followed by Tukey's test (p<0.05).

3. Results

3.1 Flexural strength and flexural modulus

The results of three-way analysis of variance (ANOVA) for the experimental conditions presented significant differences for thermo-mechanical fatigue and resin cement factors. The factor LCU and other interactions between factors (fatigue and cement) were not statistically significant. Tukey's post-hoc test are presented in Table 3. Thermo-mechanical fatigue conditions decreased the flexural strength results significantly for both LCUs and for all cements and both VaLc and VaDc showed higher flexural strength compared to experimental cements. No interaction for LCUs was observed.

Flexural modulus decreased after fatigue for experimental cements photoactivated by BP, but when photoactivated by Radii, only E0.5% obtained the lowest value (Table 4). Evaluating the behavior of the cements in the absence of fatigue, the highest modulus value was achieved by VaDc group for both LCUs.

		Fatigue		
	Cements	-	+	
	VaLc	128.83 (20.74)	111.52 (24.49)	а
Radii	Va Dc	123.76 (19.15)	104.77 (16.74)	а
	Exp 0% DPI	95.92 (5.19)	92.56 (9.43)	b
	Exp 0.5% DPI	104.30 (17.61)	70.65 (24.78)	b
		А	В	_
	VaLc	118.01 (24.07)	125.00 (10.14)	а
Bluephase	Va Dc	111.47 (16.74)	96.62 (32.85)	а
	Exp 0% DPI	103.43 (14.53)	60.74 (12.33)	b
	Exp 0.5% DPI	114.03 (12.96)	71.54 (15.81)	b
		А	В	

Table 3: Means (SD) for flexural strength in MPa.

Different capital letters compare fatigue, small letters compare cements. (+ = performed / - = not performed)

		Fatigue		
_	Cements	-	+	
	VaLc	6.58 (5.41-6.78) Aab	6.35 (5.98-6.88) Ab	
Radii	VaDc	7.59 (7.01-7.78) Aa	7.48 (6.99-8.05) Aab	
	Exp 0% DPI	5.01 (4.67-5.11) Bb	5.33 (5.03-5.61) Aab*	
	Exp 0.5% DPI	6.81 (6.62-7.14) Aab	5.33 (5.03-5.61) Ba	
	VaLc	6.41 (5.67-6.59) Aab	6.81 (6.17-7.03) Aab	
Bluephase	VaDc	7.99 (6.52-8.39) Aa	7.26 (7.04-7.60) Aa	
	Exp 0% DPI	7.34 (6.47-8.07) Ab*	4.88 (4.62-5.16) Bc	
	Exp 0.5% DPI	8.09 (7.91-8.97) Ab*	5.34 (5.16-5.79) Bb	

Different capital letters in the same line and small letters in the same column were significantly different.

* Demonstrate difference between LCUs. (+ = performed / - = not performed)

3.2 Knoop Hardness and Cross-link Density

Table 5 shows the mean values for Knoop hardness before ethanol storage for all groups. No significant difference was observed only for Variolink dual-cured between light curing units. When the performance of the cements is compared, the same pattern was observed for each LCUs, with the highest value for VaDc followed by VaLc, E0.5% and E0% with lowest value.

	LCUs		
Cements	Radii Cal	Bluephase	
VaLc	37.35 (2.49) Bb	43.26 (2.64) Ab	
Va Dc	59.04 (2.64) Aa	62.37 (2.11) Aa	
Exp 0% DPI	14.21 (0.96) Ad	11.79 (0.88) Bd	
Exp 0.5% DPI	32.18 (2.37) Ac	28.73 (1.34) Bc	

Table 5: Knoop hardness mean values (SD) before ethanol storage.

Different Capital letters in the same line and small letters in the same column were significantly different (p < 0.05).

The outcomes for the CLD evaluation are displayed in Table 6. When LCUs are compared there was a significant difference only for E0%. The results for Radii showed a difference between VaLc and E0% with significantly higher softening for the VaLc group (p < 0.05). The results for LED Bluephase followed the same pattern, i.e., a significantly higher softening for VaLc was verified on specimens, whereas no difference was found on specimens of VaDc and E0.5% groups.

Table 6: Mean values for the percentage of hardness decrease after ethanol storage.

	LCUs		
Cements	Radii	Bluephase	
VaLc	62.05 (5.44) Aa	63.27 (3.29) Aa	
Va Dc	42.41 (5.30) Ab	48.21 (3.49) Ab	
Exp 0% DPI	32.91 (9.11) Ac	22.74 (5.87) Bc	
Exp 0.5% DPI	48.30 (3.95) Ab	45.02 (2.49) Ab	

Different capital letters in the same line and small letters in the same column were significantly different (p < 0.05).

4. Discussion

The hypothesis investigated in this study was partially rejected. Experimental cement with 0.5% DPI showed better results than E0% DPI. When the hardness test is used as an indirect assessment of the degree of cure, the comparison among different composites becomes meaningless, because the mechanical properties of a polymer depend upon the cross-linking density and the quality of the network, which forms during polymerization (Ferracane, 1985).

Hardness tests permit the assessment of the effectiveness of self- and lightcuring components which are present in the activation system of dual-cured cements (Peutzfeldt, 1995, Sinhoreti *et al.*, 2007). The difference between lightand dual-curing was seen in Variolink II. The mechanical properties of composites are influenced by type and composition of the resin matrix, filler type, filler load and mode of polymerization. A correlation between volumetric filler content and hardness has been demonstrated (Hofmann *et al.*, 2001).

In Table 5, VaDc showed the highest hardness values. The differences between the resin-based cements included in the present study can be explained by their different filler content. Variolink II which features the highest filler load also ranked highest for flexural strength and surface hardness. Experimental cements, having lower filler load, in their turn showed a lower flexural strength and hardness.

The properties of a cross-linked polymer are to a large extent influenced by the two interrelated but independent factors: degree of conversion and degree of crosslinking. Since poly(methyl methacrylate) dissolves completely in ethanol, it was assumed that a more linear polymer would be softened to a higher degree than a more cross-linked polymer (Asmussen & Peutzfeldt, 2003; Soh & Yap, 2004), by removing the unreacted monomers, oligomers and linear polymers from the structure of the polymer. When ethanol penetrates the polymeric network it causes expansion of the structure, allowing the release of unreacted monomers and causing the breakup of the linear chains of the polymer (Yap *et al.*, 2004, Silva *et al.*, 2008). This expansion is facilitated when the cross-link density is low, because the solvent can break the secondary links of the structure, but not the crosslink (Schneider *et al.*, 2008). The presence of high crosslink improves the packing density; reduces the free volume between polymer chains and decreases polymer plasticizing. Knoop hardness decreased after ethanol storage for all resin cements. There was a significant difference between VaLc (62.05%) and E0% (32.91%) groups when samples were light cured by RC. The results for BP exhibited the same pattern, i.e., a significantly higher softening for VaLc. Interestingly, for both LCUs reducing hardness for E0.5% and VaDc groups was similar, this might suggest that a similar CLD was obtained for VaDc and E0.5% groups. The results of the hardness test are in accordance with those of other similar studies with respect to the fact that dual-cured cements depend on photoactivation to achieve higher hardness values (Hasegawa *et al.*, 1991; Watts *et al.*, 1994; EI-Mowafy *et al.*, 1999).

Flexural tests yield results on deformation and fracture of the bulk specimens, while indentation tests offer important information more relevant to applications that involve localized, non-uniform deformation or point contacts such as dental occlusal contacts with surface asperities or third bodies during chewing and wear (Gale *et al.*, 1999; Hosseinalipour *et al.*, 2010). In the present study, the values for flexural strength obtained showed statistical difference when compared commercial and experimental resin cements and for the presence of thermomechanical fatigue. This concern lies on the fact that the oral environment may alter them physic-chemically. The presence of moist, thermal changes and significant mechanical stresses generated during the chewing cycles provides conditions for occurrence of degradation and fatigue (Mitsui *et al.*, 2006).

Temperature alterations provide conditions for the occurrence of degradation in the aqueous environment and also encourage mechanical fatigue of materials themselves or their interfaces, triggered by the repeated incidence of chewing loads (Jiang *et al.*, 2011). The results showed that thermo-mechanical

cycling had a considerable influence on the flexural strength for both commercial and experimental resin cement. For the investigated materials, the thermalmechanical cycling promoted a flexural strength reduction. Drummond *et al.* (2008) evaluated the flexural strength of different dental resin composite materials with and without cyclic loads until fracture in dry medium and in water. They concluded that the presence of water led to a reduction in the flexural strength.

The flexural strength was higher in samples that did not undergo fatigue in all groups. The flexural strength of the commercial cements was higher than the experimental. Flexural strength and modulus were as well found to correlate with conversion of double bonds (Ferracane & Greener, 1986). The result of the flexural modulus performed by flexural strength was the most variable. The failure in this test configuration is very sensitive to surface flaws and defects that initiate the cracks that lead to fracture of the specimen (Kawano *et al.*, 2001, Attar *et al*, 2003). This may have contributed to a variation in sample quality and ultimately to fracture strength for a given composite. The behavior of the cements in the absence of fatigue, the highest modulus value was achieved by VaDc group for both LCUs on the other hand, after the thermo-mechanical cycles group E0.5% showed the highest modulus when photoactivated by Radii.

The polymerization of light-cured composite resins starts and is sustained when the rate of delivery photons from the LCU is sufficient to maintain the photoinitiator compound, CQ, in its excited or triplet state. In this state, CQ overreacts with an amine-reducing agent in order to form free radicals. A wavelength of 468 nm results in maximum absorption coefficient of CQ to change into an excited state (Guiraldo *et al.*, 2009). The effect of CQ may promote decomposition of onium salts, allowing the generation of free radicals and greater ability to transfer electrons, therefore, increased reactivity of polymerization (Ogliari *et al.*, 2007).

19

One objective of this study was to verify whether the photoactivation of experimental cements containing DPI was influenced by the type of light emitted by the LCUs. Although Bluephase LED emits light with a wavelength between 385-515 nm, it did not generate the best results for experimental cements for the tests when compared to the single peak Radii-Cal, with a wavelength of 440-480 nm. Probably the best absorption camphorquinone was performed by Radii-Cal, which has a peak light emission specific.

The results of the present study have shown the positive influence of DPI on reactivity of the experimental resin cements. Camphorquinone can increase the generation of free-radicals. Based on the information of previous study (Ogliari *et al.*, 2007), to evaluate polymers containing DPI in the photoinitionator system is important to predict the potential of these materials in dentistry since the cement is often polymerized under conditions of attenuated light. The increase on properties could be seen as an important factor for cementations of indirect restorations since the DC have influence on the mechanical properties, considering the high relative humidity of the oral cavity.

5. Conclusions

Based on the findings of this study we can conclude that:

The experimental cements still do not compare to commercial cements. The DPI influenced positively the properties and the most important is the activation of camphorquinone that the DPI itself. The light source had no influence on the mechanical properties evaluated in this study.

References

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

Asmussen E, Peutzfeldt A. Two-step curing: influence on conversion and softening of a dental polymer. Dent Mater 2003; 19:466–470.

Attar N, Tam LE, McComb D. Mechanical and physical properties of contemporary dental luting agents. J Prosthet Dent 2003; 89:127-134.

Brandt WC, de Moraes RR, Correr-Sobrinho L, Sinhoreti MA, Consani S. Effect of different photo-activation methods on push out force, hardness and cross-link density of resin composite restorations. Dent Mater 2008; 24(6):846-50.

Brodbelt RH, O'Brien WJ, Fan PL. Translucency of dental porcelains. J Dent Res 1980; 59(1): 70-5.

Drummond JL. Degradation, fatigue and failure of resin dental composite materials. J Dent Res 2008; 87(8): 710-719.

el-Mowafy OM, Rubo MH, el-Badrawy WA. Hardening of new resin cements cured through a ceramic inlay. Oper Dent 1999; 24(1): 38-44.

Ferracane JL. Correlation between hardness and degree of conversion during the setting reaction of unfilled dental restorative resins. Dent Mater 1985; 1(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): 121-131.

Ferracane JL. Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks. Dent Mater 2006; 22(3): 211-222.

Gale MS, Darvell BW. Thermal cycling procedures for laboratory testing of dental restorations. J Dent 1999 Feb;27(2):89-99.

Groten M, Probster L. The influence of different cementation modes on the fracture resistance of feldspathic ceramic crowns. Int J Prosthodont 1997; 10(2): 169-177.

Guiraldo RD, Consani S, Consani RL, Berger SB, Mendes WB, Sinhoreti MA. Light energy transmission through composite influenced by material shades. Bull Tokyo Dent Coll. 2009; 50(4):183-190.

Hasegawa EA, Boyer DB, Chan DC. Hardening of dual-cured cements under composite resin inlays. J Prosthet Dent. 1991 Aug;66(2):187-92.

Hofmann N, Papsthart G, Hugo B, Klaiber B. Comparison of photo-activation versus chemical or dual-curing of resin-based luting cements regarding flexural strength, modulus and surface hardness. J Oral Rehabil 2001; 28: 1022-1028.

Hosseinalipour M, Javadpour J, Rezaie H, Dadras T, Hayati AM. Investigation of mechanical properties of experimental Bis-GMA/TEGDMA dental composite resins containing various mass fractions of silica nanoparticles. J Prosthodont 2010;19(2):112-117.

International Standard Organization specification 4049: Dentistry — polymer-based filling, restorative and luting materials. 2000.

Jiang L, Chen CR, Jin DC, Lee MH, Bae TS, Zhou C, Zhang XY, Park YC, Jin GC. Changes in mechanical properties of seven light-cured composite resins after thermal cycling. J South Med Univ. 2011; 31(12):1957-62.

Kawano F, Ohguri T, Ichikawa T, Matsumoto N. Influence of thermal cycles in water on flexural strength of laboratory-processed composite resin. J Oral Rehabil. 2001 Aug;28(8):703-7

Mitsui FH, Peris AR, Cavalcanti AN, Marchi GM, Pimenta LA. Influence of thermal and mechanical load cycling on microtensile bond strengths of total and selfetching adhesive systems. Oper Dent 2006;31(2):240-247.

Ogliari FA, Ely C, Petzhold CL, Demarco FF, Piva E. Onium salt improves the polymerization kinetics in an experimental dental adhesive resin. J Dent 2007; 35(7): 583-587.

Peutzfeldt A. Dual-cure resin cements: in vitro wear and effect of quantity of remaining double bonds, filler volume, and light curing. Acta Odontol Scand. 1995 Feb;53(1):29-34.

Schneider LFJ, Moraes RR, Cavalcante LM, Sinhoreti MAC, Correr-Sobrinho L, Consani S. Cross-link density evaluation through softening tests: Effect of ethanol concentration. Dent Mater 2008; 24(2): 199-203.

Silva EM, Poskus LT, Guimarães JG, Araújo LBA, Fellows CE. Influence of light polymerization modes on degree of conversion and crosslink density of dental composites J Mater Sci: Mater Med 2008;19:1027–1032.

Sinhoreti MAC, Manetta IP, Tango RN, Iriyama NT, Consani RLX, Correr-Sobrinho L. Effect of light-curing methods on resin cement knoop hardness at different depths. Braz Dent J 2007;18(4):305-308.

Soh MS, Yap AU. Influence of curing modes on crosslink density in polymer structures. J Dent 2004; 32: 321–326.

Uctasli S, Hasanreisoglu U, Wilson HJ. The attenuation of radiation by porcelain and its effect on polymerization of resin cements. J Oral Rehabil 1994; 21(5): 565-575.

Watts DC, Cash AJ. Analysis of optical transmission by 400-500 nm visible light into aesthetic dental biomaterials. J Dent 1994; 22(2): 112-117.

Yap AU, Soh MS, Han VT, Siow KS. Influence of curing lights and modes on crosslink density of dental composites. Oper Dent 2004; 29: 410–415.

Conclusão

De acordo com os achados deste estudo, podemos concluir que:

A imersão em etanol absoluto e a fadiga termomecânica diminuíram significativamente as propriedades dos materiais e os cimentos experimentais ainda não são comparáveis ao cimento comercial testado.

O DFI apresentou influencia positiva nas propriedades testadas, mas a ativação da canforoquinona continua sendo mais importante que a ativação do DFI.

A fonte de luz não apresentou influencia significativa nas propriedades testadas.

Referências

Ceballos L, Fuentes MV, Tafalla H, Martínez A, Flores J, Rodríguez J. Curing effectiveness of resin composites at different exposure times using LED and halogen units. Med Oral Patol Oral Cir Bucal 2009; 14: E51–E56.

Crivello JV, Lam JH. Diaryliodonium salts – new class of photo-initiators for cationic polymerization. Macromolecules 1977; 10: 1307-1315.

Fleming GJ, Maguire FR, Bhamra G, Burke FM, Marquis PM. The strengthening mechanism of resin cements on porcelain surfaces. J Dent Res 2006; 85(3): 272-276.

Gonçalves LS. Avaliação de cimentos resinosos experimentais contendo diferentes concentrações de um sal derivado do difeniliodônio. [tese]. Piracicaba: UNICAMP/FOP; 2011.

Halvorson RH, Erickson RL, Davidson CL. Energy dependent polymerization of resin-based composite. Dent Mater 2002; 18(6): 463-469.

Hua YJ, Jiang FM, Crivello JV. Photosensitized onium-salt-induced cationic polymerization with hydroxymethylated polynuclear aromatic hydrocarbons, Chem Mater 2002; 14: 2369-2377.

Itinoche KM, Özcan M, Bottino MA, Oyafuso D. Effect of mechanical cycling on flexural strength of densely sintered ceramics. Dent Mater 2006; 22: 1029-1034.

Malament KA, Socransky SS. Survival of Dicor glass-ceramic dental restorations over 16 years. Light energy transmission through composite influenced by material

shades. Part III: effect of luting agent and tooth or tooth-substitute core structure. J Prosthet Dent 2001; 86(5): 511-519.

Moraes RR, Correr-Sobrinho L, Sinhoreti MA, Puppin-Rontani RM, Ogliari FA, Piva E. Light-activation of resin cement through ceramic: relationship between irradiance intensity and bond strength to dentin. J Biomed Mater Res B Appl Biomater 2008; 85(1): 160-165.

Nomoto R, Uchida K, Hirasawa T. Effect of light intensity on polymerization of lightcured composite resins. Dent Mater J 1994; 13(2): 198-205.

Paes, PNG. Influência do modo de ativação, da ciclagem mecânica e da cerâmica na resistência à tração diametral de cimentos resinosos. [dissertação]. Piracicaba: UNICAMP/FOP; 2009.

Rasetto FH, Driscoll CF, von Fraunhofer JA. Effect of light source and time on the polymerization of resin cement through ceramic veneers. J Prosthodont 2001; 10(3): 133-139.

Rosenstiel SF, Land MF, Crispin BJ. Dental luting agents: A review of the current literature. J Prosthet Dent 1998; 80(3): 280-301.

Rueggeberg F. Contemporary issues in photocuring. Compend Contin Educ Dent 1999; 25: S4-S15.

Saskalauskaite E, Tam LE, McComb D. Flexural strength, elastic modulus, and pH profile of self-etch resin luting cements. J Prosthod 2008; 17: 262-268.

Soares CJ, da Silva NR, Fonseca RB. Influence of the feldspathic ceramic thickness and shade on the microhardness of dual resin cement. Oper Dent 2006; 31(3): 384-389.

Soares LE, Liporoni PC, Martin AA. The effect of soft-start polymerization by second generation LEDs on the degree of conversion of resin composite. Oper Dent 2007; 32(2):160-165.

Apêndice

Materiais e Método

Preparo dos cimentos experimentais

Um material base foi obtido a partir da mistura dos monômeros Bis-GMA e TEGDMA (Sigma-Aldrich Co., Steinheim, Germany) na proporção 1:1 mol% (Figura 1 A e B). Os monômeros foram utilizados sem purificação adicional. O sistema fotoiniciador da mistura base foi composto por 1 mol% de canforoquinona (CQ) e 2 mol% de 2-dimetilamino etil metacrilato (DMAEMA), e uma quantidade de 0,1mol% de hidroxibutil tolueno (BHT) foi dissolvida na mistura como inibidor. A partir desse material base (0% - controle), foi obtida uma mistura com o acréscimo de difeniliodônio hexafluorofosfato (DFI) na concentração 0,5mol% (Figura 1C), definindo assim o cimento resinoso experimental a ser testado. Ao final da obtenção das misturas, 60% em peso de partículas silanizadas de vidro de bárioalumínio-silicato (Figura 1D), com tamanho médio de 0,7 µm foi incorporada a cada material. Os componentes foram pesados em balança analítica digital (modelo AP250D, Toledo do Brasil, São Bernardo do Campo, SP), com precisão de 0,01mg. A incorporação do sistema fotoiniciador foi executada após pesagem dos monômeros, e realizada em ambiente sem iluminação convencional, apenas com uma lâmpada para revelação radiográfica acionada. Após a obtenção, os cimentos foram acondicionados em frascos de vidro, a prova de luz, e homogeneizados em baixa-rotação, utilizando um dispositivo para mistura montado em peça reta. Após, os mesmos foram colocados em uma cuba de vidro no interior de uma bomba para vácuo (Quimis Aparelhos Científios Ltda., Diadema SP Brasil), por 20 min, para eliminação de bolhas de ar. Posteriormente, os frascos foram colocados em banho de ultra-som por 30 min, a fim de homogeneizar a mistura dos componentes.



Figura 1: A (Bis-GMA); B (TEGDMA); C (hexafluorfosfato de difeniliodônio); D (partículas de carga: vidro de Ba-Al-Si)

Ensaio de fadiga termomecânica e resistência à flexão por 3 pontos

Neste estudo, além dos cimentos experimentais, foi utilizado o cimento Variolink II (Ivoclar Vivadent AG FL-9494 Schaan / Liechtenstein – Figura 2) tanto na ativação dupla (misturando pastas base e catalisadora) como na ativação exclusivamente física (usando apenas a pasta base).



Figura 2: Cimento comercial utilizado (Variolink II pastas base e catalizadora)

Os espécimes (n=10) do compósito comercial Variolink II e dos compósitos experimentais de concentrações 0% (E0) e 0,5% (E0,5) (Tabela 1) foram preparados para o teste usando um molde metálico bipartido com dimensões internas de 25 (± 2 mm)×2 (± 0.1 mm)×2 (± 0.1 mm), de acordo com as especificações da ISO 4049/2000.

MATERIALS	LCU	GROUPS
Variolink Light oursed	Radii-Cal	VaLc + RC
Vanolink Light-cureu	Bluephase	VaLc + BP
Variolink Dual-cured	Radii-Cal	VaDc + RC
	Bluephase	VaDc + BP
Experimental 0% DPI	Radii-Cal	E0% + RC
	Bluephase	E0% + BP
Experimental 0.5% DPI	Radii-Cal	E0.5% + RC
	Bluephase	E0.5% + BP

Tabela 1: Grupos que serão testados no estudo.

O molde foi posicionado sobre uma lamina de vidro e uma tira de poliéster e preenchido com um dos compósitos, inserido em incremento único. Outra tira de poliéster foi posicionada e pressionada contra o cimento com uma lamina de vidro para remover o excesso antes da polimerização (Figura 3).



Figura 3: Preenchimento da matriz com cimento; matriz preenchida com cimento, coberto com tira de poliéster e lamina de microscópio para escoamento do excesso.

Os espécimes foram irradiados nas superfícies de topo e base, com cinco exposições de 20s, expondo a área previamente irradiada com metade do diâmetro da ponta do aparelho de fotoativação, com os LEDs: Radii-Cal (SDI Limited, Victoria, Austrália – Figura 4) e Bluephase (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein – Figura 5) sendo a irradiância mensurada por potenciômetro (Ophir Optronics, Har-Hotzvim, Jerusalém, Israel) antes do procedimento.



Figura 4: Led Radii-Cal (SDI, Victoria, Austrália)



Figura 5: Led Bluephase (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein)

Os espécimes foram polidos com lixa de carbeto de silício de granulação 1200 e armazenados em ambiente com 100% de UR, a (37 ± 1) °C por 24h. As dimensões dos espécimes foram mensuradas com paquímetro digital (Mitutoyo Co., Kawasaki, Japão) antes do teste. Ao final das 24 horas, metade dos espécimes foi colocada em dispositivos para o ensaio de fadiga termomecânica. Os conjuntos foram levados à máquina de ciclagem termomecânica ER 37000 (ERIOS, São Paulo, SP, Brasil – Figura 6) e submetidos a 100.000 ciclos com carga de 48N e frequência de 2Hz e a ciclos completos com temperaturas entre 5 e 55 °C com tempos de banho de 30 segundos.



Figura 6: Maquina de ensaio de fadiga termomecânica.

Em todos os grupos, com e sem ciclagem termomecânica, foi realizado o ensaio de flexão, em máquina de ensaio universal (modelo 4411- Instron Co.) com velocidade de 0,5mm/min (Figura 7). O software Bluehill, instalado no computador conectado a Instron, forneceu os valores de resistência à flexão e módulo de elasticidade ao final do ensaio de cada amostra. Os dados obtidos foram analisados estatisticamente com o teste mais adequado para esse tipo de ensaio.



Figura 7: Maquina de ensaio universal (Intron 4411); ensaio de flexão de três pontos.

Avaliação da densidade de ligações cruzadas

Para este estudo, os mesmos grupos foram utilizados (Tabela 1). Para a confecção dos espécimes (n=10) foram utilizadas matrizes metálicas circulares, com paredes internas sem retenção, nas seguintes dimensões: base maior 4,25mm, base menor 4,20mm e altura 1mm (Figura 8). Nessa espessura existiria menor diferença de dureza entre base e topo da amostra (Sinhoreti *et al.*, 2007). Para o preenchimento, a matriz foi posicionada sobre uma placa de vidro, interposta por uma tira de poliéster. Depois de inserir o cimento, outra tira de poliéster foi colocada sobre o cimento resinoso e sobre esta uma lâmina de vidro. O conjunto foi posicionado num dispositivo e uma carga constante de 0,2 kgf foi exercida sobre o espécime, durante 2 minutos, para escoar o material e reduzir a

formação de bolhas na superfície da amostra, e posteriormente foi fotoativado (Figura 9).



Figura 8: Matriz utilizada para o teste de DLC; preenchimento da matriz.



Figura 9: Matriz preenchida; fotoativação do cimento.

Após a fotoativação, os espécimes foram armazenados por 24h em recipiente ao abrigo de luz a 37°C. Após esse período os espécimes foram polidos com lixa de carbeto de silício de granulação 1200, para obter superfície lisa e remover a possível camada inibida por oxigênio. A dureza Knoop foi mensurada na superfície irradiada com o durometro Shimadzu (modelo HMV-2, Tóquio, Japão), onde foram realizadas cinco penetrações (Figuras 10 e 11) com carga de

50 gramas por 15 s. Os valores médios foram registrados como KHN (Knoop Hardness Number) inicial de cada espécime. Em seguida os espécimes foram armazenados em etanol 100% por 24h, em temperatura ambiente, e nova dureza Knoop foi mensurada, onde o KHN final foi obtido.



Figura 10: Aspecto final da amostra para teste de DLC; Indentador Shimadzu (HMV-2, Tokyo, Japão).



Figura 11: A) Dimensões da amostra; B) Ilustração esquemática dos locais das penetrações.

Os valores de dureza das amostras antes e depois do condicionamento com etanol foram analisados estatisticamente.

13-119-L Manuscript received - Operative Dentistry

De: editor@jopdent.org

Enviada: quarta-feira, 17 de abril de 2013 09:47:53

Para: aclancellotti@hotmail.com

Cc: luciano.goncalves@uniube.br; lima.adf@gmail.com; consani@fop.unicamp.br; ailla.lancellotti@gmail.com

Dear Dr. Lancellotti,

On April 17, 2013, I received your manuscript entitled "Properties of an experimental resin cements containing diphenyliodonium influenced by differents light curing units" by Ailla Lancellotti, Luciano Gonçalves, Adriano Lima, and Simonides Consani.

Your manuscript has been assigned the Paper #: 13-119-L.

You may check on the status of this manuscript by visiting your author home page at http://jopdent.allentrack.net.

Thank you for submitting your work to Operative Dentistry.

Sincerely,

Kevin Matis Editorial Assistant Operative Dentistry