

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

Programa de Pós-Graduação em Odontologia



Dissertação

**Influência da concentração e tipo de monômero
ácido na adesão de primers à zircônia**

Guilherme Zdradk Guimarães

Pelotas, 2011

GUILHERME ZDRADK GUIMARÃES

**INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO E TIPO DE MONÔMERO ÁCIDO
NA ADESÃO DE PRIMERS À ZIRCÔNIA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Odontologia da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Odontologia (área de concentração: Prótese Dentária).

Orientador: Prof. Dr. Rafael Ratto de Moraes

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Fernanda Faot

Pelotas, 2011

Banca Examinadora:

Prof^a Dr^a Márcia Borba

Prof. Dr. Rafael Ratto de Moraes (orientador)

Prof^a Dr^a Tatiana Pereira Cenci

Prof^a Dr^a Noéli Boscato (suplente)

Resumo

GUIMARÃES, Guilherme Zdradk. **Influência da concentração e tipo de monômero ácido na adesão de primers à zircônia.** 2011. 38f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Odontologia. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

Neste estudo avaliou-se o efeito da concentração e tipo de monômero ácido na resistência de união (RU) de primers experimentais à zircônia antes e após simulação de envelhecimento. Primers foram formulados a partir da mistura dos monômeros dimetacrilato de uretano e metacrilato de 2-hidroxietila com o monômero ácido fosfórico (MAF) dimetacrilato de glicerol-fosfato ou o monômero ácido carboxílico (MAC) maleato de mono(2-metacrilóiloxi)etila, além de etanol. Em cada primer, MAF ou MAC foram adicionados nas concentrações 10, 20, 40 ou 60% em massa. O grau de conversão (GC) dos primers foi avaliado por espectroscopia infravermelha (n=5). Para o teste de RU, blocos sinterizados de zircônia estabilizada por ítria (Zircon-CAD, Angelus) foram utilizados. Os primers foram aplicados na superfície da cerâmica e nesta obtidos cilindros de cimento resinoso dual (Eco-Link, Ivoclar Vivadent) para teste de RU ao cisalhamento (n=20). Em metade do número de espécimes de cada grupo, o teste de RU foi realizado após 24h, em máquina de ensaios mecânicos. Para simular envelhecimento e avaliar a estabilidade da união à zircônia, a outra metade do número de espécimes foi submetida a 3000 ciclos térmicos antes do teste de RU. Os modos de falha foram classificados sob aumento de 40x. Os dados de GC foram submetidos a Análise de Variância de 1 critério para cada monômero; os dados de RU foram submetidos a Análise de Variância de 2 critérios para cada condição de armazenamento. O teste *post-hoc* de Student-Newman-Keuls foi utilizado. Comparação de RU entre 24h e após termociclagem foi realizada com testes-t. Análises de regressão (não-)linear foram utilizadas para investigar a relação entre concentração de monômero ácido e GC ou RU ($\alpha=0,05$ para todas as análises). Aumento na concentração de monômeros ácidos foi associado a diminuição linear no GC. A RU de primers à base de MAF foi maior que materiais à base de MAC para todos os grupos exceto 10% a 24h. Para o MAF, o primer com 40% de monômeros ácidos gerou RU maior que todos os demais, a 24h ou após termociclagem. Para o MAC, os resultados de RU a 24h foram 10% > 60% > 40% > 20%, enquanto após ciclagem o primer com 60% de monômeros ácidos em geral mostrou maior RU. Todos os grupos do MAF exceto 10% mostraram RU menor após os ciclos térmicos, enquanto 10% foi a única concentração que apresentou menor RU após a ciclagem para o MAC. Aumento na concentração de MAF teve relação significativa com a adesão à zircônia de acordo com um modelo de pico, enquanto aumento no conteúdo de MAC teve uma relação polinomial inversa. Os modelos de regressão após termociclagem não foram significativos. O único grupo que teve falhas mistas foi o MAF 40%, enquanto todos os outros falharam adesivamente. Como conclusão, tanto o tipo quanto a concentração de monômeros ácidos têm papel significativo na adesão de primers à zircônia. O primer com 40% de MAF mostrou o melhor desempenho na adesão à zircônia.

Palavras-chave: Cerâmicas. Cimentos resinosos. Óxido de zircônio. Materiais dentários. Polimerização. Primer para cerâmica. Resistência ao cisalhamento.

Abstract

GUIMARÃES, Guilherme Zdradk. **Influência da concentração e tipo de monômero ácido na adesão de primers à zircônia.** 2011. 38f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Odontologia. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

In this study the effect of concentration and type of acidic monomer on the bond strength (BS) of experimental primers to zirconia before and after aging simulation was investigated. Primers were formulated from the mixture of the monomers urethane dimethacrylate and 2-hidroxyethyl methacrylate with the phosphate monomer (PAM) 1,3-glycerol dimethacrylate phosphate or the carboxylic monomer (CAM) mono-2-(methacryloyloxy)ethyl maleate, and ethanol. In each primer, PAM or CAM were added at concentrations of 10, 20, 40 or 60 mass%. Degree of conversion (DC) of the primers was evaluated by infrared spectroscopy (n=5). For the BS test, sintered yttria-stabilized zirconia blocks (Zircon-CAD, Angelus) were used. The primers were applied to the ceramic and cylinders of dual-cure resin cement (Eco-Link, Ivoclar Vivadent) built-up on the surfaces for the shear BS test (n=20). In the control group, adhesion of the cylinders will be carried out without using primer. In half the number of specimens in each group, the BS test was carried out after 24h on a mechanical testing machine. In order to simulate aging and evaluate the stability of the zirconia bonds, the other half the number of specimens was submitted to 3000 thermal cycles before the BS test. The failure modes were classified under a 40× magnification. DC data were submitted to one-way ANOVA for each monomer; BS data were submitted to two-way ANOVA for each storage condition. The Student-Newman-Keuls' *post-hoc* test was used. BS comparison between 24h and after thermalcycling was carried out using t-tests. (Non-)linear regression analyses were used to investigate the relationship between acidic monomer concentration and DC or BS ($\alpha=0.05$ for all analyses). Increase in acidic monomers concentration was associated with a linear decrease in DC. The BS for PAM-based primers was higher than CAM-based materials for all groups except 10% at 24h. For PAM, the primer with 40% of acidic monomers yielded higher BS than all the other primers, either at 24h or after thermalcycling. For CAM, the BS results were at 24h were 10% > 60% > 40% > 20%, while after thermalcycling the primer with 60% of acidic monomers generally showed higher BS. All PAM groups except 10% showed lower BS after the thermal cycles, while 10% was the only concentration that showed lower BS after thermalcycling for CAM. Increased PAM concentration had a significant relationship with the zirconia bonds according to a peak model, while increase in CAM content had a polynomial inverse relationship. Regression models after thermalcycling were not significant. The only group that showed mixed failures was PAM 40%, while the other groups failed adhesively. In conclusion, both the acidic monomer type and concentration have a significant role on the adhesion to zirconia. The primer with 40% of PAM showed the best performance on bonding to zirconia.

Keywords: Ceramics. Resin cements. Zirconium oxide. Dental materials. Polymerization. Ceramic primer. Shear strength.

Sumário

1 Projeto de pesquisa	08
1.1 Introdução	08
1.2 Objetivo	11
1.3 Materiais e Métodos	12
1.3.1 Preparo dos primers experimentais	12
1.3.2 Grau de conversão	13
1.3.3 Resistência de união à zircônia e análise do modo de falha	14
1.3.4 Ciclagem térmica	15
1.3.5 Tamanho da amostra e análise estatística	15
1.4 Referências	16
1.5 Orçamento	20
1.6 Cronograma	21
2 Relatório do trabalho de campo	22
3 Artigo	23
4 Conclusões	38

O projeto de pesquisa a seguir é apresentado em sua forma final após qualificação realizada em 01/07/2011 e aprovado pela Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Cesar Henrique Zanchi, Fabrício Aulo Ogliari e Rafael Ratto de Moraes.

1 Projeto de Pesquisa

1.1 Introdução

Cerâmicas odontológicas podem ser classificadas, de maneira geral, em cerâmicas vítreas, que podem ser reforçadas por cristais de leucita ou dissilicato de lítio, ou cerâmicas (poli)cristalinas, baseadas em cristais de alumina e/ou zircônia. A alta resistência mecânica das cerâmicas cristalinas as torna adequadas para a confecção de infraestruturas de próteses extensas. A ausência ou pouca quantidade de matriz vítrea, entretanto, torna as cerâmicas cristalinas muito opacas, sendo necessário o recobrimento das infraestruturas com cerâmicas mais estéticas (AL-AMLEH; LYONS; SWAIN, 2010; DENRY; KELLY, 2008; OZKURT; KAZAZOGLU, 2010; ZARONE; RUSSO; SORRENTINO, 2011).

A cimentação adesiva de cerâmicas vítreas é possível graças ao alto conteúdo de vidro desses materiais, que permite criação de microporosidade pela aplicação de ácido fluorídrico ou jateamento com óxido de alumínio. Uma vez criada retenção, a superfície é silanizada para promover união química com o cimento resinoso, e a porosidade é preenchida pelo cimento que, ao polimerizar, gera retenção mecânica (OZCAN; VALLITTU, 2003). Entretanto, a ausência de matriz vítrea em cerâmicas cristalinas as torna resistentes à aplicação de ácidos ou jateamento; a ausência de sílica impossibilita, ainda, a utilização de silano. Assim, cerâmicas cristalinas são geralmente cimentadas de forma não-adesiva, com cimentos de fosfato de zinco ou ionômero de vidro.

A cimentação adesiva é um procedimento fundamental para cerâmicas vítreas por resultar em reforço do conjunto restaurador (ADDISON; MARQUIS; FLEMING, 2007; FLEMING et al., 2006). Tal reforço tem sido associado ao selamento de microtrincas no interior do material, interrupção da propagação das trincas e formação de conjunto restaurador que se comporta biomecanicamente como corpo único (ADDISON; MARQUIS; FLEMING, 2008; SOARES et al., 2008), com transmissão homogênea de tensões. Cerâmicas cristalinas, por outro lado, não necessitam nem obtêm reforço pela cimentação adesiva (ROSENTRITT et al.,

2009). Entretanto, situações em que não há retenção friccional da peça protética, como cimentação de *inlays* e *onlays* e obtenção de preparos coronários curtos ou cônicos, suscitam a utilização de procedimentos adesivos para fixação (THOMPSON et al., 2011).

A literatura relata diversos métodos que tentam suprir a ausência de matriz vítrea em cerâmicas à base de alumina e/ou zircônia criando retenção mecânica nas subestruturas e permitindo união adesiva. Um dos procedimentos mais utilizados é a cobertura triboquímica com sílica (AKYIL; UZUN; BAYINDIR, 2010; BEHR et al., 2011; DELLA BONA et al., 2007; DONASSOLLO; DEMARCO; DELLA BONA, 2009; SPOHR et al., 2008), conhecida como silicatização. A técnica envolve jateamento da superfície da cerâmica cristalina com partículas de alumina revestidas com sílica com intuito de impregnar a sílica na superfície. O procedimento resulta na criação de retenção micromecânica e preparação da superfície para silanização. Outro método relatado é a deposição molecular por vapor (PIASCIK; WOLTER; STONER, 2011), no qual o tetracloreto de silício é combinado com vapor de água para formar uma camada ultrafina de silicato na superfície da cerâmica, preparando-a para utilização de silano.

Uma nova técnica proposta para obtenção de adesão à zircônia é o 'condicionamento por infiltração seletiva' (ABOUSHLIB; KLEVERLAAN; FEILZER, 2007). O método utiliza processo induzido por calor para gerar tensão ao redor dos cristais de zircônia na superfície, criando espaço para posterior infiltração de vidro fundido. A presença de vidro permite a aplicação de ácido fluorídrico, criando retenção mecânica, e aplicação de silano, propiciando união química. O estudo relatou aumento de aproximadamente 50% na resistência de união à zircônia comparada à aplicação apenas de jateamento com partículas de alumina. Outra técnica proposta mais recentemente, conhecida como 'técnica de revestimento interno' (KITAYAMA et al., 2009), envolve o recobrimento total ou parcial da porção interna da peça de zircônia com cerâmica vítrea fundida, permitindo realização dos procedimentos adesivos.

Todas as técnicas citadas, entre as quais pode ser incluída ainda a irradiação da cerâmica cristalina com lasers (AKYIL; UZUN; BAYINDIR, 2010; PARANHOS; BURNETT; MAGNE, 2011; SPOHR et al., 2008), possuem limitações, especialmente relacionadas a utilização de jateamento para criação de retenção

mecânica, que podem interferir na resistência à fadiga do material (ZHANG et al., 2006), e utilização de equipamentos específicos e caros, muitas vezes com pouca aplicabilidade clínica. Outra alternativa para obtenção de adesão à zircônia, que reduz as limitações citadas, é o emprego de primers para promover adesão, contendo monômeros metacrilatos funcionalizados com grupos ácidos (KITAYAMA et al., 2010; MAGNE; PARANHOS; BURNETT, 2010; OZCAN; NIJHUIS; VALANDRO, 2008; URAL et al., 2010; YOSHIDA; TSUO; ATSUTA, 2006). Esses primers foram inicialmente indicados para cimentação ou reparo de cerâmicas vítreas (COOLEY; TSENG; EVANS, 1991), sendo posteriormente indicados para obtenção de adesão à zircônia.

Primers para metal/zircônia são, em geral, compostos por monômeros (di)metacrilatos convencionais, monômeros metacrilatos ácidos e solventes (ABOUSHLIB et al., 2009; SUH; CHEN, 2010). A presença de monômeros ácidos é necessária para permitir interação química com os óxidos presentes na cerâmica, enquanto os monômeros convencionais polimerizam para criação de cobertura na superfície, permitindo união a cimentos resinosos. É crescente o número de estudos avaliando a adesão desses primers a cerâmicas cristalinas; entretanto, grande variação de desempenho entre as marcas comerciais é relatada (ABOUSHLIB et al., 2009; BEHR et al., 2011; KITAYAMA et al., 2010; MAGNE; PARANHOS; BURNETT, 2010; OZCAN; NIJHUIS; VALANDRO, 2008; URAL et al., 2010). Não há evidência acerca do efeito de variáveis de formulação, como concentração e tipo de monômero ácido, na obtenção de adesão a cerâmicas. Um estudo recente (LEAL et al., 2011) mostrou que a concentração de monômeros ácidos, por exemplo, influencia de forma significativa a longevidade da união imediata de primers autocondicionantes à dentina, porém tal efeito não foi investigado na cerâmica.

1.2 Objetivos

Avaliar o efeito da concentração e do tipo de monômero ácido empregado na formulação de primers experimentais na resistência de união à zircônia policristalina antes e após simulação de envelhecimento.

1.3 Materiais e Métodos

1.3.1 Preparo dos primers experimentais

Primers experimentais serão obtidos a partir da mistura dos monômeros dimetacrilato de uretano (UDMA) e metacrilato de 2-hidróxietila (HEMA) com o monômero ácido fosfórico (MAF) dimetacrilato de 1,3-glicerol-fosfato ou o monômero ácido carboxílico (MAC) maleato de mono(2-metacrililoiloxi)etila, além de etanol. A estrutura molecular dos monômeros ácidos é apresentada na Figura 1. A Tabela 1 apresenta os constituintes das formulações a serem testadas, determinados a partir de experimentos-piloto e com base em uma patente de 2010 (SUH; CHEN, 2010). Canforoquinona (massa 0,4%) e benzoato de etil-4-dimetilamino (massa 0,8%) serão utilizadas como fotoiniciador e co-iniciador de polimerização, respectivamente.

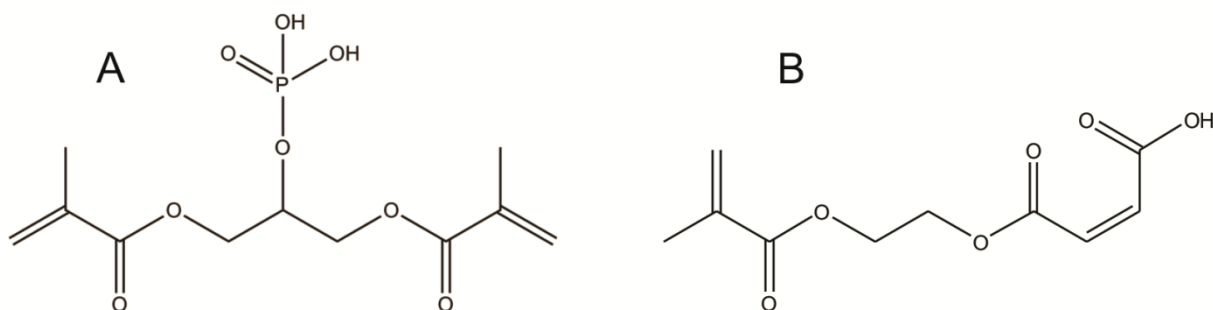


Figura 1 – Estrutura molecular dos monômeros ácidos dimetacrilato de 1,3-glicerol-fosfato (A) e maleato de mono(2-metacrililoiloxi)etila (B).

Tabela 1. Constituintes dos primers experimentais a serem testados (% massa)

Primer	UDMA	HEMA	MAF	MAC	Etanol
PF ₀	30%	30%	-	-	40%
PF ₁₀	25%	25%	10%	-	40%
PF ₂₀	20%	20%	20%	-	40%
PF ₄₀	10%	10%	40%	-	40%
PF ₆₀	-	-	60%	-	40%
PC ₀	30%	30%	-	-	40%
PC ₁₀	25%	25%	-	10%	40%
PC ₂₀	20%	20%	-	20%	40%
PC ₄₀	10%	10%	-	40%	40%
PC ₆₀	-	-	-	60%	40%

1.3.2 Grau de conversão

O grau de conversão dos primers será avaliado por espectroscopia infravermelha média por transformada de Fourier (Prestige 21; Shimadzu, Tóquio, Japão) equipada com dispositivo de refletância total atenuada (RTA) composto por um cristal de ZnSe. O material será fotoativado por 20s utilizando diodo emissor de luz (Radii; SDI, Bayswater, Victoria, Austrália) com irradiância de 600mW/cm². O grau de conversão será calculado após 5min utilizando técnica de *baseline* (RUEGGERBERG; HASHINGER; FAIRHURST, 1990), considerando a intensidade da vibração de estiramento (altura do pico de absorção) da ligação C=C alifática na frequência 1635cm⁻¹. Como os materiais não conterão monômeros que apresentem anéis aromáticos, será utilizado como padrão interno o pico de absorção dos grupos éster (C=O) na frequência 1716cm⁻¹ (MORAES et al., 2011). O grau de conversão (%) será calculado subtraindo o percentual de ligações duplas remanescentes de 100%.

1.3.3 Resistência de união à zircônia e análise do modo de falha

Blocos CAD-CAM quadrangulares (10×10mm, espessura 5mm) pré-sinterizados de zircônia policristalina estabilizada por ítria (Zircon-CAD) serão obtidos junto a Angelus (Londrina, PR). Os blocos não serão usinados, apenas polidos com lixas SiC granulações 600, 1200, 1500 e 2000 para padronização da lisura da superfície. Após o polimento, a queima final da cerâmica será conduzida, de acordo com as instruções do fabricante, para simular a sinterização realizada após a usinagem do bloco. Os blocos sinterizados serão então incluídos em canos de PVC utilizando resina epóxi, lavados em ultrassom com água por 20min e secos com ar comprimido.

Duas camadas do primer serão aplicadas friccionando o *microbrush* na superfície da cerâmica por 20s. Após 3min de espera, para permitir reação do material com a superfície da cerâmica, matrizes de silicone (espessura 0,5mm) com dois orifícios cilíndricos (diâmetro 1,5mm) serão posicionadas na superfície e o primer fotoativado por 20s. As pastas base e catalisadora do cimento resinoso dual Eco-Link (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) serão misturadas por 10s e os orifícios da matriz preenchidos com o cimento. As matrizes serão cobertas com tira de poliéster e placa de vidro e neste conjunto será aplicada carga de cimentação de 500g por 5min, seguida de fotoativação do cimento por 40s. No grupo controle a adesão dos cilindros de cimento será realizada sem aplicação prévia de primer.

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 de cimento e alinhado com a interface de união, sendo submetidos ao teste de cisalhamento em máquina de ensaios mecânicos (DL500; EMIC, São José dos Pinhais, PR), à velocidade de 0,5mm/min. Os valores de resistência de união serão calculados em MPa. Os espécimes fraturados serão observados em microscopia ótica sob aumento de 40× para determinação dos modos de falha.

1.3.4 Ciclagem térmica

Com o objetivo de simular o envelhecimento dos espécimes e avaliar a longevidade da união à zircônia (YOSHIDA; TSUO; ATSUTA, 2006), metade do número de espécimes de cada grupo será submetida a ciclagem térmica. O procedimento será realizado com imersão alternada por 30s em água a 5°C e 55°C. O número de ciclos térmicos utilizados será definido com base na literatura e em experimentos-piloto, sendo ≥ 2500 .

1.3.5 Tamanho da amostra e análise estatística

O número de espécimes testado em cada avaliação será definido de acordo com o andamento dos testes e com a reprodutibilidade dos mesmos. Para pH e grau de conversão, pelo menos cinco espécimes serão testados por primer. Para resistência de união, pelo menos 10 corpos-de-prova serão testados por grupo. Os dados quantitativos e qualitativos serão submetidos a análises estatísticas apropriadas com nível de significância de 5%. Para obtenção de resultados confiáveis, o número de corpos-de-prova poderá ser ampliado em determinada avaliação de acordo com o poder do teste estatístico empregado. Análises de regressão (não-)linear serão utilizadas para investigar a relação entre concentração de monômeros ácidos e grau de conversão ou resistência de união.

1.4 Referências

ABOUSHELIB, M. N.; KLEVERLAAN, C. J.; FEILZER, A. J. Selective infiltration-etching technique for a strong and durable bond of resin cements to zirconia-based materials. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v.98, n.5, p.379-388, 2007.

ABOUSHELIB, M. N.; MIRMOHAMADI, H.; MATINLINNA, J. P.; KUKK, E.; OUNSI, H. F.; SALAMEH, Z. Innovations in bonding to zirconia-based materials. Part II: Focusing on chemical interactions. **Dental Materials**, v.25, n.8, p.989-993, 2009.

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.

AKYIL, M. S.; UZUN, I. H.; BAYINDIR, F. Bond strength of resin cement to yttrium-stabilized tetragonal zirconia ceramic treated with air abrasion, silica coating, and laser irradiation. **Photomedicine and Laser Surgery**, v.28, n.6, p.801-808, 2010.

AL-AMLEH, B.; LYONS, K.; SWAIN, M. Clinical trials in zirconia: a systematic review. **Journal of Oral Rehabilitation**, v.37, n.8, p.641-652, 2010.

BEHR, M.; PROFF, P.; KOLBECK, C.; LANGRIEGER, S.; KUNZE, J.; HANDEL, G.; ROSENTRITT, M. The bond strength of the resin-to-zirconia interface using different bonding concepts. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v.4, n.1, p.2-8, 2011.

COOLEY, R. L.; TSENG, E. Y.; EVANS, J. G. Evaluation of a 4-META porcelain repair system. **Journal of Esthetic Dentistry**, v.3, n.1, p.11-13, 1991.

DELLA BONA, A.; BORBA, M.; BENETTI, P.; CECCHETTI, D. Effect of surface treatments on the bond strength of a zirconia-reinforced ceramic to composite resin. **Brazilian Oral Research**, v.21, n.1, p.10-15, 2007.

DENRY, I.; KELLY, J. R. State of the art of zirconia for dental applications. **Dental Materials**, v.24, n.3, p.299-307, 2008.

DONASSOLLO, T. A.; DEMARCO, F. F.; DELLA BONA, A. Resin bond strength to a zirconia-reinforced ceramic after different surface treatments. **General Dentistry**, v.57, n.4, p.374-379, 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.

KITAYAMA, S.; NIKAIDO, T.; MARUOKA, R.; ZHU, L.; IKEDA, M.; WATANABE, A.; FOXTON, R. M.; MIURA, H.; TAGAMI, J. Effect of an internal coating technique on tensile bond strengths of resin cements to zirconia ceramics. **Dental Materials Journal**, v.28, n.4, p.446-453, 2009.

KITAYAMA, S.; NIKAIDO, T.; TAKAHASHI, R.; ZHU, L.; IKEDA, M.; FOXTON, R. M.; SADR, A.; TAGAMI, J. Effect of primer treatment on bonding of resin cements to zirconia ceramic. **Dental Materials**, v.26, n.5, p.426-432, 2010.

LEAL, F. B.; MADRUGA, F. C.; PROCHNOW, E. P.; LIMA, G. S.; OGLIARI, F. A.; PIVA, E.; MORAES, R. R. Effect of acidic monomer concentration on the dentin bond stability of self-etch adhesives. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v.31, n.6, p.571-574, 2011.

MAGNE, P.; PARANHOS, M. P.; BURNETT, L. H., JR. New zirconia primer improves bond strength of resin-based cements. **Dental Materials**, v.26, n.4, p.345-352, 2010.

MORAES, R. R.; BOSCATO, N.; JARDIM, P. S.; SCHNEIDER, L. F. Dual and self-curing potential of self-adhesive resin cements as thin films. **Operative Dentistry**, *in press*, 2011.

OZCAN, M.; NIJHUIS, H.; VALANDRO, L. F. Effect of various surface conditioning methods on the adhesion of dual-cure resin cement with MDP functional monomer to zirconia after thermal aging. **Dental Materials Journal**, v.27, n.1, p.99-104, 2008.

OZCAN, M.; VALLITTU, P. K. Effect of surface conditioning methods on the bond strength of luting cement to ceramics. **Dental Materials**, v.19, n.8, p.725-731, 2003.

OZKURT, Z.; KAZAZOGLU, E. Clinical success of zirconia in dental applications. **Journal of Prosthodontics**, v.19, n.1, p.64-68, 2010.

PARANHOS, M. P.; BURNETT, L. H., JR.; MAGNE, P. Effect of Nd:YAG laser and CO2 laser treatment on the resin bond strength to zirconia ceramic. **Quintessence International**, v.42, n.1, p.79-89, 2011.

PIASCIK, J. R.; WOLTER, S. D.; STONER, B. R. Development of a novel surface modification for improved bonding to zirconia. **Dental Materials**, v.27, n.5, p.e99-105, 2011.

ROSENTRITT, M.; BEHR, M.; THALLER, C.; RUDOLPH, H.; FEILZER, A. Fracture performance of computer-aided manufactured zirconia and alloy crowns. **Quintessence International**, v.40, n.8, p.655-662, 2009.

RUEGGEBERG, F. A.; HASHINGER, D. T.; FAIRHURST, C. W. Calibration of FTIR conversion analysis of contemporary dental resin composites. **Dental Materials**, v.6, n.4, p.241-249, 1990.

SOARES, P. V.; SANTOS-FILHO, P. C.; GOMIDE, H. A.; ARAUJO, C. A.; MARTINS, L. R.; SOARES, C. J. Influence of restorative technique on the biomechanical behavior of endodontically treated maxillary premolars. Part II: strain measurement

and stress distribution. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v.99, n.2, p.114-122, 2008.

SPOHR, A. M.; BORGES, G. A.; JUNIOR, L. H.; MOTA, E. G.; OSHIMA, H. M. Surface modification of In-Ceram Zirconia ceramic by Nd:YAG laser, Rocatec system, or aluminum oxide sandblasting and its bond strength to a resin cement. **Photomedicine and Laser Surgery**, v.26, n.3, p.203-208, 2008.

SUH, B. Y.; CHEN, L. Curable zirconia adhesive compositions for dental restorations. United States Patent application publication no. 2010/0247738 A1, 2010.

THOMPSON, J. Y.; STONER, B. R.; PIASCIK, J. R.; SMITH, R. Adhesion/cementation to zirconia and other non-silicate ceramics: where are we now? **Dental Materials**, v.27, n.1, p.71-82, 2011.

URAL, C.; KULUNK, T.; KULUNK, S.; KURT, M.; BABA, S. Determination of resin bond strength to zirconia ceramic surface using different primers. **Acta Odontologica Scandinavica**, v.69, n.1, p.48-53, 2010.

YOSHIDA, K.; TSUO, Y.; ATSUTA, M. Bonding of dual-cured resin cement to zirconia ceramic using phosphate acid ester monomer and zirconate coupler. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, v.77, n.1, p.28-33, 2006.

ZARONE, F.; RUSSO, S.; SORRENTINO, R. From porcelain-fused-to-metal to zirconia: clinical and experimental considerations. **Dental Materials**, v.27, n.1, p.83-96, 2011.

ZHANG, Y.; LAWN, B. R.; MALAMENT, K. A.; VAN THOMPSON, P.; REKOW, E. D. Damage accumulation and fatigue life of particle-abraded ceramics. **International Journal of Prosthodontics**, v.19, n.5, p.442-448, 2006.

1.5 Orçamento

	Item	Descrição	R\$
1	Material de escritório	Folhas, cópias e gastos com impressão	120,00
2	Reagentes	Monômeros, iniciadores, solventes e demais componentes necessários para obtenção dos materiais experimentais	550,00
3	Vidraria	Frascos e vidros necessários para manipulação dos reagentes e acondicionamento dos materiais	250,00
4	Demais insumos	Todos os demais materiais de consumo necessários para as análises laboratoriais, como lixas, espátulas, PVC, tiras de matriz, etc.	450,00
			Total: 1.370,00

1.6 Cronograma

Atividade	Mês						
	1	2	3	4	5	6	7
Atualização bibliográfica e em base de patentes	x	x	x	x	x	x	x
Realização de experimentos-piloto	x	x					
Preparo dos materiais experimentais			x				
Realização dos experimentos definitivos			x	x	x		
Tabulação dos dados e análise estatística						x	
Redação de artigo científico					x	x	x
Defesa							x

2 Relatório do trabalho de campo

Este trabalho é apresentado de acordo com a estrutura em artigos (nível de descrição 4) prevista no Manual de Normas para Teses, Dissertações e Trabalhos Acadêmicos da Universidade Federal de Pelotas, aprovado pela resolução nº 03 de 22/02/2006 do COCEPE. O artigo apresentado na seção 3 está formatado de acordo com as instruções aos autores do periódico *International Journal of Adhesion and Adhesives*.

3 Artigo

Acidic monomer type and concentration vs. adhesive performance of zirconia primers

Abstract

This study evaluated the influence of acidic monomer type (phosphate–PAM or carboxylic–CAM) and concentration on the bonding of a dental resin luting agent to yttria-stabilized polycrystalline zirconia (Zircon-CAD, Angelus) mediated by single-solution model zirconia primers. The acidic monomers 1,3-glycerol dimethacrylate phosphate or mono-2-(methacryloyloxy)ethyl maleate were added to a photocurable blend of urethane dimethacrylate and hydroxyethyl methacrylate at mass fractions of 10, 20, 40 or 60%, with constant 40 mass% mass of ethanol. The degree of C=C conversion (DC) of the primers was measured using infrared spectroscopy. Adhesion to zirconia was assessed by shear bond strength testing with two aging conditions: storage in water for 24 h or thermalcycling (3,000 alternated baths in water at 5°C and 55°C). Data for DC were submitted to one-way ANOVA for each monomer type. Bond strength data were submitted to two-way ANOVA for each aging condition. Bond strength data for each primer at 24 h and after thermalcycling were compared using t-tests. (Non)-linear regression analyses investigated the relationship between monomer concentration and DC or bond strength ($\alpha=0.05$ for all analyses). Lower conversion was associated with increased acidic monomer concentration. The bond strengths at 24 h followed peak and polynomial inverse relationships with the concentration of PAM and CAM, respectively. After thermalcycling, no significant relationship for the increased content of acidic monomers and zirconia bonds was detected. The bond strengths for PAM-based primers were generally higher than for CAM-based materials, irrespective of the acidic monomer concentration or the aging condition. The zirconia bonds provided by primers with CAM were generally more stable after thermalcycling. In conclusion, both the acidic monomer type and concentration had a significant impact on the adhesive performance of zirconia

primers. The primer with 40% of phosphate methacrylate showed the best performance for bonding to zirconia.

Keywords: Adhesion by chemical bonding; Ceramics; Durability; Primers and coupling agents

1. Introduction

The absence of vitreous phase in polycrystalline zirconia (PZ) ceramics hinders the adhesive bonding of resin-based luting agents via traditional methods of creating porosity – using hydrofluoric acid etching or airborne particle abrasion – followed by silane application for chemical coupling. Although adhesive cementation does not strengthen crystalline ceramics [1] as does for glass ceramics [2], adhesion is necessary in cases where the abutment teeth do not provide adequate mechanical retention, for instance, or to obtain gap-free restoration margins [3].

In the last few years, extensive research work has been conducted in an endeavor to promote adhesive bonding to PZ. The methods proposed usually include abrasion of the ceramic to promote a tribochemical silica coating [4,5], irradiation using lasers [4,6], or deposition of reactive glass/silicate layers on the PZ surface [7-9]. These techniques are, however, time-consuming and not cost-effective. The methods that apply abrasion also raise controversy as particle abrasion has been shown to interfere with the fatigue resistance of glass and crystalline ceramic restoratives [10].

An alternative to obtain adhesion to PZ is the use of primers. Zirconia primers are agents designed to mediate chemical bond between the ceramic and methacrylate-based luting composites. These primers are usually a mixture of conventional and acidic methacrylates with a solvent carrier [11]. Monomers with acidic functionalities are necessary to allow chemical interaction of the acidic groups with the ceramics oxides, whereas the conventional monomers co-polymerize with the resin luting agent. Previous studies have reported on the adhesion to zirconia mediated by proprietary ceramic primers [12-16]. The effect of the different constituents of the primer, however, has not received attention. It has been recently shown that the content of phosphate methacrylates may have a determinant effect on

the dentin bond stability of dental self-etch adhesives [17]. The impact of formulation characteristics on the adhesive performance to PZ, on the other hand, is unknown.

The aim of this study was to investigate the effect of the acidic monomer type (i.e. phosphate or carboxylic methacrylate) and its concentration on the adhesive performance of resin luting agent to PZ mediated by model zirconia primers. The hypothesis tested was that a better bond performance would be obtained by increasing the concentration of acidic monomers, irrespective of the type of acid functionality.

2. Materials and methods

2.1. Formulation of the model zirconia primers

A model co-monomer blend of urethane dimethacrylate (UDMA, Esstech, Essington, PA, USA) and hydroxyethyl methacrylate (HEMA, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) mixed at a 1:1 mass ratio was obtained. The acidic monomers 1,3-glycerol dimethacrylate phosphate (GDMA-P), synthesized as previously described [17], or mono-2-(methacryloyloxy)ethyl maleate (MEM, Sigma-Aldrich) were added serially to the co-monomer at mass concentrations of 10, 20, 40 or 60%. Figure 1 shows the molecular structure of the acidic monomers. To make the materials photocurable, a 0.4% mass of camphorquinone (Esstech) and 0.8% mass of ethyl 4-dimethylamino benzoate (Sigma-Aldrich) were added. A constant 40% mass of ethanol was used as solvent. The constituents of each primer are shown in Table 1.

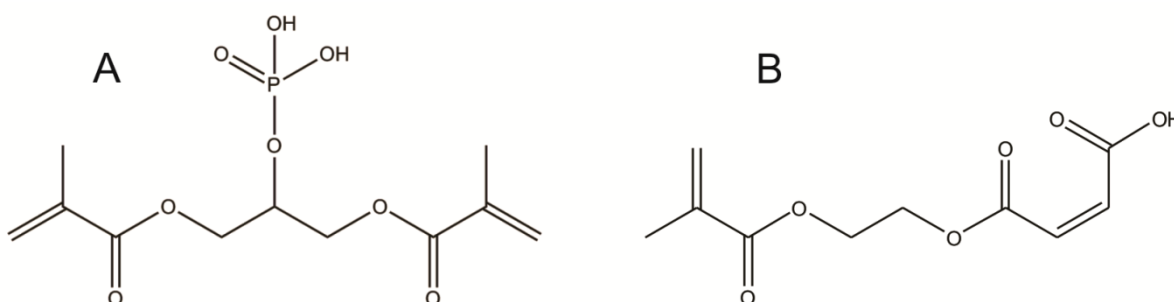


Fig. 1: Molecular structure of the acidic monomers tested. A: 1,3-glycerol dimethacrylate phosphate (GDMA-P), B: mono-2-(methacryloyloxy)ethyl maleate (MEM).

Table 1. Constituents of the model zirconia primers (mass %)

	PAM-based primers				CAM-based primers			
	10%	20%	40%	60%	10%	20%	40%	60%
UDMA	25	20	10	0	25	20	10	0
HEMA	25	20	10	0	25	20	10	0
GDMA-P	10	20	40	60	0	0	0	0
MEM	0	0	0	0	10	20	40	60
Ethanol	40	40	40	40	40	40	40	40

2.2. Degree of C=C conversion

The degree of conversion (DC) of the primers was measured using Fourier Transform mid-infrared (FTIR) spectroscopy (Prestige21; Shimadzu, Tokyo, Japan), equipped with an attenuated total reflectance (ATR) device. The materials were placed on the ATR cell and the unpolymerized spectra were obtained. The readings were taken under using 32 scans co-addition, 4 cm^{-1} resolution, and 2.8 mm/s mirror speed. Photoactivation was carried out for 20 s using a LED unit (Radii; SDI, Bayswater, Victoria, Australia) with 600 mW/cm^2 irradiance. The light guide tip was positioned 2 mm away from the material. The diameter of the specimens was restricted to match the diameter of the light guide. The DC (%) was evaluated in the absorbance mode using a baseline technique [ref], considering the intensity of C=C stretching vibration (peak height) at 1635 cm^{-1} and, as an internal standard, using the absorption peak of the C=O ester groups, at 1716 cm^{-1} . Five specimens were tested for each primer.

2.3. Preparation of specimens and aging conditions

Blocks ($10 \times 10\text{ mm}$, thickness 5 mm) of fully-sintered yttria-stabilized PZ (Zircon-CAD, Angelus, Londrina, PR, Brazil) were used. The primers were vigorously applied to the ceramic surface using a microbrush for 20 s. The materials were left undisturbed for 3 min and dried with compressed air for 20 s. The detailed experimental setup used to obtain specimens for the bond strength test was

described elsewhere [18]. Briefly, 0.5-mm-thick elastomer molds with a cylindrical orifice (diameter 1.5 mm) were placed onto the zirconia surfaces and the primer was photoactivated for 20 s.

Equal volumes of base and catalyst pastes of the dual-cured resin luting agent Eco-Link (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) were mixed for 10 s; the orifices were filled with the luting agent, and the molds covered with a polyester strip and a glass slide. The specimens were submitted to a constant and uniform 500 g cementation load for 3 min and the luting composite photoactivated for 40 s. For each primer, 20 cylinder-shaped specimens were obtained on the zirconia surfaces. Half the number of specimens for each primer was stored in distilled water at 37°C, for 24 h. The other half was submitted to thermalcycling 24 h after the bonding procedures: 3,000 cycles of alternated water baths (10 s dwell time) at temperatures of 5 ± 5 and $55\pm5^{\circ}\text{C}$ were used.

2.4. Bond strength testing and failure analysis

For the shear test, a thin steel wire (diameter 0.2 mm) was looped around each cylinder and aligned with the bonding interface. The test was conducted on a mechanical testing machine (DL500; EMIC, São José dos Pinhais, PR, Brazil), at a crosshead speed of 0.5 mm/min until failure. Bond strength values were calculated in MPa. For each group, 10 specimens were tested. The fractured specimens were examined under optical microscopy at a 40× magnification. Modes of failure were classified as adhesive failure (clean zirconia surface) or mixed failure (remnants of luting agent in the surface).

2.5. Statistical analysis

Bond strength data were submitted to two-way ANOVA (monomer type × monomer concentration) separately for the different aging conditions (24 h or thermalcycling). Data for DC were submitted to one-way ANOVA for each monomer type. All pairwise multiple comparison procedures were performed by the Student-Newman-Keuls' method. Bond strength data for each primer at 24 h and after thermalcycling were compared using t-tests. (Non)-linear regression analyses were

used to investigate the relationship monomer concentration $\times$ DC or bond strength. A 5% significance level was set for all analyses.

3. Results and discussion

Results for DC are shown in Figure 2. The statistical analysis showed that for both PAM- and CAM-based primers, each material showed a significantly different DC compared to each other, with $10\% > 20\% > 40\% > 60\%$ ($P \leq 0.001$). Comparisons between the two monomers regarding DC were not carried out as photopolymerization reactivity of the material depends on the features of each monomer molecule, such as molecular weight and mobility [19]. Also, while GDMA-P is a dimethacrylate monomer, MEM is a monomethacrylate. The presence of dimethacrylates renders the polymerizing material the ability to form crosslinks, when the pendant C=C reacts intermolecularly with another growing polymer chain, or primary cycles, when the pendant C=C reacts intramolecularly with the radical on its propagating chain to form a loop [20]. Polymer crosslinking and cyclization may reduce the diffusion of reactants at the latter stage of the reaction, causing a rapid onset of reaction-diffusion-controlled termination, ultimately reducing the extent of C=C conversion [21,22].

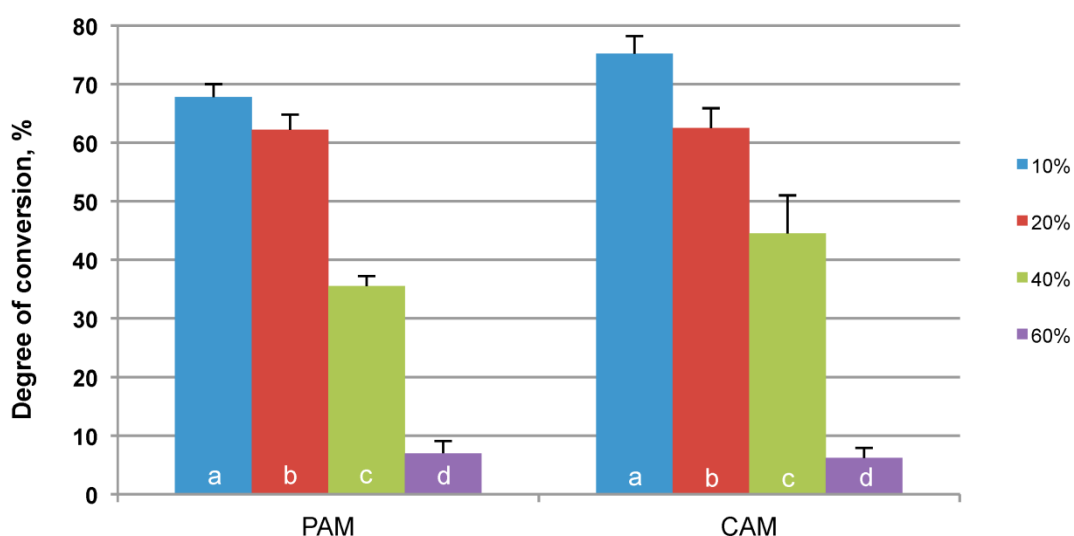


Fig. 2: Results for DC for all primers (bars are means and SD). For each monomer type (PAM or CAM) different letters indicate significant differences ($n = 10$).

The regression analysis (Figure 3) showed that for both monomer types, the increase in acidic monomer concentration was associated with a significant linear decrease in DC. This event is explained by the presence of phosphate/carboxylic methacrylates being associated with negative effects on the DC due to the ability of the acidic functional monomers in quenching free radicals [23,24]. Radicals terminated by an acid group are also less reactive than free radicals derived from unmodified monomers, reducing the polymerization rate [25] and extent [26].

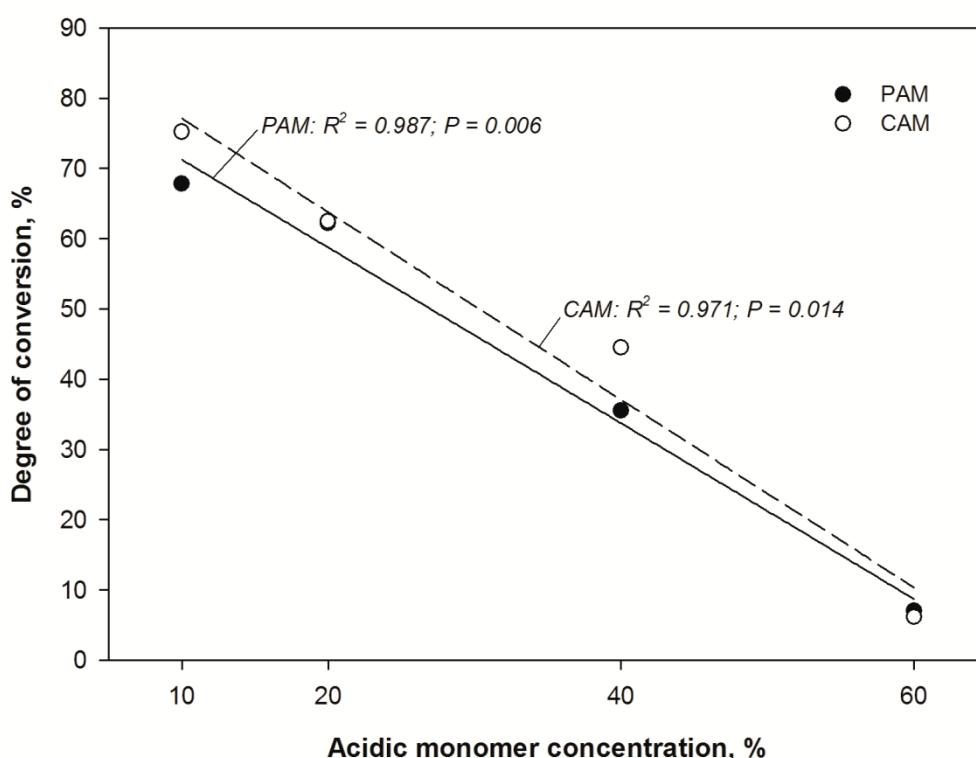


Fig. 3: Linear regression plot with DC as dependent variable. The increase in acidic monomer concentration, irrespective of its type, was associated with a linear decrease in DC.

Results for bond strength at 24 h and after thermalcycling are shown in Tables 2 and 3, respectively. The factors 'monomer type' and 'monomer concentration', as well as the interaction between the two factors, were all significant ($P < 0.001$) for both aging conditions. The power of the performed tests was ≥ 0.918 .

Table 2. Means (SD) for bond strength at 24 h

Concentration	Monomer type	
	PAM	CAM
10%	6.9 (1.3) ^{A,c}	5.9 (2.1) ^{A,a}
20%	10.2 (1.4) ^{A,b}	1.3 (0.5) ^{B,d}
40%	14.3 (4.2) ^{A,a}	2.3 (0.6) ^{B,c}
60%	7.9 (1.3) ^{A,c}	3.3 (1.2) ^{B,b}

Capital letters in the same row indicate differences for monomer type; lowercase letters in the same column indicate differences for monomer concentration ($n = 10$).

At 24 h, the bond strengths for the primers with PAM were significantly higher than for the primers with CAM for all concentrations except 10%. Although little is known as regards the chemical mechanism by which acidic methacrylates bond to PZ, the process probably relies on an ionic interaction between the acid functional groups with the zirconium oxides. A similar mechanism has been proposed recently for the bond of acidic methacrylates used as coupling agents for glass filler particles in resin luting composites [27]. The better bond provided by PAM might be related to the fact that while a single acid hydroxyl group in the CAM molecule is available (Figure 1), PAM has two acid hydroxyls, potentially enhancing the surface interactions with the oxide ceramic. This is the first time such effect is suggested.

For PAM, the primer with 40% of acidic monomers yielded significantly higher bond strengths compared to all the other primers ($P \leq 0.014$). The primer with 20% of PAM showed intermediary results, while significantly lower bond strengths were observed for the primers with 10% and 60% of PAM ($P \leq 0.034$). For CAM, the bond strength results were 10% > 60% > 40% > 20%, with significant differences among all monomer concentrations ($P \leq 0.009$). These findings indicate that (i) the DC has little impact on the immediate bond strength of zirconia primers and (ii) the effect of acidic monomer concentration on the zirconia bonds is material dependent.

Regression analysis shown in Figure 4 indicated that the increased PAM concentration had a relationship with the zirconia bonds according to a significant peak model, meaning that the increasing incorporation of PAM was associated with

increase in bond strength only up to a certain level, after which the higher fraction of acidic monomer was detrimental to the bonds. The low bond potential of the primer with 60% of PAM might be related to the absence of polymerizable UDMA-HEMA co-monomer, suggesting that the mixture of conventional and acidic methacrylates is important for the bond strength of zirconia primers. On the other hand, the increase in CAM content had a polynomial inverse significant relationship with the bond strengths, which again indicates the monomer type had a critical role on the adhesive performance of the primers.

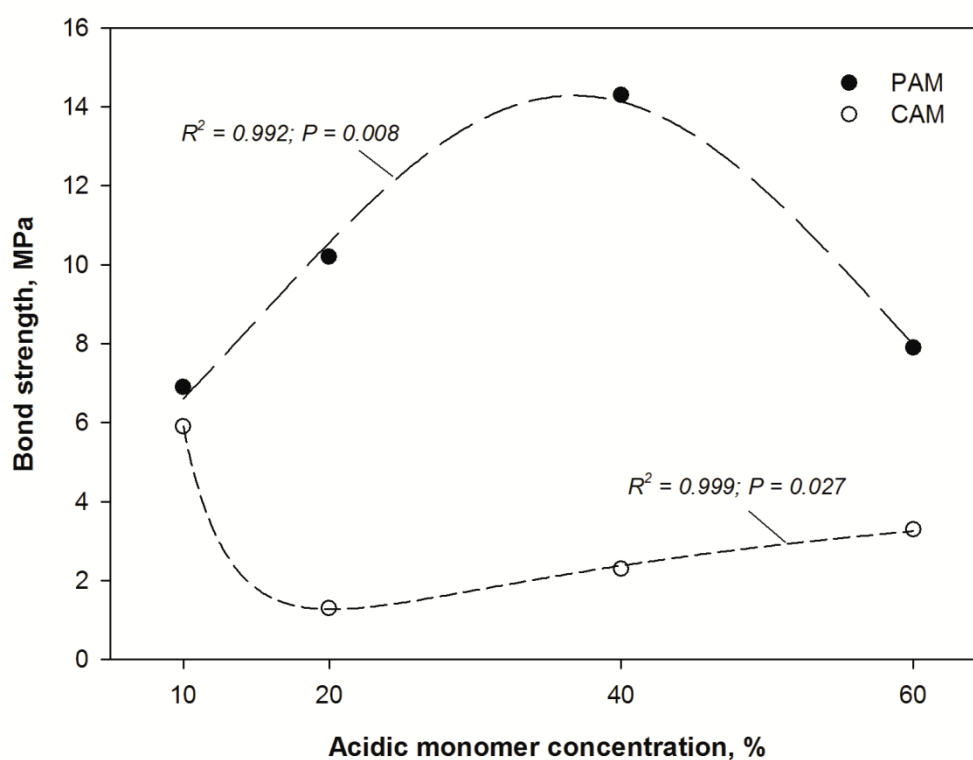


Fig. 4: Non-linear regression plot with bond strength at 24 h as dependent variable. Both models were statistically significant.

Table 3. Means (SD) for bond strength after thermalcycling

Concentration	Monomer type	
	PAM	CAM
10%	6.6 (1.5) ^{A,b}	1.5 (1.1) ^{B,b}
20%	6.5 (1.5) ^{A,b}	0.9 (0.4) ^{B,b}
40%	10.4 (2.5) ^{A,a}	2.0 (1.9) ^{B,ab}
60%	5.0 (1.5) ^{A,b}	2.9 (1.6) ^{B,a}

Capital letters in the same row indicate differences for monomer type; lowercase letters in the same column indicate differences for monomer concentration ($n = 10$).

In corroboration with the findings observed at 24 h, the bond strengths for PAM-based primers after thermalcycling were significantly higher compared with CAM-based primers, irrespective of the acidic monomer concentration ($P \leq 0.003$). The bonding results following the thermal aging also indicated that the primer with 40% of PAM yielded bond strengths significantly higher than all the other acidic monomer contents ($P < 0.001$), which showed similar results ($P \geq 0.069$). This is explained by the better surface interaction provided by the primer with 40% of PAM, which seems to present the best balance of conventional and acidic methacrylates when the phosphate monomer was used. Regression models after thermalcycling (Figure 5) followed peak and linear behaviors for PAM and CAM, respectively, but were not statistically significant.

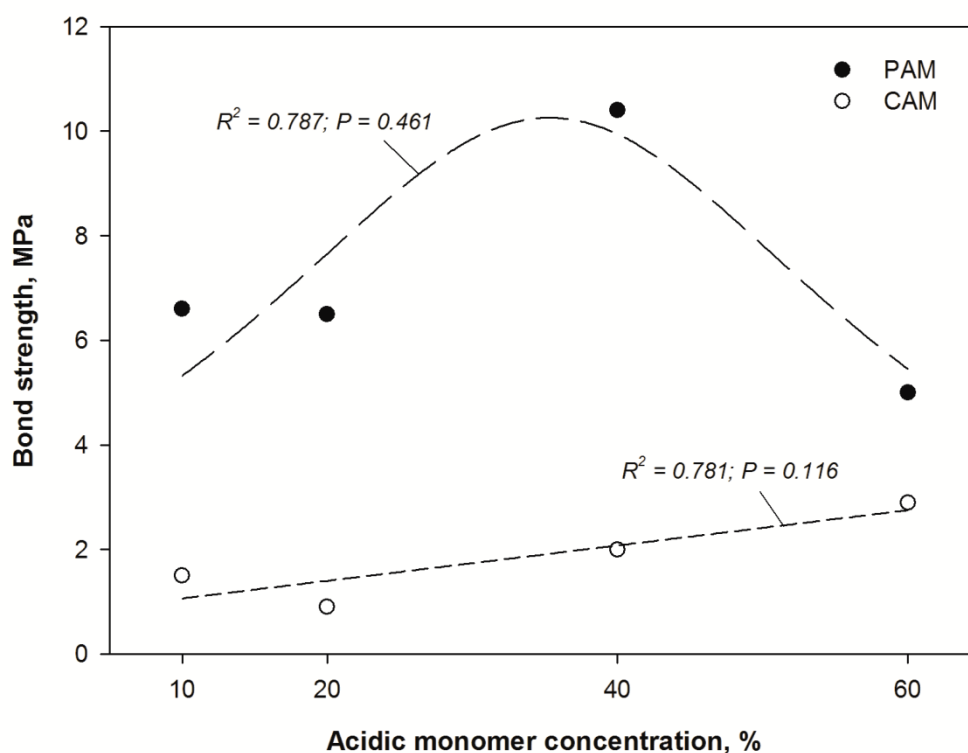


Fig. 5: Non-linear regression plot with bond strength after thermalcycling as dependent variable. The models were not statistically significant.

Comparison for bond strength yielded by each primer at 24 h and after thermalcycling is shown in Figure 6. All PAM groups showed significantly lower bond strengths after the thermal cycles ($P \leq 0.024$) except for the concentration 10% ($P = 0.635$). It might be suggested that the result observed for the primer with 10% of PAM is related to the high DC shown by this material, which could have interfered with the degradation imposed by the thermal aging. For CAM, the only group showing a significant difference between the aging conditions was the primer with 10%, which showed lower bond strength after thermalcycling ($P < 0.001$). The stable zirconia bonds obtained by the primers with 20 to 60% of CAM is probably related to the fact that these primers showed low bonding potential even in the 24 h analysis, but it warrants further investigation as a stable, long-lasting bonding is preferred over a high-initial bond that degrades over the course of the time.

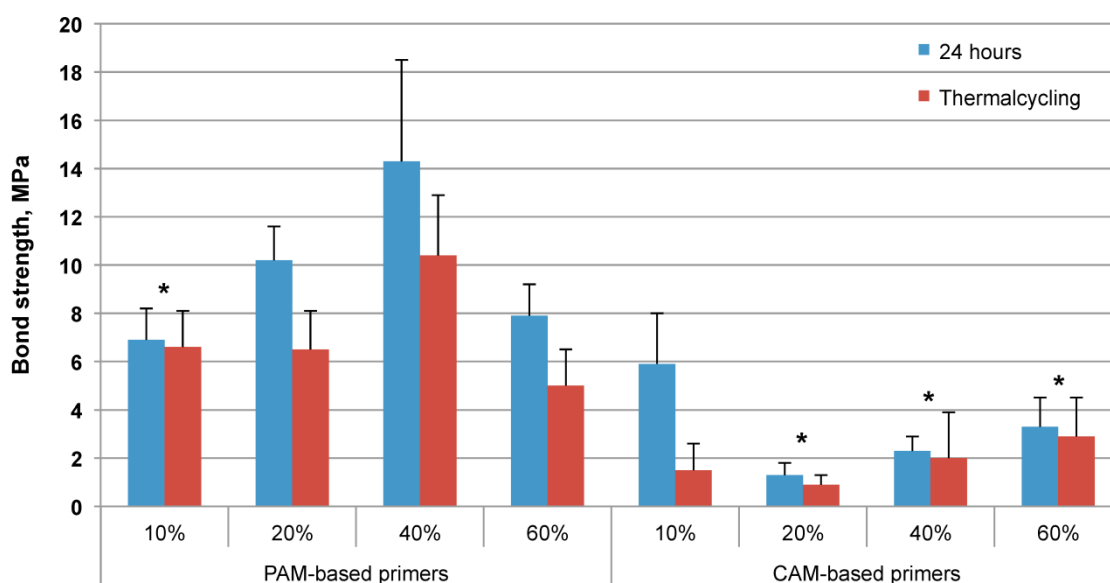


Fig. 6: Comparison between the bond strengths at 24 h or after thermalcycling for each primer (bars are means and SD). Asterisks indicate groups with statistically similar bond strengths for either aging conditions.

The samples not submitted to thermalcycling showed 100% of adhesive failures for all groups except for the primer with 40% of PAM, for which 40% of the failures were classified as mixed. The occurrence of mixed failures for this primer is likely a result of the better bond provided by the material, leading the fracture to propagate into the bulk of the cement during the shear testing. Association of higher bond strength and mixed failures has been shown before for dentin bonds provided by self-etch primers [28]. After thermalcycling, all failures were classified as adhesive, which might be related to the negative effect of thermalcycling on the ionic interaction of the primers to PZ, as well as with the reduction in the bond strength values [28].

4. Conclusion

The hypothesis tested was rejected, as both the acidic monomer type and concentration had a significant impact on the adhesive performance of zirconia primers. The primer with 40% of phosphate methacrylate showed the best bonding performance.

References

1. M. Rosentritt, M. Behr, C. Thaller, H. Rudolph, A. Feilzer, Fracture performance of computer-aided manufactured zirconia and alloy crowns, *Quintessence Int.* 40 (2009) 655-62.
2. G.J. Fleming, F.R. Maguire, G. Bhamra, F.M. Burke, P.M. Marquis, The strengthening mechanism of resin cements on porcelain surfaces, *J. Dent. Res.* 85 (2006) 272-6.
3. M. Kern, Resin bonding to oxide ceramics for dental restorations, *J. Adhes. Sci. Technol.* 23 (2009) 1097-111.
4. M.S. Akyil, I.H. Uzun, F. Bayindir, Bond strength of resin cement to yttrium-stabilized tetragonal zirconia ceramic treated with air abrasion, silica coating, and laser irradiation, *Photomed. Laser Surg.* 28 (2010) 801-8.
5. M. Behr, P. Proff, C. Kolbeck, S. Langrieger, J. Kunze, G. Handel, et al., The bond strength of the resin-to-zirconia interface using different bonding concepts, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 4 (2011) 2-8.
6. M.P. Paranhos, L.H. Burnett, Jr., P. Magne, Effect of Nd:YAG laser and CO2 laser treatment on the resin bond strength to zirconia ceramic, *Quintessence Int.* 42 (2011) 79-89.
7. M.N. Aboushelib, C.J. Kleverlaan, A.J. Feilzer, Selective infiltration-etching technique for a strong and durable bond of resin cements to zirconia-based materials, *J. Prosthet. Dent.* 98 (2007) 379-88.
8. S. Kitayama, T. Nikaido, R. Maruoka, L. Zhu, M. Ikeda, A. Watanabe, et al., Effect of an internal coating technique on tensile bond strengths of resin cements to zirconia ceramics, *Dent. Mater. J.* 28 (2009) 446-53.
9. J.R. Piascik, S.D. Wolter, B.R. Stoner, Development of a novel surface modification for improved bonding to zirconia, *Dent. Mater.* 27 (2011) e99-105.
10. Y. Zhang, B.R. Lawn, K.A. Malament, P. Van Thompson, E.D. Rekow, Damage accumulation and fatigue life of particle-abraded ceramics, *Int. J. Prosthodont.* 19 (2006) 442-8.
11. B.Y. Suh, L. Chen, Curable zirconia adhesive compositions for dental restorations, United States Patent application publication no. 2010/0247738 A1 (2010).
12. S. Kitayama, T. Nikaido, R. Takahashi, L. Zhu, M. Ikeda, R.M. Foxton, et al., Effect of primer treatment on bonding of resin cements to zirconia ceramic, *Dent. Mater.* 26 (2010) 426-32.
13. P. Magne, M.P. Paranhos, L.H. Burnett, Jr., New zirconia primer improves bond strength of resin-based cements, *Dent. Mater.* 26 (2010) 345-52.

14. M. Ozcan, H. Nijhuis, L.F. Valandro, Effect of various surface conditioning methods on the adhesion of dual-cure resin cement with MDP functional monomer to zirconia after thermal aging, *Dent. Mater. J.* 27 (2008) 99-104.
15. C. Ural, T. Kulunk, S. Kulunk, M. Kurt, S. Baba, Determination of resin bond strength to zirconia ceramic surface using different primers, *Acta Odontol. Scand.* 69 (2010) 48-53.
16. K. Yoshida, Y. Tsuo, M. Atsuta, Bonding of dual-cured resin cement to zirconia ceramic using phosphate acid ester monomer and zirconate coupler, *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.* 77 (2006) 28-33.
17. F.B. Leal, F.C. Madruga, E.P. Prochnow, G.S. Lima, F.A. Ogliari, E. Piva, et al., Effect of acidic monomer concentration on the dentin bond stability of self-etch adhesives, *Int. J. Adhes. Adhes.* 31 (2011) 571-4.
18. R.R. Moraes, L. Correr-Sobrinho, M.A. Sinhoreti, R.M. Puppim-Rontani, F.A. Ogliari, E. Piva, Light-activation of resin cement through ceramic: relationship between irradiance intensity and bond strength to dentin, *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.* 85 (2008) 160-5.
19. R.R. Moraes, M.A. Sinhoreti, L. Correr-Sobrinho, F.A. Ogliari, E. Piva, C.L. Petzhold, Preparation and evaluation of dental resin luting agents with increasing content of bisphenol-A ethoxylated dimethacrylate, *J. Biomater. Appl.* 24 (2010) 453-73.
20. J.E. Elliott, L.G. Lovell, C.N. Bowman, Primary cyclization in the polymerization of bis-GMA and TEGDMA: a modeling approach to understanding the cure of dental resins, *Dent. Mater.* 17 (2001) 221-9.
21. A.L. Faria-e-Silva, A.F. Lima, R.R. Moraes, E. Piva, L.R. Martins, Degree of conversion of etch-and-rinse and self-etch adhesives light-cured using QTH or LED, *Oper. Dent.* 35 (2010) 649-54.
22. Sideridou, V. Tserki, G. Papanastasiou, Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins, *Biomaterials* 23 (2002) 1819-29.
23. A.M. Sanares, A. Itthagarun, N.M. King, F.R. Tay, D.H. Pashley, Adverse surface interactions between one-bottle light-cured adhesives and chemical-cured composites, *Dent. Mater.* 17 (2001) 542-56.
24. B.I. Suh, L. Feng, D.H. Pashley, F.R. Tay, Factors contributing to the incompatibility between simplified-step adhesives and chemically-cured or dual-cured composites. Part III. Effect of acidic resin monomers, *J. Adhes. Dent.* 5 (2003) 267-82.

25. G. Adusei, S. Deb, J.W. Nicholson, L.Y. Mou, G. Singh, Polymerization behavior of an organophosphorus monomer for use in dental restorative materials, *J. Appl. Polym. Sci.* 88 (2003) 565-9.
26. R.R. Moraes, N. Boscato, P.S. Jardim, L.F. Schneider, Dual and self-curing potential of self-adhesive resin cements as thin films, *Oper. Dent.* (2011) *in press*.
27. L.V. Habekost, G.B. Camacho, G.S. Lima, F.A. Ogliari, E. Piva, R.R. Moraes, Properties of particulate resin luting agents with phosphate and carboxylic functional methacrylates as coupling agents, *J. Appl. Polym. Sci.* (2011) *submitted*.
28. G.S. Lima, F.A. Ogliari, E.O. da Silva, C. Ely, F.F. Demarco, N.L. Carreno, et al., Influence of water concentration in an experimental self-etching primer on the bond strength to dentin, *J. Adhes. Dent.* 10 (2008) 167-72.

4 Conclusão

Considerando as limitações do presente estudo, pode-se concluir que tanto o tipo quanto a concentração de monômeros ácidos têm papel significativo na adesão de primers à zircônia. O primer com 40% de monômero ácido fosforado mostrou o melhor desempenho na adesão à zircônia.