

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

Programa de Pós-Graduação em Odontologia



Tese

**Efeito do hidróxido de cálcio na formulação
de cimentos resinosos autoadesivos**

Francine Cardozo Madruga

Pelotas, 2012

FRANCINE CARDOZO MADRUGA

**EFEITO DO HIDRÓXIDO DE CÁLCIO NA FORMULAÇÃO DE CIMENTOS
RESINOSOS AUTOADESIVOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Odontologia da Faculdade de Odontologia da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Odontologia (área de concentração: Materiais Odontológicos).

Orientador: Prof. Dr. Rafael Ratto de Moraes

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Márcia Bueno Pinto

Pelotas, 2012

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Adriana Fernandes da Silva

Prof. Dr. Evandro Piva

Prof. Dr. Luciano de Souza Gonçalves

Prof. Dr. Rafael Ratto de Moraes

CD Dr^a. Silvia Terra Fontes

Prof. Dr. Fábio Garcia Lima (Suplente)

Prof. Dr. Rafael Guerra Lund (Suplente)

Dedicatória

Dedico este trabalho a meus filhos Júlia e Gustavo, minhas maiores e melhores obras, e a meu marido Pablo. Por serem meus amores, minha família, minha vida...

Agradecimentos

Ao meu orientador **Rafael** por tornar a realização desse trabalho tão agradável. Obrigada pela paciência e confiança.

À minha co-orientadora **Márcia** obrigada por acreditar em mim desde o início.

Ao professor **Fabício Aulo Ogliari** pela participação fundamental no estudo.

Ao professor **César Henrique Zanchi** pelas contribuições durante o desenvolvimento inicial do estudo.

À minha irmã **Gissele** pela participação indispensável neste e em todos os meus trabalhos. Valeu Gi, obrigada pela paciência e por toda a ajuda. Beijo na direita.

À minha amiga **Tati** presente em todas as etapas do trabalho dando todo apoio e suporte, além da amizade.

As colegas **Lísia** e **Aline** que me auxiliaram em etapas do trabalho e compartilharam minhas angústias durante a confecção do mesmo.

Aos meus **colegas de pós-graduação**, obrigada pelo convívio tão agradável.

Ao professor **Souza** que sempre torce por mim.

Ao **Programa de Pós-Graduação em Odontologia da UFPel** pela oportunidade de crescimento profissional e intelectual.

À **CAPES** pela contribuição ao trabalho através de bolsa de estudo.

À meus pais, **Walter** e **Carla**, mesmo que o destino tenha abreviado nossa convivência, trago vocês em meu coração e sou grata por ter tido vocês em minha vida.

À meus avós, **Amaury** (que se foi antes do trabalho chegar ao fim) e **Lucy**, por me incentivarem sempre a seguir a diante. Obrigada por tudo e principalmente por terem nos mantidos juntos!!

Aos meus irmãos **Gissele** e **Vínicus**, meus grandes amigos, minha origem. Com quem dividi meus piores momentos e também boa parte dos melhores. Sempre incentivando e principalmente apoiando.

À minha família **Pablo, Júlia, Gustavo, Manuel, Manuela, Dinda, Daniel, Gi, Natália, Vini, Monique, João, Fátima, Amaury, Sogro, Sogra, Samanta, Mário, Marina, Manuela, Vanessa, Juninho, Laura** pela amizade, carinho, incentivo e apoio em todos os momentos.

À todos aqueles que colaboraram de alguma forma para a realização deste trabalho até mesmo ficando na torcida...

*“O homem é um sucesso quando pula da cama de manhã
e vai dormir à noite, e nesse meio tempo faz o que gosta.”*

Bob Dylan

Resumo

MADRUGA, Francine Cardozo. **Efeito do hidróxido de cálcio na formulação de cimentos resinosos autoadesivos**. 2012. 56f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Odontologia. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

Neste estudo investigou-se o efeito da adição de hidróxido de cálcio – Ca(OH)_2 na neutralização do pH e propriedades físico-químicas de cimentos resinosos autoadesivos experimentais. Os cimentos foram formulados em duas pastas: Pasta A, contendo UDMA, Bis-GMA, TEGDMA, HEMA, GDMA-P e partículas de vidro; Pasta B: composta por UDMA, HEMA, água, fotoiniciadores e partículas de vidro. A variável de formulação testada foi a concentração de Ca(OH)_2 , adicionado à pasta B nas frações em massa de 0% (controle), 0,25%, 0,5%, 1%, 2% e 4%. Volumes iguais de pasta A e B foram misturados para as análises, que iniciaram pela imersão em água destilada de espécimes de cimento e acompanhamento do pH do eluato por 24 h. As demais análises consistiram em mensuração do grau de conversão de C=C por meio de espectroscopia no infravermelho, espessura de película, resistência à flexão, módulo de elasticidade e trabalho de fratura por meio de teste de flexão por 3 pontos, dureza Knoop, profundidade de polimerização, sorção e solubilidade após imersão em água por 7 dias, e resistência de união à dentina por meio de teste de cisalhamento. Comparações estatísticas entre os grupos foram realizadas em nível de significância de 5%. Todas as concentrações de Ca(OH)_2 acima de 0,25% ocasionaram aumento do pH do eluato em 24 h, porém as únicas concentrações do composto que levaram à neutralização do pH foram 2% e 4%. Comparado com o cimento controle, a adição de 4% de Ca(OH)_2 reduziu a resistência à flexão, módulo de flexão, trabalho de fratura, grau de conversão de C=C e resistência de união à dentina. Por outro lado, as propriedades físico-químicas do material contendo 2% de Ca(OH)_2 foram similar ao material controle, exceto por discreta redução de propriedades mecânicas e pela menor espessura de película do material contendo Ca(OH)_2 . Dureza, profundidade de polimerização e sorção de água não foram afetadas pela incorporação de Ca(OH)_2 . O material com 4% de Ca(OH)_2 apresentou menor solubilidade e espessura de película que os demais cimentos. Em conclusão, a incorporação criteriosa de Ca(OH)_2 pode levar à neutralização do pH de cimentos resinosos autoadesivos sem interferir de forma negativa em outras propriedades físico-químicas dos materiais.

Palavras-chave: Adesão. Cimentos autoadesivos. Cimentos resinosos. Propriedades físicas. Neutralização. Resistência de união.

Abstract

MADRUGA, Francine Cardozo. **Efeito do hidróxido de cálcio na formulação de cimentos resinosos autoadesivos**. 2012. 56f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Odontologia. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

In this study the effect of the addition of calcium hydroxide – Ca(OH)_2 on the pH-neutralization and physico-chemical properties of experimental self-adhesive resin cements was investigated. The cements were formulated as two pastes: Paste A, containing UDMA, Bis-GMA, TEGDMA, HEMA, GDMA-P and glass particles; Paste B, composed of UDMA, HEMA, water, photoinitiators and glass particles. The formulation variable tested was concentration of Ca(OH)_2 , added to paste B at mass fractions of 0% (control), 0.25%, 0.5%, 1%, 2%, and 4%. Equal volumes of pastes A and B were mixed for the analyses, which started by immersion of cement specimens in distilled water and follow up of the pH of the eluate for 24 h. The additional analyses consisted in measurement of degree of C=C conversion by infrared spectroscopy, film thickness, flexural strength, elastic modulus and work-of-fracture in 3-point bending mode, Knoop hardness, depth of cure, water sorption and solubility after immersion in water for 7 days, and dentin bond strength by shear testing. Statistical comparisons between groups were carried out at a 5% significance level. All Ca(OH)_2 concentrations above 0.25% caused pH increase of the eluate at 24 h, although the only concentrations of the compound leading to pH-neutralization were 2% and 4%. Compared with the control cement, the addition of 4% Ca(OH)_2 decreased the flexural strength, flexural modulus, work-of-fracture, degree of C=C conversion, and dentin bond strength. In contrast, the physico-chemical properties of the material with 2% Ca(OH)_2 were similar to the control material, except for a discreet reduction in mechanical strength and the lower film thickness of the material containing Ca(OH)_2 . Hardness, depth of cure, and water sorption were not affected by incorporation of Ca(OH)_2 . The material with 4% Ca(OH)_2 had lower solubility and film thickness than the other cements. In conclusion, judicious incorporation of Ca(OH)_2 might lead no pH-neutralization of self-adhesive resin cements without negatively interfering with other physico-chemical properties of the material.

Keywords: Adhesion. Self-adhesive cements. Resin cements. Physical properties. Neutralization. Bond strength.

Sumário

1 Projeto de Pesquisa	11
1.1 Introdução	11
1.2 Objetivos	14
1.3 Materiais e Métodos	15
1.4 Referências	23
2 Relatório do trabalho de campo	26
3 Artigo	28
4 Conclusões	49
Referências	50
Apêndice – Metodologia ilustrada	53

O projeto de pesquisa a seguir é apresentado em sua forma final após qualificação realizada em 01/04/2010 e aprovado pela Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Alexandre Severo Masotti, Evandro Piva e Márcia Bueno Pinto.

1 Projeto de pesquisa

1.1 Introdução

O sucesso de procedimentos restauradores indiretos depende, entre outros fatores, da técnica de cimentação utilizada. Os cimentos odontológicos atualmente disponíveis têm sido categorizados em quatro classes: fosfato de zinco, ionômero de vidro, ionômero de vidro modificado por resina e cimentos resinosos (RADOVIC et al., 2008). Cimentos resinosos permitem integração adesiva entre os substratos envolvidos, apresentando vantagens como baixa solubilidade, possibilidade de polimento marginal, disponibilidade de cores e estética compatível com restaurações cerâmicas livres de metal. Em determinadas situações, a cimentação adesiva pode ainda aumentar a resistência mecânica da cerâmica em comparação à cimentação com ionômero de vidro ou fosfato de zinco (GROTEN; PROBSTER, 1997).

O aumento da resistência da estrutura cerâmica, que está relacionado à adesividade e ao módulo de elasticidade do cimento resinoso (ADDISON; MARQUIS; FLEMING, 2007), melhora o prognóstico de sobrevivência das restaurações (MALAMENT; SOCRANSKY, 1999). Duas teorias têm sido propostas para explicar esse aumento (FLEMING et al., 2006): o recobrimento das falhas e trincas da superfície da cerâmica pelo cimento resinoso e a contração de polimerização dos cimentos resinosos, que tensionaria e manteria as estruturas justapostas. No entanto, tem sido mostrado que variáveis relacionadas tanto às propriedades do cimento resinoso quanto ao tratamento de superfície da cerâmica têm grande influência no reforço da estrutura cimentada (ADDISON; MARQUIS; FLEMING, 2007; FLEMING et al., 2006; ADDISON; MARQUIS; FLEMING, 2008; ISGRO; ADDISON; FLEMING, 2010).

Agentes cimentantes à base de resina tradicionalmente requerem etapas de condicionamento ácido, lavagem, secagem e aplicação de *primer* e adesivo (DIAZ-ARNOLD; VARGAS; HASELTON, 1999) previamente à aplicação do cimento. Entretanto, incompleta difusão do adesivo ao longo da dentina condicionada tem sido relacionada ao uso de sistemas de união (SPENCER; SWAFFORD, 1999). A discrepância entre a profundidade de condicionamento e a penetração do adesivo

ocasiona formação de área de colágeno exposto na interface entre o adesivo e a superfície dentinária. As principais consequências desse processo são potencial degradação da interface adesiva e, principalmente, ocorrência de sensibilidade pós-operatória (WALSHAW; MCCOMB, 1996).

Cimentos resinosos autoadesivos foram introduzidos a partir 2002 numa tentativa de simplificar o procedimento de cimentação adesiva por meio da redução do número de passos, eliminando condicionamento ácido e aplicação do sistema de união. Esses cimentos vêm ganhando bastante popularidade, já que não requerem pré-tratamento da superfície dentária: uma vez que o cimento é misturado, a aplicação é extremamente simples, realizada em passo clínico único, similar ao procedimento de aplicação de fosfato de zinco (RADOVIC et al., 2008). O uso desses materiais pode prevenir, pelo menos teoricamente, a incompleta infiltração da dentina e o risco de ocorrência de sensibilidade pós-operatória, uma vez que não há procedimento separado de condicionamento ácido.

As propriedades adesivas dos cimentos autoadesivos são atribuídas à presença de monômeros metacrilatos modificados por radicais fosfóricos ou carboxílicos. De forma semelhante ao que ocorre em adesivos autocondicionantes, esses monômeros simultaneamente desmineralizam e infiltram o substrato dentário (MOSZNER; SALZ; ZIMMERMANN, 2005), resultando em retenção micromecânica (DE MUNCK et al., 2005). Nos cimentos autoadesivos, entretanto, sugere-se que reações secundárias de quelação dos monômeros ácidos com a hidroxiapatita forneçam união química adicional à estrutura dentária (DE MUNCK et al., 2005; YOSHIDA et al., 2004).

Quando comparados a cimentos resinosos convencionais, as diferenças na composição dos cimentos autoadesivos estão relacionadas à presença dos monômeros ácidos, presença de partículas de F-Al-Si e necessidade de água durante a reação. Sabe-se que os monômeros ácidos são fundamentais para a união dos cimentos, porém a influência da proporção entre monômeros ácidos e monômeros não-modificados ainda é incerta. As partículas de F-Al-Si apresentam caráter básico e, dessa forma, são capazes de reagir com os monômeros ácidos. Embora a reação de presa dominante ocorra por polimerização radicalar, a reação ácido-base é importante para a formação de água durante a reação. A água é utilizada, inicialmente, para aumentar o pH do material. Posteriormente, a água é

reutilizada na ionização dos monômeros ácidos, culminando na transformação do cimento em uma matriz hidrófoba (RADOVIC et al., 2008).

Todos os eventos acima descritos estão relacionados às propriedades físicas dos cimentos autoadesivos, e provavelmente a sua efetividade de união. Sabe-se, por exemplo, que a mistura de (di)metacrilatos e monômeros com grupamentos ácidos funcionais reduz a taxa e a extensão de co-polimerização do sistema (ADUSEI; DEB; NICHOLSON, 2005; ADUSEI et al., 2003; SAHIN et al., 2006), devido ao efeito desativador dos grupamentos ácido em radicais livres. Além disso, estudos prévios mostram que o modo de ativação (auto ou dual) influencia as propriedades físicas e a resistência de união de cimentos autoadesivos (PIWOWARCZYK et al., 2007; SASKALAUSKAITE; TAM; MCCOMB, 2008), e ainda que a adição de partículas de F-Al-Si nos cimentos unidos ao canal radicular pode aumentar a tensão de polimerização do material (FERRARI et al., 2009), resultando em nanoinfiltração na interface e diminuição da resistência de união à dentina radicular. Além disso, um estudo prévio mostrou que cimentos autoadesivos são muito sensíveis à erros de manipulação, mesmo que erros mínimos, causando efeitos significativos nas propriedades do material (BEHR et al., 2008).

Em relação à efetividade de união de cimentos resinosos convencionais comparados a cimentos autoadesivos, a literatura apresenta resultados contraditórios. Alguns estudos apontam que cimentos convencionais propiciam maior resistência de união à dentina ou materiais restauradores (VIOTTI et al., 2009), enquanto outros estudos apresentam resultados similares de adesão para cimentos convencionais e autoadesivos (RADOVIC et al., 2008; SARR et al., 2009; MORMANN et al., 2009; HIKITA et al., 2007). O mesmo acontece para as propriedades físicas e grau de conversão: alguns estudos relatam resultados semelhantes aos cimentos convencionais (RADOVIC et al., 2008; TEZVERGIL-MUTLUAY; LASSILA; VALLITTU, 2007), enquanto outros estudos observaram resultados inferiores para cimentos autoadesivos (MORAES ET AL., 2011; VIOTTI et al., 2009; VROCHARI et al., 2009). Todos os resultados são, ainda, muito dependentes da marca comercial utilizada. Esses eventos deixam claro que as propriedades de cimentos autoadesivos ainda necessitam profunda investigação.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

Avaliar o efeito de variáveis de formulação relacionadas ao componente resinoso e à matriz inorgânica de cimentos resinosos autoadesivos na efetividade de união à dentina e propriedades físicas desses materiais.

1.2.2 Objetivos específicos

- Preparar cimentos autoadesivos experimentais testando, como variáveis de formulação, a concentração dos seguintes reagentes: monômero ácido, partículas de F-Al-Si e água;
- Avaliar as seguintes propriedades dos cimentos obtidos: potencial hidrogeniônico (pH); grau de conversão; viscosidade; espessura de película; resistência à flexão, módulo de elasticidade e trabalho de fratura; sorção e solubilidade em água; resistência de união à dentina.

1.3 Materiais e Métodos

1.3.1 Preparo dos cimentos autoadesivos experimentais

Para formulação de cimentos resinosos autoadesivos duais experimentais, serão utilizados os seguintes reagentes:

- *Monômeros convencionais*: bisfenol-A glicidil dimetacrilato, hidroxietil metacrilato, uretano dimetacrilato e trietilenoglicol dimetacrilato (resina base);
- *Monômero ácido*: glicidil dimetacrilato fosforado (GDMA-P);
- *Cargas inorgânicas*: partículas inertes de vidro de bário, com tamanho médio de 4µm, e partículas de vidro de F-Al-Si, com tamanho médio de 4µm. A concentração de silano (trimetoxi-propil-silano) será de 5% para ambos tipos de partículas;
- *Iniciadores da polimerização*: canforoquinona (CQ) como fotoiniciador, dihidroxietil *p*-toluidina (DHEPT) e etil-4 dimetilamino benzoato (EDAB) como co-iniciadores e peróxido de benzoíla (PB) como autoiniciador;
- *Demais reagentes*: água destilada e hidroxitolueno butilado (HTB) como inibidor.

Duas pastas (A = fotopolimerizável; B = ativadora da autopolimerização) serão obtidas, de acordo com a formulação mostrada na Tabela 1. Conforme mostrado na Tabela 1, haverá variação na quantidade de monômero ácido, de partículas de F-Al-Si e de água. A razão entre monômeros convencionais, quantidade de iniciador/inibidor, assim como as concentrações finais exatas de GDMA-P, carga de F-Al-Si e água a serem testadas serão definidas em experimentos-piloto a serem executados. O conteúdo final de carga do cimento será mantido constante em 60% (em massa), independentemente da quantidade de carga de F-Al-Si incorporada.

Tabela 1 – Concentração dos reagentes utilizados na formulação dos cimentos

	Pasta A		Pasta B	
	Reagente	% massa	Reagente	% massa
<i>Matriz orgânica (40%)</i>	Resina base	95,5 ou 97,5	Resina base	75, 85 ou 90
	CQ	0,8	PB	4,9
	EDAB	0,8	HTB	0,1
	DHEPT	0,8	GDMA-P	5, 10 ou 20
	BHT	0,1		
	Água	0 ou 2		
<i>Matriz inorgânica (60%)</i>	Carga inerte	0, 20 ou 40	Carga inerte	100
	Carga F-Al-Si	60, 80 ou 100	Carga F-Al-Si	0

Como volumes iguais das duas pastas serão misturados durante os testes, as concentrações finais (em massa) a serem testadas serão as seguintes: água (0 ou 1%), carga de F-Al-Si (0, 10 ou 20%), GDMA-P (2,5, 5 ou 10%).

Para análise das propriedades dos materiais experimentais, volume igual das pastas A e B serão misturados de forma homogênea. Todos os procedimentos de fotoativação necessários para confecção dos espécimes serão realizados utilizando um diodo emissor de luz (LED Radii; SDI, Bayswater, Victoria, Austrália) com irradiância de 600mW/cm^2 . Cimentos resinosos autoadesivos comerciais serão utilizados como referência.

1.3.2 Mensuração do pH

O pH dos cimentos será aferido com o auxílio de um pHmetro (An2000; Analion, Ribeirão Preto, SP) utilizando eletrodo combinado de pH, mostrados na Figura 1. O pH será aferido num volume de 5mL de cimento, 1min após estabilização no interior do material.



Figura 1 – pHmetro An2000 (Analion).

1.3.3 Grau de conversão de C=C

O grau de conversão será avaliado por espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier (Prestige-21; Shimadzu, Tóquio, Japão) equipada com dispositivo de refletância total atenuada (RTA) composto por um cristal de ZnSe. O equipamento é mostrado na Figura 2. Volume padronizado de cimento será colocado no cristal RTA e coberto com uma lâmina de vidro de 1mm de espessura, resultando numa película de $\sim 50\mu\text{m}$. O material será fotoativado por 40s e o grau de conversão calculado após 2, 4, 6, 8 e 10min utilizando técnica de *baseline*, considerando a intensidade da vibração do estiramento da ligação C=C alifática na frequência 1635cm^{-1} e o estiramento simétrico do anel aromático em 1608cm^{-1} como padrão interno.

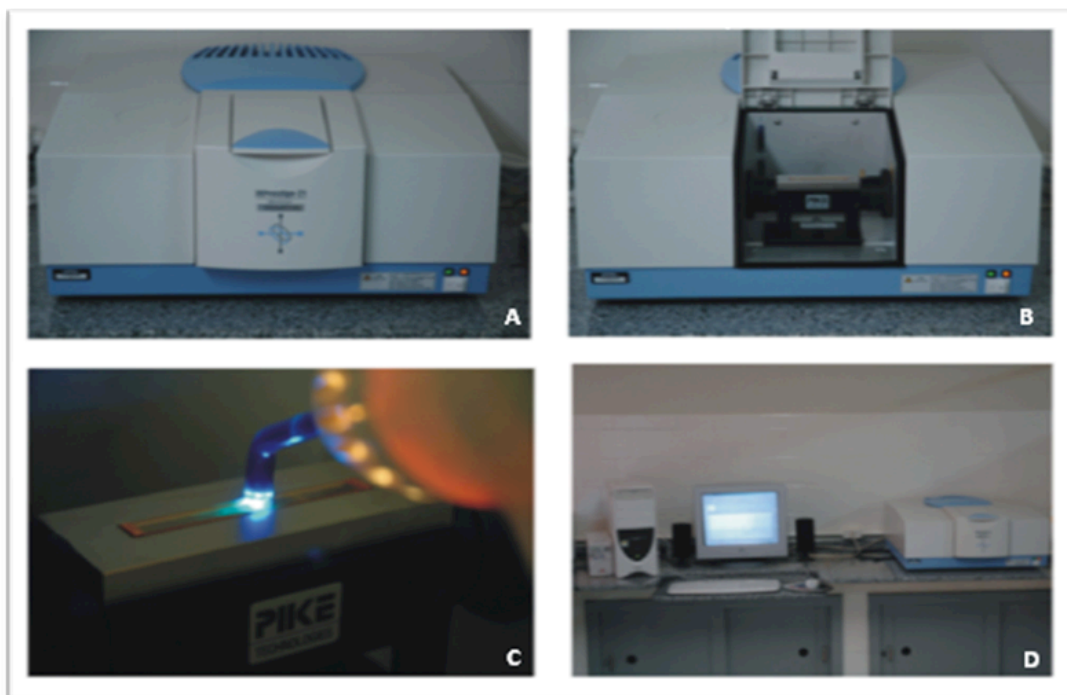


Figura 2 – (A) espectrofotômetro infravermelho por transformada de Fourier; (B) dispositivo de refletância total atenuada; (C) unidade fotopolimerizadora acoplada ao cristal ZnSe; (D) sistema conectado ao software para obtenção dos espectros em tempo real.

1.3.4 Viscosidade

A viscosidade (Pa.s) dos materiais será avaliada utilizando viscosímetro giratório. Volume constante ($\sim 0,5\text{mL}$) de cada material será dispensado no equipamento operando sob as seguintes condições: temperatura 25°C , velocidade 200rpm, taxa de cisalhamento 1Hz, tempo de leitura 15s.

1.3.5 Espessura de película

Duas placas de vidro (espessura 5mm, área de superfície 200mm^2) serão utilizadas, sendo a espessura das duas placas em contato mensurada (medida A) utilizando micrômetro digital (IP 65; Mitutoyo, Tóquio, Japão) com precisão de $1\mu\text{m}$. Volume constante ($\sim 0,1\text{mL}$) de cimento resinoso será colocado no centro de uma das placas, sendo a outra placa posicionada sobre o cimento. Após aplicação de uma carga constante de 150N por 1min sobre o conjunto, a carga será removida e o cimento fotoativado por 1min para estabilização do conjunto. A espessura das duas

placas em contato, contendo a película de cimento entre elas, será mensurada novamente (medida B), e a espessura de película do material registrada pela diferença entre as leituras B e A.

1.3.6 Resistência à flexão, módulo de elasticidade e trabalho de fratura

Espécimes retangulares (25×2×2mm) de cada cimento serão obtidos utilizando uma matriz metálica. Após armazenamento em água destilada a 37°C por 24h, os espécimes serão testados sob flexão de três pontos em máquina de ensaios mecânicos (DL500; EMIC, São José dos Pinhais, PR). A máquina de ensaios e o dispositivo de flexão são mostrados na Figura 3. A resistência à flexão (σ) será calculada de acordo com a equação: $\sigma = 3FL / 2BH^2$

em que F é a força máxima (N), L a distância entre os suportes (20mm), B a largura e H a altura (mm) do espécime. O módulo de elasticidade (E) será calculado pela relação entre os valores de tensão e deformação linear específica, na fase elástica, de acordo com a equação: $E = FL^3 / 4BH^3d$

em que d é a deflexão (mm) correspondente à carga F. O trabalho de fratura (TdF), que é uma medida da tenacidade do material, será calculado de acordo com a equação: $TdF = A / BH$

em que A é área sob a curva tensão × deformação.

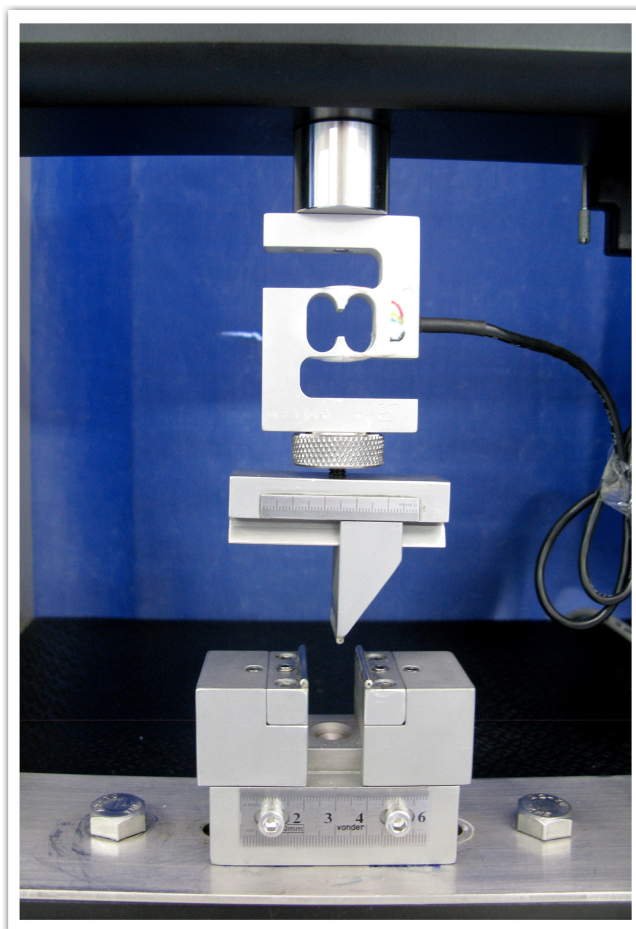


Figura 3 – Dispositivo para teste de flexão por três pontos posicionado na máquina de ensaios mecânicos.

1.3.7 Sorção e solubilidade em água

Espécimes cilíndricos (diâmetro 5mm × espessura 1mm) serão obtidos utilizando moldes de elastômero. Os espécimes serão armazenados a 37°C, sendo repetidamente pesados a cada 24h em balança analítica digital com precisão 0,01mg (AUW220D; Shimadzu) até que não haja variação da massa dos mesmos (m_1). Após, os espécimes serão individualmente imersos em solução água destilada a 37°C. Ao fim de 7 dias, os espécimes serão pesados novamente para obtenção da massa úmida (m_2) e recolocados a seco a 37°C até que a massa final (m_3) não varie. Sorção e solubilidade serão calculadas pelo percentual de variação das massas m_2 e m_3 em relação à massa m_1 .

1.3.8 Resistência de união à dentina

As raízes de Incisivos bovinos serão removidas e as coroas incluídas em tubos de PVC com resina acrílica. As superfícies vestibulares serão então desgastadas com lixas SiC granulação 320, 400 e 600 para obtenção de uma superfície plana em dentina média sob irrigação a água. Para o teste de resistência de união ao microcisolamento, cilindros de cimento resinoso serão confeccionados na superfície da dentina. Para isso, matrizes de elastômero (espessura 0,5mm) com dois orifícios cilíndricos (diâmetro 1,5mm) serão posicionadas na superfície dos dentes, conforme mostrado na Figura 4, e preenchidas com os cimentos experimentais.

Os cimentos serão aplicados sobre a dentina seca, imediatamente após essas superfícies serem lavadas com água destilada e secas com papel absorvente. Os moldes serão cobertos com tira de poliéster e uma placa de vidro, sendo aplicada uma carga de cimentação de 500g por 5min, seguida de fotoativação por 60s. Os corpos-de-prova serão armazenados em água destilada a 37°C por 24h, e então submetidos ao teste de resistência de união. Um fio de aço inoxidável (diâmetro 0,2mm) será colocado ao redor do cilindro e alinhado com a interface de união, sendo então os corpos-de-prova submetidos ao teste de microcisolamento em máquina de ensaios mecânicos, a uma velocidade de 0,5mm/min. Os valores de resistência de união serão registrados em MPa. Os espécimes fraturados serão observados sob aumento de 100× e 500× para a determinação do modo de falha.

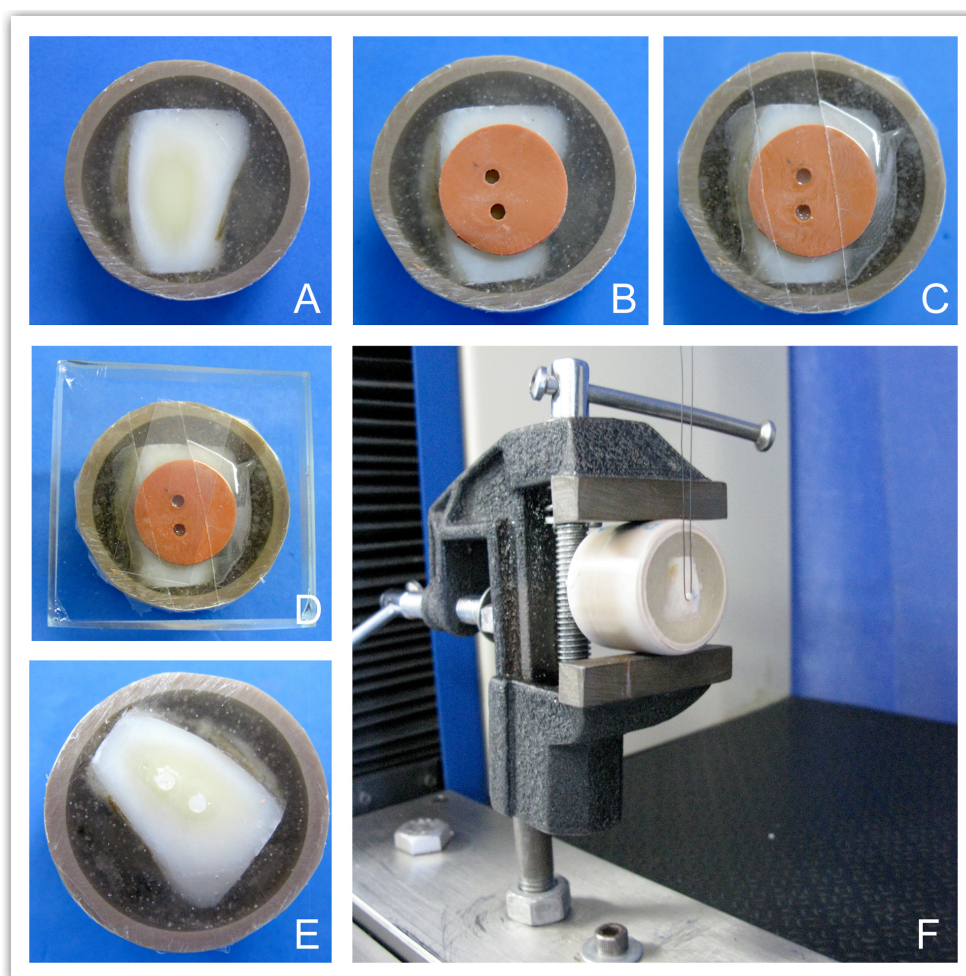


Figura 4 – (A) dente bovino incluído em resina acrílica com dentina média exposta; (B) matriz de elastômero contendo dois orifícios cilíndricos (diâmetro 1,5mm) posicionada sobre a dentina; (C) matriz preenchida com cimento e recoberta com tira de poliéster; (D) placa de vidro posicionada sobre a matriz para aplicação da carga de cimentação; (E) cilindros finalizados; (F) dispositivo de microcisalhamento com o espécime posicionado na máquina de ensaios mecânicos.

1.3.9 Cálculo da amostra e análise estatística

O número de espécime testado em cada avaliação será definido de acordo com o andamento dos testes e com a reprodutibilidade dos mesmos. Os dados quantitativos serão submetidos a análises estatísticas apropriadas. De maneira a se obter resultados confiáveis, o número de corpos-de-prova poderá ser ampliado em determinada avaliação de acordo com o poder do teste estatístico empregado, com nível de significância de 5%.

1.4 Referências

- ADDISON, O., MARQUIS, P. M., FLEMING, G. J. Quantifying the strength of a resin-coated dental ceramic. **Journal of Dental Research**, v.87, n.6, p.542-547, 2008.
- ADDISON, O., MARQUIS, P. M., FLEMING, G. J. Resin elasticity and the strengthening of all-ceramic restorations. **Journal of Dental Research**, v.86, n.6, p.519-523, 2007.
- ADUSEI, G., DEB, S., NICHOLSON, J. W., MOU, L. Y., SINGH, G. Polymerization behavior of an organophosphorus monomer for use in dental restorative materials. **Journal of Applied Polymer Science**, v.88, n.2, p.565-569, 2003.
- ADUSEI, G. O., DEB, S., NICHOLSON, J. W. A preliminary study of experimental polyacid-modified composite resins ('compomers') containing vinyl phosphonic acid. **Dental Materials**, v.21, n.6, p.491-497, 2005.
- BEHR, M., ROSENTRITT, M., LOHER, H., KOLBECK, C., TREMPER, C., STEPLINGER, B., KOPZON, V., HANDEL, G. Changes of cement properties caused by mixing errors: the therapeutic range of different cement types. **Dental Materials**, v.24, n.9, p.1187-1193, 2008.
- DE MUNCK, J., VAN LANDUYT, K., PEUMANS, M., POITEVIN, A., LAMBRECHTS, P., BRAEM, M., VAN MEERBEEK, B. A critical review of the durability of adhesion to tooth tissue: methods and results. **Journal of Dental Research**, v.84, n.2, p.118-132, 2005.
- DIAZ-ARNOLD, A. M., VARGAS, M. A., HASELTON, D. R. Current status of luting agents for fixed prosthodontics. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v.81, n.2, p.135-141, 1999.
- FERRARI, M., CARVALHO, C. A., GORACCI, C., ANTONIOLLI, F., MAZZONI, A., MAZZOTTI, G., CADENARO, M., BRESCHI, L. Influence of luting material filler content on post cementation. **Journal of Dental Research**, v.88, n.10, p.951-956, 2009.
- FLEMING, G. J., MAGUIRE, F. R., BHAMRA, G., BURKE, F. M., MARQUIS, P. M. The strengthening mechanism of resin cements on porcelain surfaces. **Journal of Dental Research**, v.85, n.3, p.272-276, 2006.
- GROTEN, M., PROBSTER, L. The influence of different cementation modes on the fracture resistance of feldspathic ceramic crowns. **The International Journal of Prosthodontics**, v.10, n.2, p.169-177, 1997.
- HIKITA, K., VAN MEERBEEK, B., DE MUNCK, J., IKEDA, T., VAN LANDUYT, K., MAIDA, T., LAMBRECHTS, P., PEUMANS, M. Bonding effectiveness of adhesive luting agents to enamel and dentin. **Dental Materials**, v.23, n.1, p.71-80, 2007.

ISGRO, G., ADDISON, O., FLEMING, G. J. Deformation of a dental ceramic following adhesive cementation. **Journal of Dental Research**, v.89, n.1, p.87-90, 2010.

MALAMENT, K. A., SOCRANSKY, S. S. Survival of Dicor glass-ceramic dental restorations over 14 years: Part I. Survival of Dicor complete coverage restorations and effect of internal surface acid etching, tooth position, gender, and age. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v.81, n.1, p.23-32, 1999.

MORAES, R. R., BOSCATO, N., JARDIM, P. S., SCHNEIDER, L. F. J. Dual and self-curing potential of self-adhesive resin cements as thin films. **Operative Dentistry**, v.36, n.6, p.635-642, 2011.

MORMANN, W., WOLF, D., ENDER, A., BINDL, A., GOHRING, T., ATTIN, T. Effect of two self-adhesive cements on marginal adaptation and strength of esthetic ceramic CAD/CAM molar crowns. **Journal of Prosthodontics**, v.18, n.5, p.403-410, 2009.

MOSZNER, N., SALZ, U., ZIMMERMANN, J. Chemical aspects of self-etching enamel-dentin adhesives: a systematic review. **Dental Materials**, v.21, n.10, p.895-910, 2005.

PIWOWARCZYK, A., BENDER, R., OTTL, P., LAUER, H. C. Long-term bond between dual-polymerizing cementing agents and human hard dental tissue. **Dental Materials**, v.23, n.2, p.211-217, 2007.

RADOVIC, I., MONTICELLI, F., GORACCI, C., VULICEVIC, Z. R., FERRARI, M. Self-adhesive resin cements: a literature review. **Journal of Adhesive Dentistry**, v.10, n.4, p.251-258, 2008.

SAHIN, G., ALBAYRAK, A. Z., SARAYLI, Z., AVCI, D. Synthesis and photopolymerization of new dental monomers from o-hydroxyaryl phosphonates. **Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry**, v.44, n.23, p.6775-6781, 2006.

SARR, M., MINE, A., DE MUNCK, J., CARDOSO, M. V., KANE, A. W., VREVEN, J., VAN MEERBEEK, B., VAN LANDUYT, K. L. Immediate bonding effectiveness of contemporary composite cements to dentin. **Clinical Oral Investigations**, 2009.

SASKALAUSKAITE, E., TAM, L. E., MCCOMB, D. Flexural strength, elastic modulus, and pH profile of self-etch resin luting cements. **Journal of Prosthodontics**, v.17, n.4, p.262-268, 2008.

SPENCER, P., SWAFFORD, J. R. Unprotected protein at the dentin-adhesive interface. **Quintessence International**, v.30, n.7, p.501-507, 1999.

TEZVERGIL-MUTLUAY, A., LASSILA, L. V., VALLITTU, P. K. Degree of conversion of dual-cure luting resins light-polymerized through various materials. **Acta Odontologica Scandinavica**, v.65, n.4, p.201-205, 2007.

VIOTTI, R. G., KASAZ, A., PENA, C. E., ALEXANDRE, R. S., ARRAIS, C. A., REIS, A. F. Microtensile bond strength of new self-adhesive luting agents and conventional multistep systems. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v.102, n.5, p.306-312, 2009.

WALSHAW, P. R., MCCOMB, D. Clinical considerations for optimal dentinal bonding. **Quintessence International**, v.27, n.9, p.619-625, 1996.

VROCHARI, A. D., ELIADES, G., HELLWIG, E., WRBAS, K. T. Curing efficiency of four self-etching, self-adhesive resin cements. **Dental Materials**, v.25, n.9, p.1104-1108, 2009.

YOSHIDA, Y., NAGAKANE, K., FUKUDA, R., NAKAYAMA, Y., OKAZAKI, M., SHINTANI, H., INOUE, S., TAGAWA, Y., SUZUKI, K., DE MUNCK, J., VAN MEERBEEK, B. Comparative study on adhesive performance of functional monomers. **Journal of Dental Research**, v.83, n.6, p.454-458, 2004.

2 Relatório do trabalho de campo

Esta seção não se refere propriamente à descrição de trabalho de campo, porém se destina a indicar as alterações necessárias durante o desenvolvimento do estudo que explicam as diferenças entre o projeto e o artigo a seguir apresentado.

Até o momento da qualificação do projeto, apenas alguns experimentos-piloto – essencialmente ensaios de adesão – haviam sido realizados, com resultados considerados satisfatórios até aquele momento, uma vez que os valores de resistência de união à dentina eram similares a um material comercial utilizado como referência (RelyX U100, 3M ESPE, St. Paul, MN, EUA). Na ocasião, a formulação do cimentos resinoso autoadesivo experimental testado ainda não consistia em duas pastas que, misturadas, propiciariam ativação dual.

Após aprovação do projeto de qualificação, novos experimentos foram realizados para definir a formulação ideal e dirimir problemas que estavam ocorrendo principalmente em relação à efetividade de união e características de manipulação dos materiais. A fluidez foi controlada diminuindo o conteúdo de HEMA e água e aumentando a fração de UDMA utilizada, além da incorporação de carga manométrica não-silanizada para controle da reologia do cimento e para evitar separação de fase. Novos testes foram realizados utilizando cimentos contendo ou não água, contendo ou não partículas de vidro de F-Al-Si, e contendo ou não monômeros ácidos (formulações descritas no projeto). Valores muito baixos de adesão e alta variabilidade de valores de resistência de união à dentina foram encontrados em todos os grupos.

Como o teste de *screening* era resistência de união, diversos estudos-piloto com o cimento RelyX U100 foram efetuados na tentativa de padronizar a metodologia de cisalhamento. Utilizou-se variações no polimento da superfície da dentina, no tamanho dos espécimes, e até mesmo a cimentação de um cilindro de compósito restaurador – simulando uma restauração indireta – foi testada. Com base nesses resultados desses testes, verificou-se que os valores de resistência de união praticamente não sofriam alteração em função da metodologia de teste e, dessa forma, percebeu-se que as formulações dos cimentos experimentais necessitavam atenção.

Optou-se, então, por simplificar a formulação dos cimentos, passando estes a serem fotoativados, e por investigar o efeito da adição de hidróxido de cálcio na formulação dos materiais experimentais. Esse elemento foi escolhido por fazer parte da composição de algumas marcas comerciais de cimentos autoadesivos e por alguns estudos serem publicados na sequência dando ênfase à necessidade de neutralização de cimentos autoadesivos e a importância que isso teria nas propriedades mecânicas e longevidade da união desses materiais. Enquanto nos experimentos iniciais a variável-resposta utilizada como base era resistência de união, nos estudos adicionais a neutralização do pH em função da formulação do cimento passou a ser o foco. Dessa forma, enquanto o projeto inicial era baseado em variáveis de formulação de um cimento autoadesivo experimental e sua influência na resistência de união e demais propriedades, o objetivo no estudo aqui apresentado foi avaliar o efeito da incorporação de hidróxido de cálcio em um cimento resinoso autoadesivo experimental, sua neutralização e impacto nas propriedades físico-mecânicas do material.

3 Artigo

Calcium hydroxide, pH-neutralization and formulation of model self-adhesive resin cements*

Francine C. Madruga, Fabrício A. Ogliari, Tatiana S. Ramos, Márcia B. Pinto, Rafael R. Moraes

School of Dentistry, Federal University of Pelotas, Brazil

Short title: Ca(OH)₂ addition to self-adhesive cements

Keywords: acid-base interactions; alkaline compounds; infrared spectroscopy; phosphate methacrylates; physico-chemical properties; self-adherent cements.

Corresponding author:

Prof. Rafael R. Moraes

School of Dentistry, Federal University of Pelotas

Rua Gonçalves Chaves 457, 96015-560, Pelotas-RS, Brazil

Tel/Fax: 55 53 3225.6741 (moraesrr@gmail.com)

Acknowledgments

F.C.M. is grateful to CAPES/Brazil for a PhD scholarship. Authors thank Esstech Inc. for donation of the reagents used in the study.

*Artigo formatado de acordo com as normas do periódico Dental Materials.

Abstract

Objectives: This study investigated the incorporation of calcium hydroxide (CH) to aid in neutralizing the pH of model self-adhesive resin cements (SARCs) and its effect on other material properties.

Methods: Two-paste SARCs were obtained. Paste A: UDMA/Bis-GMA/TEGDMA/HEMA co-monomer, 25% phosphate monomer (GDMA-P), and 50% glass fillers; Paste B: UDMA/HEMA co-monomer, water, photoinitiators, and 60% glass fillers. CH was added at final concentrations of 0 (control), 0.25, 0.5, 1, 2, and 4%. Equal volumes of the pastes were mixed before testing. pH-neutralization of the eluate was followed during 24-h storage in distilled water. Other physico-chemical properties were evaluated only for the control and CH concentrations that neutralized the eluate. These evaluations included C=C conversion, film thickness, flexural strength/modulus, work-of-fracture, hardness, depth of cure, water sorption/solubility, and dentin bond strength. Statistical comparisons were conducted at a 5% significance level.

Results: All CH concentrations above 0.25% caused pH increase of the eluate at 24 h. The only CH concentrations leading to pH-neutralization were 2% and 4%. Compared with the control cement, the addition of 4% CH decreased the flexural strength, flexural modulus, work-of-fracture, C=C conversion, and dentin bond strength. The cement with 2% CH, however, showed similar properties to the control cement, except for lower work-of-fracture and film thickness. Hardness, depth of cure, and water sorption were not affected by CH. The cement with 4% CH had lower solubility and film thickness than the other materials.

Significance: Judicious incorporation of CH to SARCs may lead to pH-neutralization without dramatically affecting other material properties.

Introduction

Self-adhesive resin cements (SARCs) were introduced to simplify the adhesive luting procedures by eliminating the etching, priming and bonding steps. SARCs are gaining increasing popularity because they do not require any pre-treatment of the dental structure. After the cement is mixed, its application is carried out with less clinical steps than regular resin-based cements, similar to the application procedure of conventional water-based cements. A variety of SARCs is currently available in the dental market.

The adhesive properties of SARCs are attributed to the presence of methacrylate monomers modified by acidic functionalities. These monomers allow demineralization and infiltration of the dental substrate [1,2], resulting in micromechanical retention. Because the cement is viscous and therefore its infiltration into the dental tissues is restricted [3], it has been suggested that the acidic groups could bind with hydroxyapatite, providing additional chemical attachment with the tooth structure [1,4].

Compared with conventional resin cements, the main differences in the formulation of SARCs are related to the presence of acidic monomers, in addition to the need for water (as a constituent of the cement or available in the bonding substrate) to ionize the acidic monomers to allow their interaction with the dental structures. In some formulations, acid-soluble fluorosilicate glass fillers are also incorporated [4]. Another potential component of SARCs is calcium hydroxide (CH), which is a component of particular value in dentistry in its pure form or as a constituent of a variety of materials. In SARCs, CH might be added with the aim of reacting with the remaining acidic monomers and improve neutralization of the cured cement. It is also hypothesized that the acid-base reaction could be important for the

formation of water during the setting reaction; the water is subsequently reused, culminating in transformation to a hydrophobic cement matrix [5]. A recent study has shown that the pH-neutralization potential has a significant impact on the mechanical stability of commercial SARCes [6].

Despite the possible effects of CH added as a constituent of SARCes, there is no evidence in the literature regarding the impact of this component on the formulation, pH-neutralization and properties of SARCes. Therefore, the aim of this study was to investigate the effect of adding different concentrations of CH on pH-neutralization and fundamental properties of a model SARC. The hypothesis tested was that incorporation of CH would aid in neutralizing the pH of the cured cement without interfering with other material properties.

Materials and methods

Reagents used

The (di)methacrylate monomers urethane dimethacrylate (UDMA – Esstech Inc., Essington, PA, USA), 2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-methacryloxyprop-1-oxy)phenyl]propane (Bis-GMA – Evonik, Essen, Germany), triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA, Esstech), and 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA – Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) were used as received. The phosphate monomer 1,3-glycerol dimethacrylate phosphate (GDMA-P) was synthesized as previously described [7]. The photosensitizer camphorquinone (CQ – Esstech) and the co-initiator ethyl-4 dimetilamnino benzoate (EDAB – Sigma-Aldrich) were used to render the materials photocurable. Silanated barium borosilicate glass particles (4- μ m average size) were used as fillers (Schott, Landshut, Germany).

*Formulation of the model SARC*s

The model SARC

s were obtained as two paste materials in order to avoid premature acid-base interactions or ionization of the acidic monomers. The pastes had the following constituents (mass fractions):

- Paste A: UDMA (10%), Bis-GMA (5%), TEGDMA (5%), HEMA (5%), GDMA-P (25%), and glass fillers (50%);
- Paste B: UDMA:HEMA blend at a 3:1 ratio (36%), distilled water (1.6%), CQ (0.8%), EDAB (1.6%), and glass fillers (60%). CH powder was added at a concentration of 0, 0.5, 1, 2, 4, or 8% replacing the UDMA:HEMA blend.

For all analysis, equal volume of the two pastes were mixed for 10 s before testing; thus, the final concentrations of CH tested were 0 (control), 0.25, 0.5, 1, 2, and 4%. Fourier transform mid-infrared (FTIR) spectra (Prestige-21; Shimadzu,

Tokyo, Japan) of mixed materials are shown in Figure 1. Photoactivation procedures were carried out using a light-emitting diode unit (Radii; SDI, Bayswater, Victoria, Australia) with 600-mW/cm² irradiance.

pH of the eluate

Photopolymerized discs of each material (diameter 20 mm, thickness 2 mm) were individually immersed in 10 mL of distilled water (pH ~6) immediately after photopolymerization. Baseline pH of the water was measured using a digital pHmeter (An2000; Analion, Ribeirão Preto, SP, Brazil) and, after immersion of the discs, pH readings of the eluate were carried out again 1, 5, 15, 30, 60, 120, 240, 360 and 1440 min after immersion of the discs ($n = 3$). After analyzing the pH data (Figure 2), the CH concentrations further tested were restricted to 2% and 4% as the other concentrations were unable to neutralize the pH of the eluate.

Degree of C=C conversion

The C=C conversion of the resin cements ($n = 5$) was evaluated using real-time FTIR spectroscopy with an attenuated total reflectance device (ZnSe crystal). The mixed cement was placed on the ZnSe crystal and covered with a 1-mm thick glass slide to obtain a thin cement film [8]. A preliminary reading for the unpolymerized material (monomer) was taken using 24 scans co-addition and 4-cm⁻¹ resolution. The resin cement was photoactivated for 40 s and another reading was carried out after 5 min (polymer). The C=C conversion (%) was calculated as previously described [9].

Film thickness

The combined thickness of two optically flat, square glass plates (thickness 5 mm) stacked in contact was measured with a digital caliper accurate to 1 μm . Constant volume of the cements was placed centrally between the plates, and a constant load of 150 N was applied via the top plate for 180 s. The loading system was released and the combined thickness of the two glass plates and cement film was measured. Film thickness (μm) was recorded as the difference between the readings ($n = 5$).

Flexural strength, elastic modulus, and work-of-fracture

Flexural strength tests were performed using bar-shaped specimens ($n = 5$) with dimensions of 25×2×2 mm photopolymerized between glass slides in a metallic mold by light exposure for 2 min on each side. After 24 h storage in the dark at 37°C, the flexural strength, flexural modulus, and work-of-fracture [10] were obtained in three-point bending on a mechanical testing machine (DL500; EMIC, São José dos Pinhais, PR, Brazil) using a span of 20 mm and a crosshead speed of 0.5 mm/min.

Knoop hardness

Specimens retrieved from the flexural tests ($n = 5$) were embedded in acrylic resin and wet-ground with 600 and 1200-grit SiC abrasive papers. Five hardness readings were performed on each specimen using a microindenter (FM-700, Future-Tech, Kawasaki, Japan), under a load of 50 g and a dwell time of 10 s. The Knoop hardness number (kgf/mm^2) for each specimen was recorded as the average of the five indentations.

Depth of cure

Depth of cure was analyzed by the scraping method. The materials were filled into a cylindrical metallic mold (4 mm diameter, 6 mm height) and irradiated through a polyester strip for 40 s. The cement was extracted from the mold and the uncured material (if any) was removed. The maximum thickness of the cured material was measured with a digital caliper ($n = 3$).

Water sorption and solubility

Cured cylindrical specimens (diameter 15 mm, thickness 1 mm) were dry-stored at 37°C and repeatedly weighed after 24 h intervals using an analytical digital balance (AUW220D; Shimadzu) accurate to 0.01 mg, until a constant mass was obtained. The specimens ($n = 5$) were then individually immersed in distilled water and stored at 37°C. After 7 days, the surface water of the specimens was removed and the mass of each specimen was recorded again. The specimens were dry-stored again at 37°C and reweighed until a constant mass was obtained. Water sorption (SR) and solubility (SL) were calculated as the percentage in mass gain or loss during the sorption and desorption cycles.

Bond strength to dentin

Bovine incisors were embedded in epoxy resin and had their buccal faces wet-ground to expose medium dentin. The dentin surfaces were wet-polished with 600-grit SiC abrasive papers for 60 s. Dentin moisture was controlled with absorbent paper until no surface water was observed. Elastomer molds (thickness 0.5 mm) with a cylindrical orifice (diameter 1.5 mm) were placed onto the dentin surfaces; the orifices were filled with the SARC and the molds covered with a polyester strip and

a glass slide. The specimens were submitted to a 500-g cementation load for 5 min and photoactivated for 60 s. After storage in distilled water at 37°C, for 24 h, a thin steel wire (diameter 0.2 mm) was looped around the cylinder and aligned with the bonding interface. The shear test was conducted at a crosshead speed of 0.5 mm/min until failure. Bond strength values were calculated in MPa ($n = 12$). Modes of failure were classified under a 40× magnification.

Statistical analysis

For each cement property including pH-value at 24 h, data were submitted to a one-way ANOVA and Student-Newman-Keuls' *post hoc* test. A 5% significance level was set for all analyses.

Results and discussion

Results for the pH analysis are shown in Figure 2. Compared with the control cement, the addition of CH resulted in a significant pH increase of the eluate at 24 h ($P \leq 0.021$) for all concentrations except 0.25% ($P = 0.063$). Significant differences in pH-value at 24 h were observed among all CH concentrations ($P < 0.001$), except for the comparison between 0.25% and 0.5% ($P = 0.29$). The only CH concentrations that were able to neutralize the pH of the eluate within 24 h were 2% and 4%. Materials with CH concentrations $\leq 2\%$ showed a typical profile of decreased pH-values in the first minutes after immersion followed by incremental increase in pH during the 24-h storage. This behavior is in line with the results described for pH-values of commercial SARCes [6]. The control cement showed similar initial and 24-h pH-values, indicating no neutralization occurring during storage.

Alteration in pH of the eluate by the alkaline CH is dependent on the levels of unbound calcium and hydroxyl ions that may be released during and after the material polymerizes. The initial decrease in pH of the eluate is accounted by the elution of unpolymerized acidic methacrylates. It is known that acidic monomers are less reactive than unmodified methacrylates [11], yielding lower polymerization rate and C=C conversion potential for SARCes compared with regular resin-based cements [8,12]. The unbound phosphate monomers then start interacting with Ca^{2+} ions or with free valencies of the calcium on solid CH particles, resulting in a time-dependent neutralization of the eluate. The model cements with 2% and 4% CH showed the similar pH-neutralization behavior as compared with the commercial SARC RelyX Unicem (3M ESPE, St. Paul, MN, USA), which is one of the few SARCes showing neutralization within the first 24 h after polymerization [6,13]. Interestingly,

Unicem is the only cement that claims to include CH in its formulation according to a recent review paper [4].

Results for the other cement properties are shown in Table 1. Flexural strength ($P = 0.01$) and modulus ($P < 0.001$) were significantly affected by incorporation of 4% CH. It is known that CH has deficient mechanical properties, decreasing the mechanical strength of resin-based materials [14]. The lower polymer strength may also partially result from the significantly decreased values of C=C conversion ($P = 0.018$) of the cement with 4% CH. The lower conversion could be linked with the increased CH level interfering with the light penetration within the bulk of the material; however, the depth of cure was not affected by CH addition. Thus it is speculated the reason for lower conversion to be two-fold: higher CH particles restricting the monomer interactions within the reaction environment, and increased CH-phosphate monomer interactions increasing the availability of water, which has negative effects on methacrylate free-radical photopolymerization [15]. These effects, however, should be addressed in future studies. The material containing 2% CH, in contrast, showed similar conversion and flexural properties as compared with the control cement, except for work-of-fracture ($P \leq 0.048$). Hardness was not affected by incorporation of CH ($P = 0.077$), irrespective of its concentration. This finding is explained by the differences between bulk and surface properties of particulate polymers.

The flowability of the material was not negatively affected by addition of CH, with materials containing 2% and 4% CH having significantly lower film thickness ($P \leq 0.004$). It is suggested that the incremented water available due to increased acid-base interactions acts increasing the cement flow. This water might be important for ionization of the acidic monomers and allow their interaction with the dental

substrate; however, residual water may negatively affect the polymer properties, especially if neutralization of the cement is not complete. Low pH-values render the polymerized cement a hydrophilic character, which could lead to excessive water sorption. Incorporation of CH, however, had no effect on water sorption of the model SARC (s) ($P = 0.091$). In corroboration, a recent study [6] failed to identify any correlation between water sorption and pH-values at 24 h of commercial SARC (s). Solubility of the cement with 4% CH was lower compared with the other materials ($P < 0.001$); in fact, it was not possible to remove all water absorbed by the cement (leading to negative solubility), which is accounted to be a result of water binding to polar hydroxyl groups trapped into the polymer network.

Results for dentin bond strength are shown in Figure 3. The control material and the cement with 2% CH showed higher bond strengths than the cement with 4% CH ($P < 0.001$). CH lacks adhesion to dentin, thus its incorporation was not carried out by replacing the phosphate methacrylates but regular co-monomers. As a mechanism of chemical attachment between acidic groups and hydroxyapatite is suggested to have a role on the interaction of SARC (s) with dentin, increased CH leading to faster neutralization could reduce the chemical interaction with the bonding substrate, explaining the lower bonding potential. The failure analysis indicated the occurrence of 100% interfacial (adhesive) failures for all cements. This result is in line with the failure modes commonly reported for SARC (s) [16,17], which are known to possess limited diffusion into tooth tissues [3].

The present results indicate that addition of 2% CH to a model SARC was able to generate pH-neutralization of the eluate and attain the basic material properties of the control cement, with a discreet reduction in mechanical strength. Increasing the CH to 4%, in contrast, led to detrimental effects on the cement properties. Therefore,

the hypothesis tested is rejected. Care should be taken when adding high CH fractions to SARC_s to avoid precipitation of the compound and lead to phase separation. It has to be also acknowledged that the experimental setup of the present study did not take into account possible acid-base interactions between the material and tooth substrates that could play a role in pH-neutralization. Aside from the impact of CH, another neutralization mechanism for SARC_s that warrants investigation is the use of acid-soluble glass fillers, which would release ions able to neutralize the acidic methacrylates [4,6]. The combined use of CH and acid-soluble glass particles should be addressed in future studies.

Conclusion

The addition of calcium hydroxide to the model self-adhesive resin cements was crucial for neutralization of the eluate over the first 24 h after polymerization. Judicious incorporation of calcium hydroxide to cements that do not comprise the use of acid-soluble glass particles may lead to pH-neutralization without dramatically affecting other material properties.

References

1. De Munck J, Vargas M, Van Landuyt K, Hikita K, Lambrechts P and Van Meerbeek B. Bonding of an auto-adhesive luting material to enamel and dentin. *Dent Mater*, 2004;20:963-971.
2. Moszner N, Salz U and Zimmermann J. Chemical aspects of self-etching enamel-dentin adhesives: a systematic review. *Dent Mater*, 2005;21:895-910.
3. Monticelli F, Osorio R, Mazzitelli C, Ferrari M and Toledano M. Limited decalcification/diffusion of self-adhesive cements into dentin. *J Dent Res*, 2008;87:974-979.
4. Ferracane JL, Stansbury JW and Burke FJ. Self-adhesive resin cements - chemistry, properties and clinical considerations. *J Oral Rehabil*, 2011;38:295-314.
5. Radovic I, Monticelli F, Goracci C, Vulicevic ZR and Ferrari M. Self-adhesive resin cements: a literature review. *J Adhes Dent*, 2008;10:251-258.
6. Zorzin J, Petschelt A, Ebert J and Lohbauer U. pH neutralization and influence on mechanical strength in self-adhesive resin luting agents. *Dent Mater*, 2012;doi: 10.1016/j.dental.2012.1003.1005.
7. Leal FB, Madruga FC, Prochnow EP, Lima GS, Ogliari FA, Piva E, et al. Effect of acidic monomer concentration on the dentin bond stability of self-etch adhesives. *Int J Adhes Adhes*, 2011;31:571-574.

8. Moraes RR, Boscato N, Jardim PS and Schneider LF. Dual and self-curing potential of self-adhesive resin cements as thin films. *Oper Dent*, 2011;36:635-642.
9. Moraes RR, Faria-e-Silva AL, Ogliari FA, Correr-Sobrinho L, Demarco FF and Piva E. Impact of immediate and delayed light activation on self-polymerization of dual-cured dental resin luting agents. *Acta Biomater*, 2009;5:2095-2100.
10. Lopez-Suevos F and Dickens SH. Degree of cure and fracture properties of experimental acid-resin modified composites under wet and dry conditions. *Dent Mater*, 2008;24:778-785.
11. Adusei G, Deb S, Nicholson JW, Mou LY and Singh G. Polymerization behavior of an organophosphorus monomer for use in dental restorative materials. *J Appl Polym Sci*, 2003;88:565-569.
12. Vrochari AD, Eliades G, Hellwig E and Wrbas KT. Curing efficiency of four self-etching, self-adhesive resin cements. *Dent Mater*, 2009;25:1104-1108.
13. Han L, Okamoto A, Fukushima M and Okiji T. Evaluation of physical properties and surface degradation of self-adhesive resin cements. *Dent Mater J*, 2007;26:906-914.
14. Niinuma A. Newly developed resinous direct pulp capping agent containing calcium hydroxide (MTYA1-Ca). *Int Endod J*, 1999;32:475-483.
15. Guo X, Wang Y, Spencer P, Ye Q and Yao X. Effects of water content and initiator composition on photopolymerization of a model BisGMA/HEMA resin. *Dent Mater*, 2008;24:824-831.

16. Peutzfeldt A, Sahafi A and Flury S. Bonding of restorative materials to dentin with various luting agents. *Oper Dent*, 2011;36:266-273.
17. Piwowarczyk A, Bender R, Ottl P and Lauer HC. Long-term bond between dual-polymerizing cementing agents and human hard dental tissue. *Dent Mater*, 2007;23:211-217.

Table 1. Means (SD) for the physico-chemical properties tested

	Calcium hydroxide mass fraction		
	0%	2%	4%
pH of the eluate at 24 h	4.2 (0.2) ^c	6.0 (0.1) ^b	6.6 (0.1) ^a
C=C conversion, %	83.3 (5.4) ^a	79.3 (4.0) ^{ab}	74.7 (2.8) ^b
Film thickness, μm	16 (3) ^a	9 (2) ^b	8 (3) ^b
Flexural strength, MPa	98 (11) ^a	80 (5) ^{ab}	67 (21) ^b
Flexural modulus, GPa	5.2 (0.1) ^a	5.3 (0.2) ^a	3.4 (0.3) ^b
Work-of-fracture, kJ/m^2	3.2 (0.8) ^a	1.6 (0.3) ^b	2.0 (1.3) ^b
Knoop hardness, kgf/mm^2	47.6 (1.6) ^a	41.9 (3.3) ^a	43.1 (8.9) ^a
Depth of cure, mm*	6	6	6
Water sorption, %	2.6 (0.1) ^a	2.9 (0.1) ^a	2.7 (0.3) ^a
Solubility, %	0.14 (0.1) ^a	0.11 (0.1) ^a	-0.22 (0.1) ^b

In each row, distinct letters indicate significant differences for Ca(OH)_2 concentration ($P < 0.05$).

*No statistical analysis was carried out as all specimens for all cements had the same values.

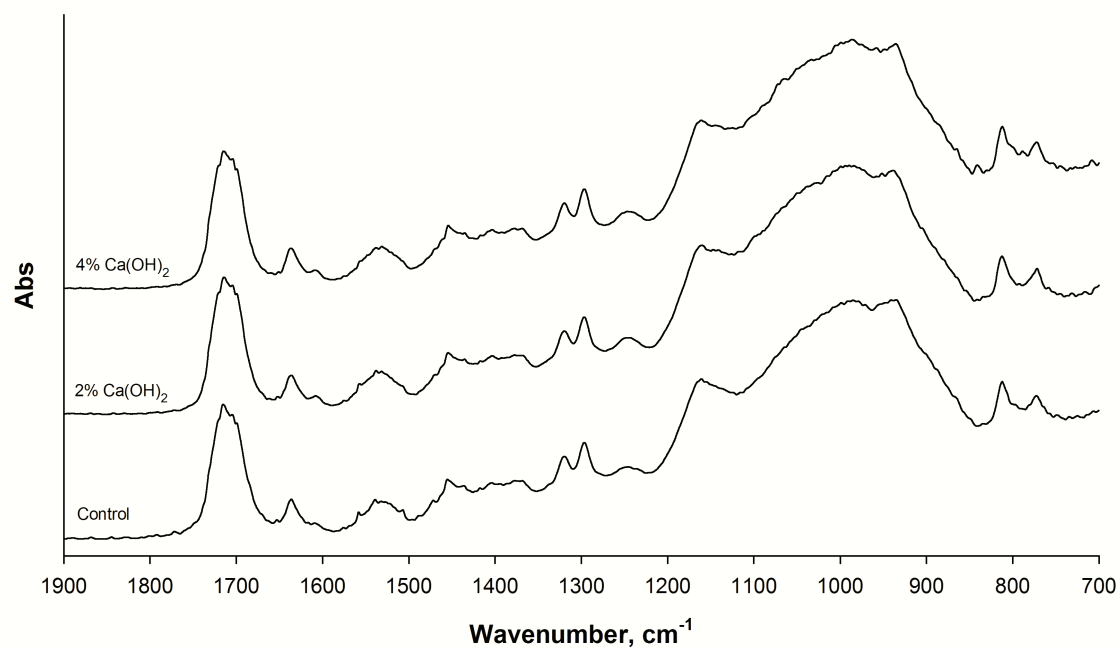


Figure 1. Mid-infrared spectra of mixed (paste A+B) self-adhesive resin cements (24 scans co-addition, 4-cm⁻¹ resolution). The spectra were shifted for clarity. No appreciable spectral differences were observed for the addition of CH.

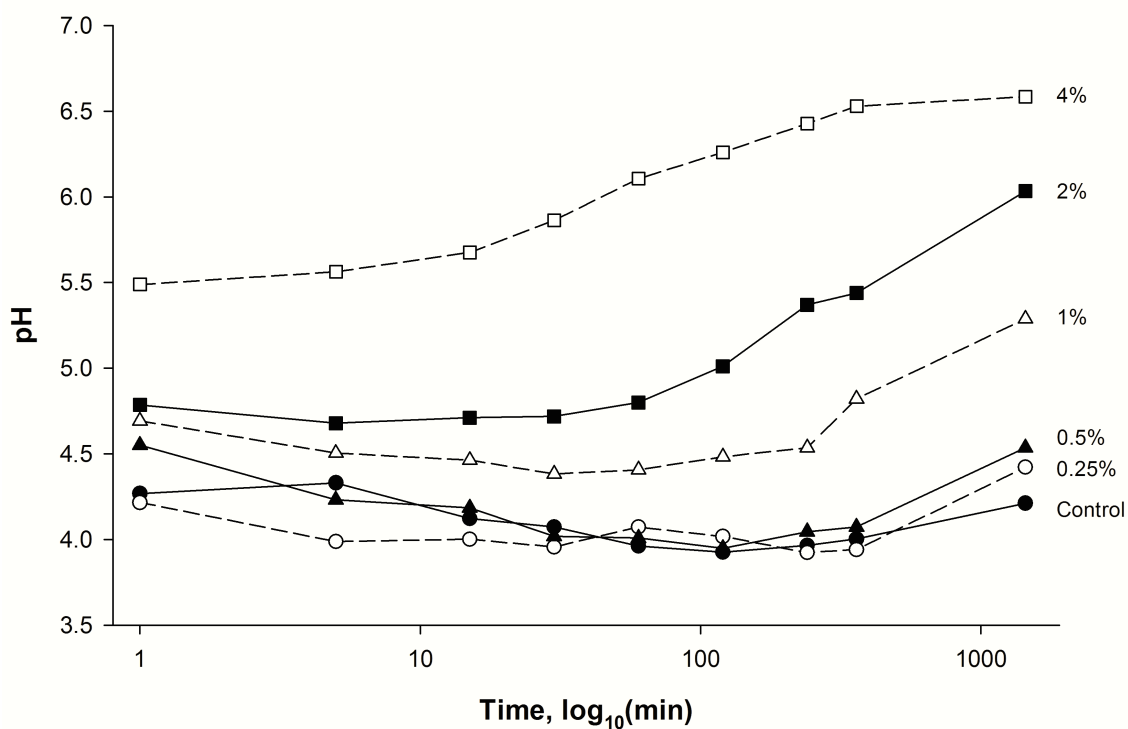


Figure 2. Effect of CH concentration on the pH-value of the eluate over a 24-h storage period. Although incorporation of CH above 0.25% resulted in significant increase in pH-values at 24 h, the only CH concentrations that were able to neutralize the pH of the eluate were 2% and 4%.

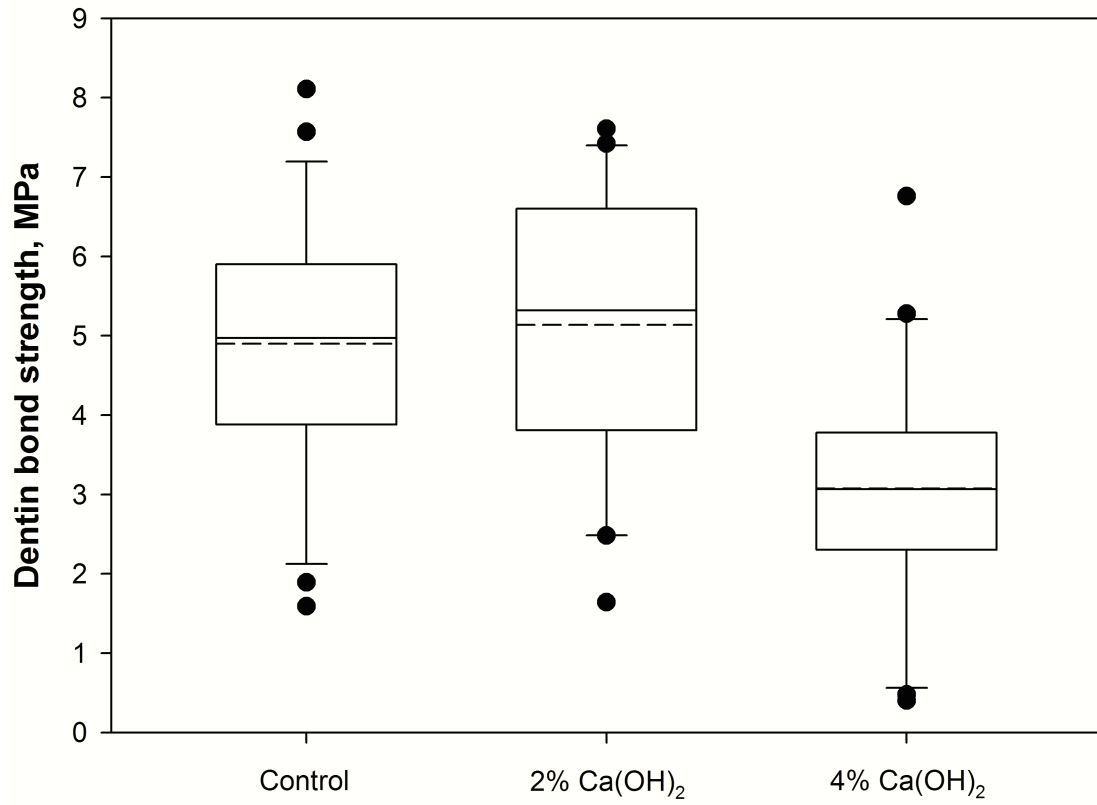


Figure 3. Box-whisker plot for shear bond strength to dentin. Horizontal solid and dashed lines are medians and means, respectively. The cement with 4% of CH showed significantly lower bond strength to dentin.

4 Conclusões

Dentro das limitações do presente estudo e considerando a formulação dos materiais testados, as seguintes conclusões podem ser definidas:

- pó de hidróxido de cálcio em concentrações entre 0,25% e 4% pode ser adicionado a cimentos resinosos adesivos experimentais de duas pastas sem causar separação de fases;
- a adição de concentração >0,25% de hidróxido de cálcio promoveram aumento em função do tempo dos valores de pH do eluato de cimentos autoadesivos;
- concentrações $\geq 2\%$ de hidróxido de cálcio são necessárias para neutralização completa do pH do eluato dentro de 24 h após a polimerização;
- o uso de 2% de hidróxido de cálcio teve, em geral, pequeno efeito em outras propriedades físico-químicas do cimento em comparação ao cimento controle;
- o uso de 4% de hidróxido de cálcio teve, em geral, efeito deletério nas propriedades físico-químicas do cimento autoadesivo.

Referências

ADDISON, O., MARQUIS, P. M., FLEMING, G. J. Quantifying the strength of a resin-coated dental ceramic. **Journal of Dental Research**, v.87, n.6, p.542-547, 2008.

ADDISON, O., MARQUIS, P. M., FLEMING, G. J. Resin elasticity and the strengthening of all-ceramic restorations. **Journal of Dental Research**, v.86, n.6, p.519-523, 2007.

ADUSEI, G., DEB, S., NICHOLSON, J. W., MOU, L. Y., SINGH, G. Polymerization behavior of an organophosphorus monomer for use in dental restorative materials. **Journal of Applied Polymer Science**, v.88, n.2, p.565-569, 2003.

ADUSEI, G. O., DEB, S., NICHOLSON, J. W. A preliminary study of experimental polyacid-modified composite resins ('compomers') containing vinyl phosphonic acid. **Dental Materials**, v.21, n.6, p.491-497, 2005.

BEHR, M., ROSENTRITT, M., LOHER, H., KOLBECK, C., TREMPER, C., STEMLINGER, B., KOPZON, V., HANDEL, G. Changes of cement properties caused by mixing errors: the therapeutic range of different cement types. **Dental Materials**, v.24, n.9, p.1187-1193, 2008.

DE MUNCK, J., VAN LANDUYT, K., PEUMANS, M., POITEVIN, A., LAMBRECHTS, P., BRAEM, M., VAN MEERBEEK, B. A critical review of the durability of adhesion to tooth tissue: methods and results. **Journal of Dental Research**, v.84, n.2, p.118-132, 2005.

DIAZ-ARNOLD, A. M., VARGAS, M. A., HASELTON, D. R. Current status of luting agents for fixed prosthodontics. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v.81, n.2, p.135-141, 1999.

FERRARI, M., CARVALHO, C. A., GORACCI, C., ANTONIOLLI, F., MAZZONI, A., MAZZOTTI, G., CADENARO, M., BRESCHI, L. Influence of luting material filler content on post cementation. **Journal of Dental Research**, v.88, n.10, p.951-956, 2009.

FLEMING, G. J., MAGUIRE, F. R., BHAMRA, G., BURKE, F. M., MARQUIS, P. M. The strengthening mechanism of resin cements on porcelain surfaces. **Journal of Dental Research**, v.85, n.3, p.272-276, 2006.

GROTEN, M., PROBSTER, L. The influence of different cementation modes on the fracture resistance of feldspathic ceramic crowns. **The International Journal of Prosthodontics**, v.10, n.2, p.169-177, 1997.

HIKITA, K., VAN MEERBEEK, B., DE MUNCK, J., IKEDA, T., VAN LANDUYT, K., MAIDA, T., LAMBRECHTS, P., PEUMANS, M. Bonding effectiveness of adhesive luting agents to enamel and dentin. **Dental Materials**, v.23, n.1, p.71-80, 2007.

ISGRO, G., ADDISON, O., FLEMING, G. J. Deformation of a dental ceramic following adhesive cementation. **Journal of Dental Research**, v.89, n.1, p.87-90, 2010.

MALAMENT, K. A., SOCRANSKY, S. S. Survival of Dicor glass-ceramic dental restorations over 14 years: Part I. Survival of Dicor complete coverage restorations and effect of internal surface acid etching, tooth position, gender, and age. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v.81, n.1, p.23-32, 1999.

MORAES, R. R., BOSCATO, N., JARDIM, P. S., SCHNEIDER, L. F. J. Dual and self-curing potential of self-adhesive resin cements as thin films. **Operative Dentistry**, v.36, n.6, p.635-642, 2011.

MORMANN, W., WOLF, D., ENDER, A., BINDL, A., GOHRING, T., ATTIN, T. Effect of two self-adhesive cements on marginal adaptation and strength of esthetic ceramic CAD/CAM molar crowns. **Journal of Prosthodontics**, v.18, n.5, p.403-410, 2009.

MOSZNER, N., SALZ, U., ZIMMERMANN, J. Chemical aspects of self-etching enamel-dentin adhesives: a systematic review. **Dental Materials**, v.21, n.10, p.895-910, 2005.

PIWOWARCZYK, A., BENDER, R., OTTL, P., LAUER, H. C. Long-term bond between dual-polymerizing cementing agents and human hard dental tissue. **Dental Materials**, v.23, n.2, p.211-217, 2007.

RADOVIC, I., MONTICELLI, F., GORACCI, C., VULICEVIC, Z. R., FERRARI, M. Self-adhesive resin cements: a literature review. **Journal of Adhesive Dentistry**, v.10, n.4, p.251-258, 2008.

SAHIN, G., ALBAYRAK, A. Z., SARAYLI, Z., AVCI, D. Synthesis and photopolymerization of new dental monomers from o-hydroxyaryl phosphonates. **Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry**, v.44, n.23, p.6775-6781, 2006.

SARR, M., MINE, A., DE MUNCK, J., CARDOSO, M. V., KANE, A. W., VREVEN, J., VAN MEERBEEK, B., VAN LANDUYT, K. L. Immediate bonding effectiveness of contemporary composite cements to dentin. **Clinical Oral Investigations**, 2009.

SASKALAUSKAITE, E., TAM, L. E., MCCOMB, D. Flexural strength, elastic modulus, and pH profile of self-etch resin luting cements. **Journal of Prosthodontics**, v.17, n.4, p.262-268, 2008.

SPENCER, P., SWAFFORD, J. R. Unprotected protein at the dentin-adhesive interface. **Quintessence International**, v.30, n.7, p.501-507, 1999.

TEZVERGIL-MUTLUAY, A., LASSILA, L. V., VALLITTU, P. K. Degree of conversion of dual-cure luting resins light-polymerized through various materials. **Acta Odontologica Scandinavica**, v.65, n.4, p.201-205, 2007.

VIOTTI, R. G., KASAZ, A., PENA, C. E., ALEXANDRE, R. S., ARRAIS, C. A., REIS, A. F. Microtensile bond strength of new self-adhesive luting agents and conventional multistep systems. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v.102, n.5, p.306-312, 2009.

WALSHAW, P. R., MCCOMB, D. Clinical considerations for optimal dentinal bonding. **Quintessence International**, v.27, n.9, p.619-625, 1996.

VROCHARI, A. D., ELIADES, G., HELLWIG, E., WRBAS, K. T. Curing efficiency of four self-etching, self-adhesive resin cements. **Dental Materials**, v.25, n.9, p.1104-1108, 2009.

YOSHIDA, Y., NAGAKANE, K., FUKUDA, R., NAKAYAMA, Y., OKAZAKI, M., SHINTANI, H., INOUE, S., TAGAWA, Y., SUZUKI, K., DE MUNCK, J., VAN MEERBEEK, B. Comparative study on adhesive performance of functional monomers. **Journal of Dental Research**, v.83, n.6, p.454-458, 2004.

APÊNDICE – Metodologia ilustrada

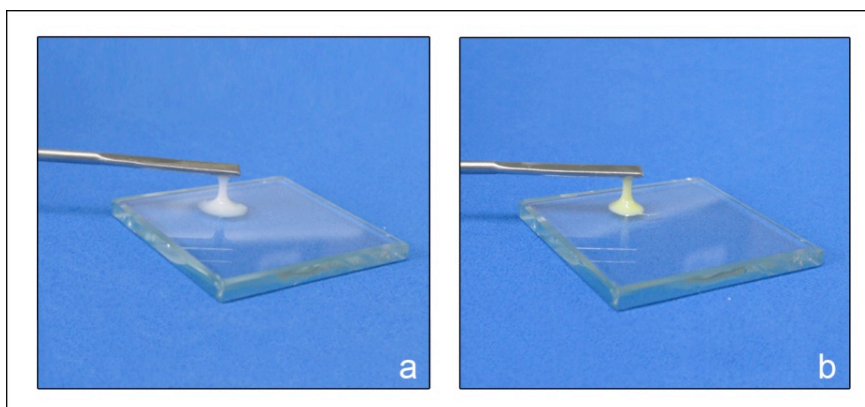


Figura 1 – Aspecto final do cimento autoadesivo experimental: a) pasta A; b) pasta B (controle). À pasta B foram adicionadas as concentrações de Ca(OH)_2 .

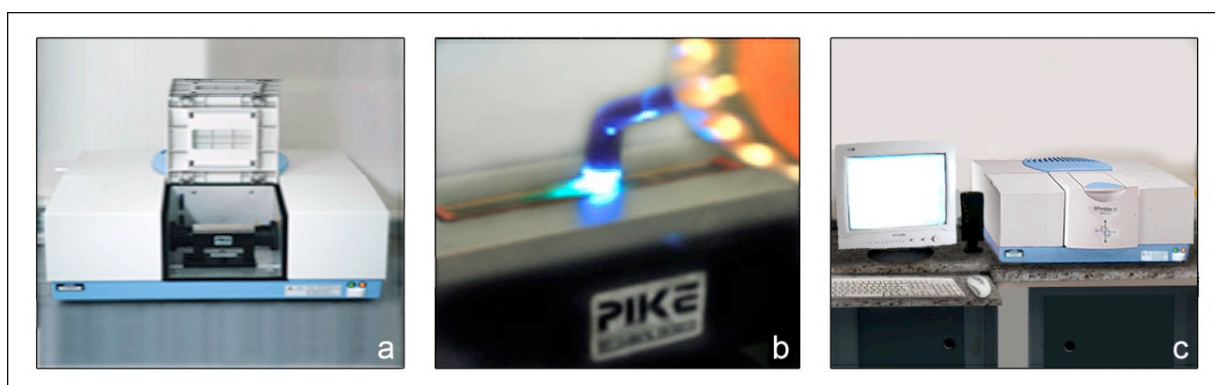


Figura 2 – Grau de conversão de C=C: a) espectrofotômetro no infravermelho por transformada de Fourier; b) dispositivo de refletância total atenuada com unidade fotopolimerizadora acoplada ao cristal de ZnSe; c) sistema conectado ao software para aquisição dos espectros.

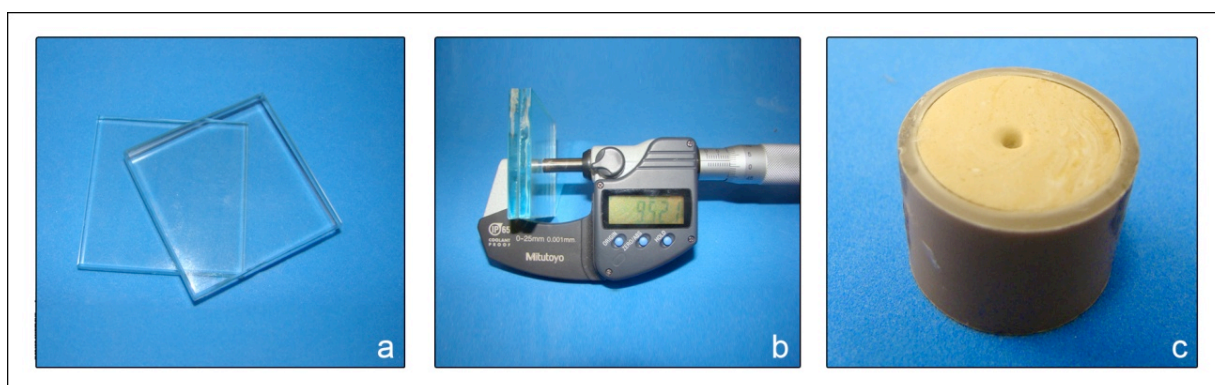


Figura 3 – Espessura de película 1: a) placas de vidro; b) micrômetro digital utilizado na mensuração da espessura das placas de vidro; c) matriz de elastômero utilizada na padronização do volume das pastas de cimento a serem misturadas e aplicadas.

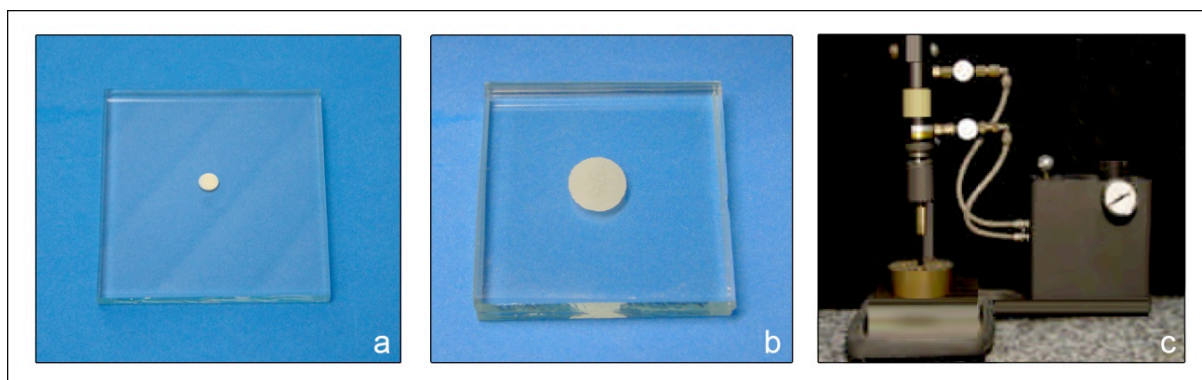


Figura 4 – Espessura de película 2: a) cimento manipulado posicionado na placa de vidro inferior; b) placas de vidro superior posicionada; c) prensa utilizada na aplicação da carga de 150N por 3 min.

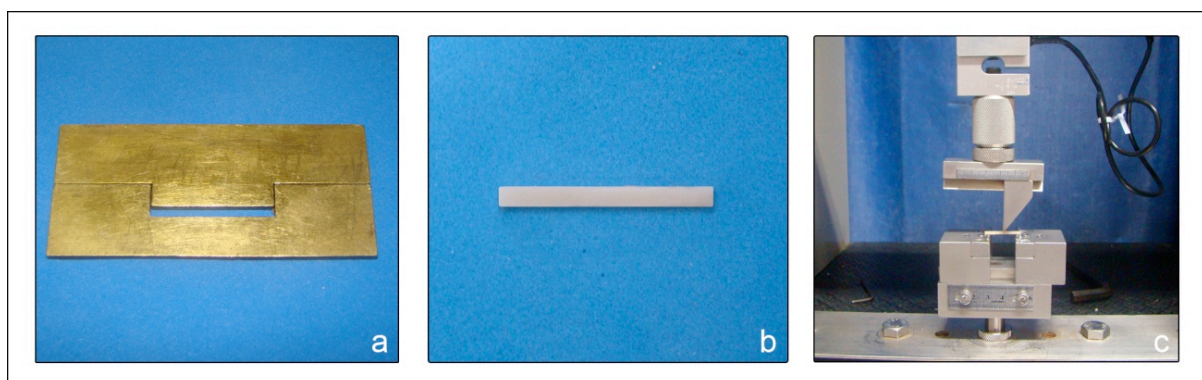


Figura 5 – Flexão por 3 pontos: a) matriz utilizada para confecção dos espécimes; b) espécime no formato de barra após polimento; c) corpo de prova posicionado no dispositivo de flexão montado na máquina de ensaios mecânicos.

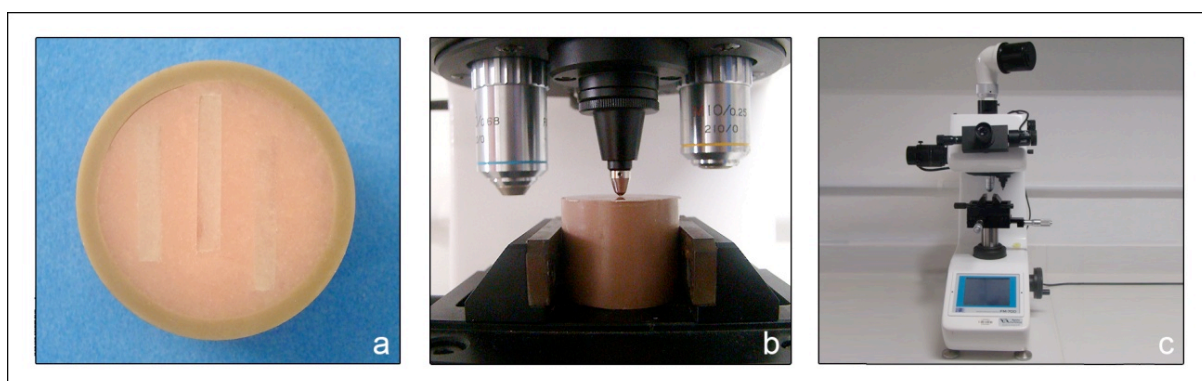


Figura 6 – Dureza Knoop: a) espécime fraturado no teste de flexão incluído em resina acrílica; b) leitura de dureza; c) microdurômetro FM-700 (Future-Tech).

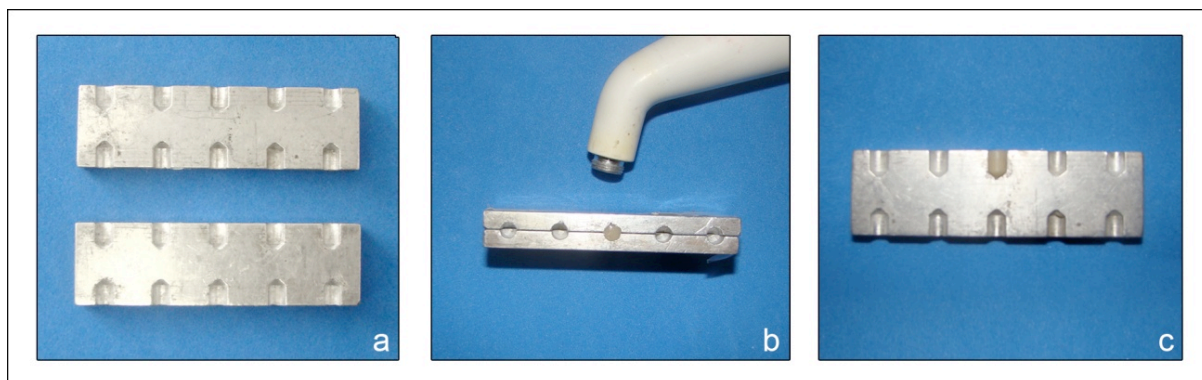


Figura 7 – Profundidade de polimerização: a) matriz utilizada no teste; b) preenchimento da matriz e fotoativação; c) espécime pronto para avaliação.



Figura 8 – Sorção e solubilidade: a) matriz utilizada para confecção do espécime (detalhe); b) espécimes armazenados em dessecador e estufa a 37°C; c) balança analítica utilizada nos procedimentos de pesagem.

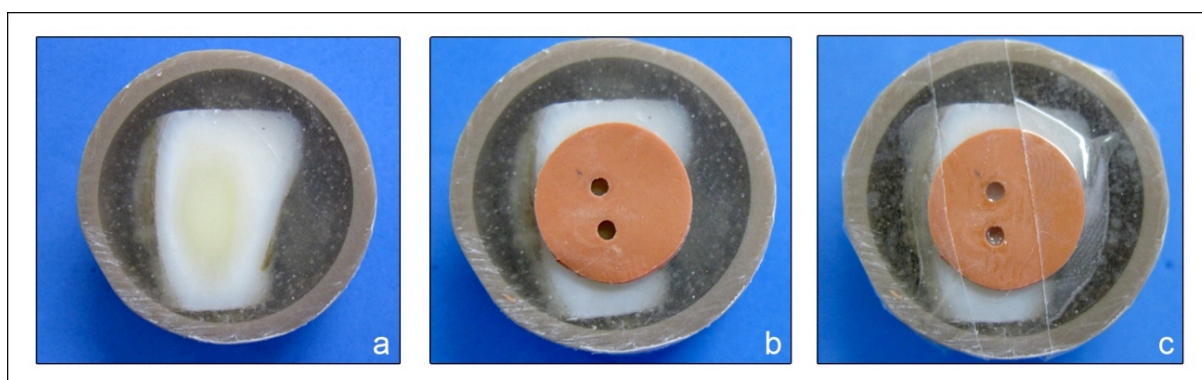


Figura 9 – Resistência de união 1: a) dente bovino incluído e dentina média exposta; b) matriz de elastômero posicionada sobre a dentina; c) orifícios preenchidos com cimento resinoso.

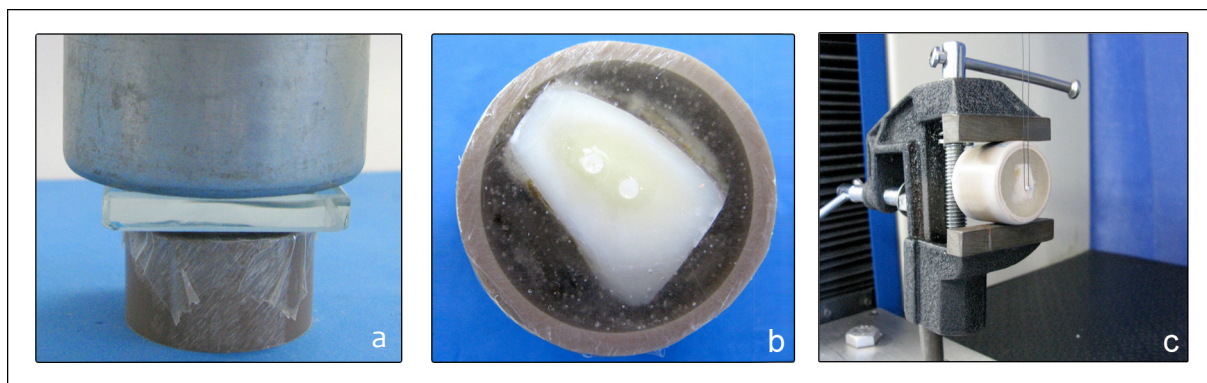


Figura 10 – Resistência de união 2: a) aplicação de carga de 500g por 5min; b) corpos-de-prova após fotoativação e remoção da matriz; c) corpo-de-prova posicionado no dispositivo de cisalhamento na máquina de ensaios mecânicos.