

MICHELE DE OLIVEIRA LIMA

INFLUÊNCIA DO PREAQUECIMENTO NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DE AGENTES CIMENTANTES FOTOATIVADOS ATRAVÉS DE DIFERENTES ESPESSURAS DE CERÂMICA.

INFLUENCE OF PRE-HEATING ON THE PHYSICAL PROPERTIES OF LUTING AGENTS PHOTOACTIVATED THROUGH DIFFERENT CERAMIC THICKNESSES.

Piracicaba-SP 2015



Universidade Estadual de Campinas Faculdade de Odontologia de Piracicaba

MICHELE DE OLIVEIRA LIMA

INFLUÊNCIA DO PREAQUECIMENTO NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DE AGENTES CIMENTANTES FOTOATIVADOS ATRAVÉS DE DIFERENTES ESPESSURAS DE CERÂMICA.

INFLUENCE OF PRE-HEATING ON THE PHYSICAL PROPERTIES OF LUTING AGENTS PHOTOACTIVATED THROUGH DIFFERENT CERAMIC THICKNESSES.

Dissertação apresentada à Faculdade de Odontologia de Piracicaba da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestra em Clínica Odontológica, na Área de Dentística.

Dissertation presented to the Piracicaba Dental School of the University of Campinas in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Dental Clinic, in Operative Dentistry area.

Orientador: Prof. Dr. Flávio Henrique Baggio Aguiar

Este exemplar corresponde à versão final da dissertação defendida pela aluna Michele de Oliveira Lima e orientada pelo Prof. Dr. Flávio Henrique Baggio Aguiar.

Assinatura do orientador Piracicaba 2015

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

L628i	Lima, Michele de Oliveira, 1991- Influência do preaquecimento nas propriedades físicas de agentes cimentantes fotoativados através de diferentes espessuras de cerâmica / Michele de Oliveira Lima. – Piracicaba, SP : [s.n.], 2015.
	Orientador: Flávio Henrique Baggio Aguiar. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Odontologia de Piracicaba.
	1. Temperatura ambiente. 2. Cimentos de resina. 3. Polimerização. 4. Testes de dureza. I. Aguiar, Flávio Henrique Baggio,1977 II. Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Odontologia de Piracicaba. III. Título

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Influence of pre-heating on the physical properties of luting agents photoactivated through different ceramic thicknesses Palavras-chave em inglês: Temperature Resin cements Polymerization Hardness tests Área de concentração: Dentística Titulação: Mestra em Clínica Odontológica Banca examinadora: Flávio Henrique Baggio Aguiar [Orientador] Fabiana Mantovani Gomes França Debora Alves Nunes Leite Lima Data de defesa: 28-04-2015 Programa de Pós-Graduação: Clínica Odontológica



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS Faculdade de Odontologia de Piracicaba



A Comissão Julgadora dos trabalhos de Defesa de Dissertação de Mestrado, em sessão pública realizada em 28 de Abril de 2015, considerou a candidata MICHELE DE OLIVEIRA LIMA aprovada.

Prof. Dr. FLAVIO HENRIQUE BAGGIO AGUIAR Falrana TMW Profa. Dra. FABIANA MANTOVANI GOMES FRANÇA

Olome

Profa. Dra. DEBORA ALVES NUNES LEITE LIMA

RESUMO

O propósito deste estudo "in vitro" foi avaliar a influência do preaquecimento e ativação de agentes de fixação através de blocos cerâmicos sobre suas propriedades físicas. Para tanto, os agentes cimentantes RelyX Arc (RXA; 3M/ESPE), RelyX Ultimate (RXU; 3M/ESPE), RelyX Veneer (RXV; 3M/ESPE) e Filtek Z350 Flow (FLK; 3M/ESPE) foram manipulados com diferentes temperaturas (23°C ou 54°C), inseridos em matrizes de silicone específicas (cilíndricas: 5x0,5mm ou ampulheta: 0,5mm de espessura, 8mm de comprimento, 4mm de largura e 1,5mm de constrição, de acordo com a metodologia dos testes realizados) e fotoativados sob discos cerâmicos de dissilicato de lítio (IPS e.max; Ivoclar Vivadent, Barueri, SP, Brasil), cor A2, nas espessuras de 0,75mm ou 1,5mm. A fotoativação foi realizada posicionando a extremidade do aparelho fotoativador sobre o disco cerâmico, para tal foi utilizado o LED Bluephase 16i (Vivadent, Bürs, Austria), com irradiância de 1519 mW/cm², por 40 segundos. Foram confeccionadas 128 amostras cilindricas (n=8) e realizados os testes de grau de conversão (GC) por meio da espectroscopia FT-IR. Estes mesmos espécimes foram levados ao microdurômetro para a mensuração da dureza Knoop (DK) na superfície de topo e logo após, foram imersos em solução de álcool absoluto por 24 h, e então foi realizada uma nova leitura de DK para a obtenção do percentual de redução de dureza e mensuração indireta da densidade de ligações cruzadas (DLC) dos materiais. Foram confeccionadas novas amostras em formato de ampulheta (n=8) que foram utilizadas para o teste de resistência coesiva à tração (RCT), realizado em máguina de ensaio universal. Para os testes de sorção de água (SA) e solubilidade (S) dos agentes de fixação, foram necessários novos espécimes cilíndricos (n=8) que foram pesados em balança analítica até obtenção de massa constante. Os dados foram analisados utilizandose ANOVA três fatores e teste de tukey (α =0,05). Com relação às espessuras de cerâmica testadas, a menor espessura de cerâmica proporcionou maiores valores de DK (p=0.027). A menor temperatura (23°C) proporcionou maiores valores de SA (p=0.0229) e S (p=0.0257). Também houve diferença estatística para o fator cimento, sendo que para GC, RXA apresentou os maiores valores, seguido dos agentes cimentantes RXV, RXU e FLK. Para o teste de DK e DLC, RXU apresentou os maiores valores, seguido de RXA, RXV e FLK. Para o teste de RCT, RXA apresentou os maiores valores, seguido por RXV, RXU e FLK. Para SA e S, RXV apresentou os maiores valores, seguido por RXA, RXU e FLK. Pode-se concluir que o preaquecimento diminuiu nos resultados de sorção de água e solubilidade; a maior espessura de cerâmica diminuiu apenas a microdureza superficial, e que as propriedades físicas dos materiais são dependentes da composição dos mesmos.

Palavras-chave: Temperatura ambiente. Cimentos de resina. Polimerização. Testes de dureza.

ABSTRACT

The purpose of this "in vitro" study was to evaluate the influence of preheating on the physical properties of a luting agent photoactivated through ceramic discs. The cements: RelyX Arc (RXA, 3M / ESPE), RelyX Ultimate (RXU; 3M / ESPE), RelyX Veneer (RXV; 3M / ESPE), and Filtek Z350 Flow (FLK; 3M / ESPE) were manipulated using different temperatures (23°C or 54°C), inserted in specific silicone matrices (cylindrical: 5x0.5mm or hourglass: thickness 0.5 mm, 8 mm in length, 4mm wide and a 1.5mm constriction, according to the methodology of testing) and photoactived under lithium disilicate ceramic discs (IPS e.max, Ivoclar Vivadent, Barueri, SP, Brazil) color A2, in thicknesses of 0.75 mm or 1.5 mm. Photoactivation was carried out by positioning the end of the curing unit on the ceramic disk. A Bluephase 16i (Vivadent, Bürs, Austria), with an irradiance of 1519 mW / cm², was used for 40 seconds to cure the specimens. One hundred twenty-eight cylindrical samples were prepared (n=8) and the degree of conversion tests (DC) were performed using FT-IR spectroscopy. The samples were taken to a Knoop hardness tester (KHN) for microhardness testing on the top surface. After the initial testing, the specimens were dipped in absolute ethanol solution for 24 h, and then a new KHN reading was performed to obtain the hardness reduction percentage and the crosslink density (CLD) indirect measurement of the material. New samples were prepared with an hourglass shape (n=8) and were used for the ultimate tensile strength (UTS) testing, performed in a universal testing machine. For the water sorption test (WS) and solubility (S) of the luting agents, new cylindrical specimens (n=8) were required which were weighed on an analytical balance until a constant mass was obtained. The data was analyzed using threeway ANOVA and Tukey's test (α =0.05). Regarding the tested ceramic thicknesses, the thinnest ceramic gave higher values of KHN (p=0.027). The lowest temperature (23°C) gave higher S (p=0.0257) and WS (p=0.0229) values. There was also a statistically significant difference for cement factor, where RXA showed the highest values for DC, followed by RXV, RXU and FLK. For the KHN and CLD tests, RXU showed the highest values, followed by RXA, RXV and FLK. For the UTS test, RXA showed the highest values, followed by RXV, RXU and FLK. For WS and S, RXV showed the highest values, followed by RXA, RXU and FLK. It can be concluded that pre-heating decreased the results of water sorption and solubility; the biggest ceramic thickness decreased only superficial microhardness, and the physical properties of the material are dependent on the composition thereof.

Key words: Temperature. Resin cements. Polymerization. Hardness tests.

DEDICATÓRIA	xiii
AGRADECIMENTOS	xv
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 1: Influence of pre-heating on the physical properties of agents photoactivated through different ceramic thicknesses.	luting 4
CONCLUSÃO	22
REFERÊNCIAS	23
APÊNDICE	25
ANEXO	38

Dedicatória

A Deus, por sempre ter demonstrado sua bondade e presença em minha vida. Por ter me carregado no colo em todos os momentos de dificuldade, quando eu achava que não podia mais andar. Agradeço pelo dom da vida, pelos obstáculos superados, objetivos alcançados e pela concretização deste sonho.

Aos meus pais, Hélio e Marlene, exemplos de amor, disciplina, carinho e respeito. Obrigada por todo o amor e conselhos dados nos momentos mais precisos e por nos proporcionarem o bem mais valioso que podiam nos dar, o estudo. Ainda me lembro do senhor pai, que desde a época da escola me ensinava as tarefas que eu tinha dificuldade, seu exemplo foi essencial para que pudesse chegar até aqui.

À minha irmã Érika, pelos conselhos e companheirismo. Apesar da distância sempre nos mantivemos ligadas em pensamento. Obrigada por se fazer presente nas mensagens e conselhos, entendido minha ausência e apoiado minhas escolhas.

A vocês, todo o meu carinho e o meu amor.

"Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota." Madre Teresa de Calcutá

xiii

Agradecimentos Especiais

Ao meu orientador, professor doutor Flávio Henrique Baggio Aguiar, que desde a iniciação científica acreditou que eu podia ir mais além. Obrigada por sempre ter dado apoio quando necessário, por ter acreditado neste trabalho e por me acolher como uma de suas joaninhas. Sua orientação foi imprescindível para a conclusão desta pesquisa. Muito obrigada pela confiança em mim depositada e pelos ensinamentos transmitidos.

Ao meu namorado Frederico, que me incentivou quando não havia mais estímulo, que me abraçou quando precisei e me encorajou tantas vezes. Obrigada por toda a paciência e compreensão nos momentos de choro, estresse e ausência. Sou grata por ter em você um companheiro, um amigo e um amor! Saiba que seu apoio foi essencial do início ao fim nessa fase de mestrado.

#gradecimentos

À direção da Faculdade de Odontologia de Piracicaba da Universidade Estadual de Campinas, na pessoa do Diretor Prof. Dr. Guilherme Elias Pessanha Henriques e do diretor associado Prof. Dr. Francisco Haiter Neto.

À Profa. Dra. Cínthia Pereira Machado Tabchoury, coordenadora dos cursos de Pós-Graduação e à Profa. Dra. Karina Gonzales Silvério Ruiz, coordenador do Programa de Pós-Graduação em Clínica Odontológica.

Aos professores da Área de Dentística, Flávio Henrique Baggio Aguiar, Giselle Maria Marchi Baron, Luis Roberto Marcondes Martins, Marcelo Giannini, Luis Alexandre Maffei Sartini Paulillo, Débora Alves Nunes Leite Lima e José Roberto Lovadino, pela convivência diária e pelo conhecimento transmitido.

Ao professor Anderson, por toda a paciência e atenção. Saiba que tenho imensa gratidão e admiração pelo seu trabalho.

À banca examinadora da qualificação, prof^a Giselle Maria Marchi Baron, prof^o Anderson Catelan e prof^a Ana Rosa Costa Correr, por deixarem seus afazeres para correção do meu trabalho. Obrigada por todas as considerações e correções.

Aos professores da banca de defesa da dissertação, prof^a Débora Alves Nunes Leite Lima, prof^a Fabiana Mantovani Gomes França, prof^o Flávio Henrique Baggio Aguiar e aos suplentes prof^o Anderson Catelan e prof^a Lúcia Trazzi Prieto por aceitarem meu convite. A todos os familiares, que na ausência dos meus pais, não mediram esforços para me ajudar. Divido os méritos desta conquista, porque ela também pertence a vocês.

As companheiras de quarto Juliana e Lenita, pela amizade, carinho e respeito. Por todo o apoio e palavras de conforto nos momentos mais necessários, por me fazerem olhar pra frente sempre e sem desanimar. Por todas as brincadeiras, conselhos e argumentações sobre a vida. A vocês, muito obrigada!

As minhas maridas, Camila, Lilian, Aline e Marina Kaneko, que desde a graduação me acompanham, me apoiam, choram e vibram comigo. São amigas que posso contar a todo momento, mesmo que distantes. Agradeço por toda a amizade e momentos de descontração.

A querida amiga Vanéli, que, mesmo de fora, sempre esteve presente, me apoiando nos bons e nos maus momentos, me animando e incentivando a continuar. "Uma despedida é necessária antes de podermos nos encontrar outra vez. Que nossas despedidas sejam um eterno reencontro." Obrigada, "artes"!

Aos colegas de turma do mestrado, pela amizade conquistada e por todo apoio de vocês nas subidas e descidas sempre presentes na nossa realidade. Que as experiências compartilhadas até aqui nos guiem para alcançarmos a alegria de chegar ao destino projetado.

Jéssica, obrigada por ser sempre solícita em todos os momentos. Por todas as conversas e conselhos. Por ser a representante da turma e das joaninhas para com o professor!

Waldemir, a sabedoria da pesquisa está em você, sou grata por toda a ajuda, amizade, companheirismo e por todos os cafezinhos!

xviii

Mari, obrigada pela amizade e por me fazer dar risada nos momentos desesperadores. Mari, Jéssica e Waldemir, vocês fazem as minhas sessões terapia!

Cristiane, a humildade em pessoa, embora detenha de incontável conhecimento tanto teórico quanto prático, não se sente superior a ninguém, pelo contrário, sempre solícita a sanar nossas dúvidas e nos ajudar. Obrigada por tudo, Cris!

Suelen, a pessoa agitada, aquela que não tem preguiça. Obrigada por toda a ajuda e pela companhia nos dias que a labuta passava da meia noite.

Thayla, obrigada pela amizade, por compartilhar comigo as angústias da defesa e por me transmitir segurança.

Marília, a pessoa que aparecia sempre quando eu chorava, obrigada pelos conselhos.

Bruna, Diogo e Isabel, obrigada por todos os sentimentos compartilhados e todo o apoio.

Às joaninhas, irmãs de orientação, Jéssica, Mari, Maria e agora Renata, obrigada por todo o apoio, pela amizade que compartilhamos e principalmente, pelo respeito mútuo. Agradeço por tê-las como amigas e não como rivais.

À Núbia e Thatiana, por compartilharem minhas angústias dentro e fora da faculdade, obrigada pelos conselhos e ombro amigo.

Aos amigos do doutorado, Núbia, Juliana, Thatiana, Maria, Alan, Daniel, Erick, Henrique e Kamila, pela ótima convivência durante essa jornada.

À turma ingressante no mestrado, obrigada pelas risadas e conversas na dentística.

Ao Engenheiro Mecânico Marcos (Marcão) e à funcionária Selma, pela presença e presteza de vocês nas tarefas do laboratório de materiais dentários, onde realizei parte desta pesquisa.

À secretária Mônica, da área de Dentística, por sempre ter ajudado no que precisei.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão de 4 meses de bolsa e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pela bolsa (2013/11304-0) que possibilitou a realização deste trabalho.

INTRODUÇÃO

As facetas cerâmicas promovem estética superior quando comparadas aos compósitos e podem proporcionar alta resistência e estabilidade de cor aos dentes restaurados, desde que estejam adequadamente unidas à estrutura dental remanescente (Peumans *et al.,* 2000). Assim, o uso de materiais cerâmicos na Odontologia representa uma interessante alternativa de tratamento em casos nos quais o fator estético é preponderante e condicional para o sucesso clínico.

Para promover a união entre a peça protética e a estrutura dental é necessária a utilização de um agente de fixação. Os cimentos resinosos são os materiais de escolha para a cimentação por promoverem união durável entre estrutura dentária e restauração indireta, alcançar dureza adequada logo após ativação, apresentar baixa sorção de água e solubilidade e manter a integridade marginal, com o propósito de atender os requisitos necessários para a longevidade das restaurações (Kumbuloglu *et al.*, 2004, Gerdolle *et al.*, 2008, Knobloch *et al.*, 2000).

Os agentes de fixação podem ser classificados em três categorias de acordo com o método de polimerização: ativados quimicamente (a partir da mistura de um ativador e um iniciador), ativados fisicamente (por uma fonte de luz), ou de dupla ativação (química e física) (el-Mowafy *et al.*, 1999).

Os cimentos resinosos ativados quimicamente são apresentados em duas pastas, uma contendo o iniciador (peróxido de benzoíla) e a outra o ativador (amina terciária) (Anusavice, 2005). A polimerização dos cimentos resinosos ativados quimicamente inicia-se a partir da mistura das duas pastas, o que faz com que haja uma perda de controle do tempo de trabalho, que pode dificultar as etapas clínicas de cimentação.

Em contraposição, os cimentos ativados fisicamente permitem maior controle sobre o tempo de trabalho do material, visto que a reação de polimerização só tem início quando o fotoiniciador é exposto a luz com

comprimento de onda específico. Quando isto acontece, fótons são absorvidos pelo fotoiniciador, que entra no "estado tripleto" ou estado reativo. Caso o fotoiniciador, nesse estado reativo, colida com uma amina, haverá a formação de radicais livres, que tenderão a buscar ligações com as unidades monoméricas, quebrando as ligações duplas de carbono das mesmas (Price *et al.,* 2003). A reação de polimerização constitui-se na quebra das ligações duplas do monômero, seguida pela ligação com outros monômeros, resultando em uma molécula de unidades monoméricas repetidas, ou polímero. Porém, estes materiais possuem limitada profundidade de polimerização, pois a luz é absorvida e dispersada a medida que passa pelas estruturas dentais ou pela restauração indireta, podendo causar uma polimerização incompleta (Haddad *et al.,* 2011).

Os cimentos resinosos de dupla ativação buscam unir em um mesmo produto, propriedades desejáveis provenientes dos tipos de polimerização química e física. Consistem em duas pastas, uma contendo o iniciador e outra o ativador; além disso, moléculas fotossensíveis estão presentes em uma ou em ambas as pastas (Pegoraro *et al.,* 2007). Após a mistura do material, inicia-se a ativação química por meio da interação da amina com o peróxido de benzoíla; e com a fotoativação, dá-se início a ativação física, por meio da interação da amina com a canforoquinona (Braga *et al.,* 2002).

Sendo assim, os materiais de dupla ativação foram desenvolvidos para compensar a falta de polimerização na ausência de luz, ou com luz atenuada possibilitando, assim, a indicação desses materiais em diferentes situações clínicas, como na fixação de pinos de fibra e de restaurações indiretas (Di Francescantonio *et al.*, 2013).

Porém, os cimentos resinosos duais e químicos podem alterar a cor original devido à oxidação da amina terciária, o que pode levar ao comprometimento estético, especialmente nos casos de facetas laminadas cerâmicas. Para contornar esse problema tem-se sugerido a cimentação dessas

facetas com resina composta de baixa viscosidade ("flow") ou cimentos resinosos fotoativados (Magne *et al.,* 2003; Archegas *et al.,* 2011).

Quando um material é ativado através de blocos cerâmicos, a irradiância de luz emitida pelo aparelho fotoativador diminui com o aumento da espessura do material cerâmico (Kilinc *et al.*, 2011; Jung *et al.*, 2006). Assim, a irradiação efetiva que atinge o cimento resinoso sob o material cerâmico é reduzida a graus diferentes, dependendo da irradiação de luz, da unidade de emissão e da espessura e opacidade da cerâmica (Flury *et al.*, 2013).

Com o objetivo de contornar essa atenuação de intensidade de luz e consequente diminuição de conversão dos monômeros, pesquisas sugerem que seja realizado o preaquecimento dos agentes de cimentação. O aumento na temperatura previamente`a polimerização pode promover maior movimentação de radicais livres e elevar as taxas de conversão (Cook, 1992; Lovell *et al.*, 2001; Oliveira *et al.*, 2012).

Sendo assim, o aumento da temperatura de agentes de fixação resinosos previamente`a cimentação de peças protéticas pode ser uma opção considerável para promover melhor polimerização destes materiais. Entretanto, pesquisas têm sido realizadas apenas com materiais de dupla ativação (Oliveira *et al.*, 2012; França *et al.*, 2011, Cantoro *et al.*, 2008). Assim, torna-se interessante avaliar também o comportamento de materiais fotoativados, quando aquecidos e ativados através de blocos cerâmicos.

Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar, "in vitro", as propriedades físicas de diferentes agentes cimentantes quando estes materiais foram ou não preaquecidos e fotoativados indiretamente, variando a espessura da cerâmica.

Influence of pre-heating on the physical properties of luting agents photoactivated through different ceramic thicknesses

Objective: Evaluate the influence of different ceramic thicknesses and preheating in physical properties of the luting agents. **Methods:** two dual cements (RelyX Arc - RXA: RelyX Ultimate - RXU) and two photoactivated cements (RelyX Veneer – RXV; Filtek Z350 Flow - FLK) were handled at different temperatures (23°C or 54°C), inserted into a matrix and photoactivated under ceramic disks (0.75mm or 1.5mm thick). The following tests were performed (n=8): degree of conversion (DC), Knoop Hardness (KHN), crosslink density (CLD), water sorption (WS), solubility (S) and ultimate tensile strength (UTS). Data were analyzed using three-way ANOVA and Tukey's test (α =0.05). **Results:** Regarding the tested ceramic thicknesses, the thinnest ceramic provided higher values of KHN (p=0.027). The lowest temperature (23°C) provided higher S (p=0.0257) and WS (p=0.0229) values. There was also a statistical difference for material factor, RXA showed higher DC and UTS, followed by luting agents RXV, RXU and FLK. For KHN and CLD tests, RXU showed the highest values, followed by RXA, RXV and FLK. For WS and S, RXV showed the highest values, followed by RXA, RXU and FLK. Conclusion: Pre-heating interfered on WS and S, the ceramic thickness interfered only on KHN, and the dual cements showed better performance in almost physical properties tested.

Clinical Significance: Composition and activation form of luting agents is an important factor for determining their physical properties. Conversely, preheating of a luting agent and ceramic thickness have little influence on the physical properties of luting agents.

Key-words: temperature, resin cement, hardness tests, degree of conversion.

1 Introduction

In recent years, ceramic restorations have been frequently used due to their excellent esthetics, biocompatibility and long-term stability.¹ However, the luting agent may not polymerize properly due to attenuation of the optical power of light, caused by the interposition of ceramic between the photo-curing unit and the resinous material.²

The difficulty of achieving effective activation through indirect restorations is a major discussion that revolves around the use of light-cured luting agents. Since these materials are only physically activated, there is a decrease in monomer conversion efficiency in situations of lowered irradiance reaching the resinous material.³ Factors such as ceramic opacity, color and thickness may negatively interfere with light transmission through indirect restorative materials.²

The chemical activation present in dual cements could compensate for the attenuation of light passing through a ceramic material, improving monomer conversion rates and material properties.⁴ However, these dual agents contain a greater amount of amines. When these components oxidize, there is a significant color change of the luting agent, resulting in compromised esthetics of the restorative procedure.⁵

Thus, the use of light-curing luting agents should be considered in cases where esthetics is paramount, as long as they are restricted to adhesive procedures of thinner restorations, such as laminated ceramics and veneers.^{6,7}

Previous studies have suggested that increased temperatures of resinous materials, ranging of 50°C to 60°C, could result in improved conversion rates, regardless of the polymerization conditions.⁸⁻¹⁰ However, most studies were directed at dual luting agents, so it is of great importance to study the behavior of the physically activated materials with regards to temperature change.

Therefore, the aim of this "in vitro" study was to evaluate the influence of pre-heating and ceramic thickness on the degree of conversion (DC), microhardness (KHN), crosslink density (CLD), ultimate tensile strength (UTS), water sorption (WS), and solubility (S) of different resinous materials. The

hypotheses tested were: (1) pre-heating of luting agents would improve their physical properties, (2) the ceramic thickness would interfere on the physical properties of the luting agents and (3) the monomeric composition would influence physical properties of the tested materials.

2 Materials and methods

2.1 Preparation of samples

The materials used in this study were RelyX Arc (RXA), RelyX Ultimate

(RXU), RelyX Veneer (RXV) and Filtek Z350 Flow (FLK). Details of the materials

.

are presented in Table 1.

Table 1.	Comp	osition	of	luting	agents.
----------	------	---------	----	--------	---------

MATERIAL (MANUFACTURER)	COMPOSITION
RelyX ARC (3M ESPE, St. Paul, MN, USA) Batch: N549059 Color: A1 Dual polymerization	<u>Paste A</u> : Silane Treated Ceramic, Triethylene Glycol Dimethacrylate (TEGDMA), Bisphenol A Diglycidyl Ether Methacrylate (BISGMA), Silane Treated Silica, Functionalized Dimethacrylate Polymer, Triphenylantimony. <u>Paste B</u> : Silane Treated Ceramic, Triethylene Glycol Dimethacrylate (TEGDMA), Bisphenol A Diglycidyl Ether Methacrylate (BISGMA), Silane Treated Silica, Functionalized Dimethacrylate Polymer, 2- Benzotriazolyl-4-Methylphenol, Benzoyl Peroxide.
RelyX Ultimate (3M ESPE, Neuss, Germany) Batch: 515836 Color: A1 Dual polymerization	<u>Base Paste</u> : Silane Treated Glass Powder, 2-Propenoic Acid, 2-Methyl-, 1,1'-[1- (Hydroxymethyl)-1,2-Ethanediyl] Ester, Reaction Products With 2-Hydroxy-1,3-Propanediyl Dimethacrylate and Phosphorus Oxide, Triethylene Glycol Dimethacrylate (TEGDMA), Silane Treated Silica, Oxide Glass Chemicals, Sodium Persulfate, Tert-Butyl Peroxy-3,5,5-Trimethylhexanoate, Copper (II) Acetate Monohydrate. <u>Catalyst Paste</u> : Silane Treated Glass Powder, Substituted Dimethacrylate, 1,12-Dodecane Dimethycrylate, Silane Treated Silica, 1-Benzyl-5-Phenyl-Barbic-Acid, Calcium Salt, Sodium P- Toluenesulfinate, 2-Propenoic Acid, 2-Methyl-, [(3-Methoxypropyl) Imino]di-2,1-Ethanediyl Ester, Calcium Hydroxide, Titanium Dioxide.
RelyX Veneer (3M ESPE, St. Paul, MN, USA) Batch: N530303 Color: A1 Physical polymerization	Silane Treated Ceramic, Triethylene Glycol Dimethacrylate (TEGDMA), Bisphenol A Diglycidyl Ether Methacrylate (BISGMA), Silane Treated Silica, Functionalized Dimethacrylate Polymer, Ethyl 4- Dimethyl Aminobenzoate (EDMAB), Benzotriazol, Diphenyliodonium Hexafluorophosphate, Triphenylantimony.
Filtek Z350 Flow (3M ESPE, St. Paul, MN, USA) Batch: N531664 Color: A1 Physical polymerization	Silane Treated Ceramic, Bisphenol A Diglycidyl Ether Methacrylate (BISGMA), Triethylene Glycol Dimethacrylate (TEGDMA), Silane Treated Silica, Silane Treated Zirconium Oxide, Bisphenol A Polyethilene Glycol Diether Dimethacrylate (BISEMA6), Functionalized Dimethacrylate Polymer.

The RXA and RXU resin cements had their base pastes and catalysts equally distributed on hand mixing paper placed on a glass plate. The materials, glass plate, and spatula were then heated to 54°C in a digital bacteriological incubator (Model 502, Fanem, Guarulhos, SP, Brazil) or kept at room temperature (23°C), according to the study groups. The temperature stabilization time was 1h for the preheated groups and the groups kept at room temperature. After this period, RXA and RXU were hand mixed for 15s and then immediately placed into a cylindrical silicone mold (5x0.5mm) or an hourglass shaped matrix (0.5 mm in thickness, 8 mm long, 4 mm wide and 1.5mm constriction), according to the methodology used. For the RXV and FLK materials, which do not require hand mixing, a portion of material was placed on hand mixing paper and glass plate at 54°C or 23°C for 15s prior to insertion into the silicone mold. The temperature of the luting agents was controlled using an infrared digital thermometer (Scan Temp ST-600, Incoterms, Porto Alegre, RS, Brazil).

Following material placement into the silicone matrix, a polyester strip and a lithium disilicate ceramic disk (IPS e.max, Ivoclar Vivadent, Amherst, NY, USA), A2 color and a thickness of 0.75mm or 1.5mm, were placed on top. The polymerization was carried out for 40s by positioning the tip of an LED curing unit (LED Bluephase 16i; Vivadent, Bürs, Austria) on the ceramic disc. The irradiance (1519 mW/cm²) of the device was measured using a power meter (Ophir Optronics, Har-Hotzvim, Jerusalem, Israel), divided by the tip-area calculated using a digital caliper (Mitutoyo South American, Suzano, SP, Brazil). The interposition of a ceramic disc with a thickness of 0.75 mm attenuated light irradiance to 756mW/cm², whereas the thickness of 1.5mm to 636mW/cm².

The samples were stored in specific plastic wells and maintained at 37°C for 24h in a dark container to prevent the passage of light.

2.2 Degree of conversion

The cylindrical samples used for DC (n=8) were polished with P2500 and P4000 abrasive paper (Buehler Inc., Lake Bluff, II, USA) for 40s for each

sandpaper and then brought to the Fourier transformed infrared spectrometer (FT-IR) (Spectrum Optics 100, Perkin Elmer, MA, USA) to obtain the absorbance spectrum using an attenuated total reflectance device (ATR).

The materials were placed on the horizontal face of the ATR and absorption spectra of polymerized and unpolymerized material were obtained in the region between 1800 and 1400 cm⁻¹ with 16 scans and 4 cm⁻¹ of resolution. The DC was calculated by the ratio (R) between the peak height of the aliphatic C=C (1638 cm⁻¹) and aromatic groups (1608 cm⁻¹) of polymerized and unpolymerized material, according to the formula:

DC (%)= [1- (R polymer / R monomer)] x 100.

2.3 Knoop microhardness

After obtaining DC, the samples (n=8) were taken to a microhardness tester (Model S-HMV, Shimatzu, Kyoto, Japan) using a diamond pyramid indenter to KHN readings on the top surface. The load used was 25g for 10s. Five indentations were performed, one in the center and the others at a distance of 100 μ m from the central indentation. The average of the five indentations was calculated for each sample.

2.4 Cross-link density

The crosslinking was indirectly evaluated by the percentage of reduction on microhardness (% MHred) following storage in absolute ethanol. After the initial KHN (MHi) reading, all specimens were immersed in 100% ethanol for 24h. After this period, the samples were removed from the solution, dried, and stored at 37° C for 24h. Then, a second microhardness (MHf) reading was performed. The CLD was calculated using the following formula:

%MHred =100 – [(MHf X 100) / MHi].

2.5 Ultimate tensile strength

Samples were manufactured in an hourglass shape (n=8) and were fixed on a Geraldeli device using cyanoacrylate gel (Super Bonder gel, Loctite) so that they could be tensioned in the universal testing machine, EZ Test (Shimadzu, Kyoto, Japan) at a constant speed of 1 mm/min until rupture. Before testing, the cross sectional area of the fracture place was measured using a digital caliper (Mitutoyo South American, Suzano, SP, Brazil). The UTS results were calculated by dividing the fracture load value (N) by the surface area (mm²) and were expressed in MPa.

2.6 Water sorption and solubility

Water sorption and solubility were carried out in accordance with ISO 4049 (2009), except for sample dimensions, photoactivation protocol, and number of samples. New cylindrical samples were fabricated (n=8) and submitted to initial desiccation in silica gel to remove the remaining water. The specimens were weighed daily in a high-precision analytical balance (Shimadzu AUW220D, Kyoto, Japan) to obtain a constant mass (m1), indicated by a variation in weight lower than \pm 0.01 mg for three successive weightings. The initial diameter and thickness were measured at four equidistant points using a digital caliper. These measurements were used to calculate the sample volume in mm³. After that, samples were immersed in 1.5 mL of distilled water and stored at 37° C, where they remained for seven days. After this period, samples were washed and dried with paper towels, and they were weighed using an analytical balance to obtain the mass (m2). The samples were again placed in a desiccator with silica gel at 37° C until a constant mass (m3) was achieved. The WS and S values were calculated in $\mu g/mm^3$ using the following formula: WS = (m2-m3)/v and S = (m1-m3)/v.

2.7 Statistical Analysis

The experimental design of this study consisted of 3 factors: material (4 levels: RelyX Arc, RelyX Ultimate, RelyX Veneer and Filtek Z350 Flow), ceramic

thickness (two levels: 0.75 mm and 1.5 mm), and temperature (two levels: 23° C and 54° C). The response variables: DC, KHN, CLD, UTS, WS, and S were analyzed by three-way analysis of variance (ANOVA) and Tukey's test (α =0.05).

3 Results

3.1 Degree of conversion

The DC results are shown in Table 2. The temperature (p>0.05) and ceramic thickness (p=0.239) did not influence the DC values for all materials. Regarding materials, there was a statistical difference (p<0.001); RXA showed higher DC, followed by RXV, RXU and FLK. RXU and FLK showed no significant differences between them (p>0.05).

Table 2. Degree of conversion (standard deviation) according to material, temperature and ceramic thickness.

_	RelyX Arc		RelyX U	RelyX Ultimate		RelyX Veneer		Filtek Flow	
	54°C	23°C	54°C	23°C	54°C	23°C	54°C	23°C	
0.75	82.95	83.92	67.45	65.81	76.92	74.56	63.21	65.59	
mm	(4.83)	(4.33)	(4.62)	(5.29)	(5.92)	(4.03)	(5.15)	(3.41)	
	82.50	85.61	63.99	63.92	75.67	74.13	61.63	64.36	
1.5 mm	(6.34)	(5.49)	(6.39)	(4.92)	(5.09)	(6.03)	(4.30)	(4.98)	
	А		C		ſ	B		2	

Different letters distinguish luting agents (p<0.001). There was no statistical difference in the thickness factors (p=0.239) and temperature (p>0.050).

3.2 Knoop microhardness

The KHN results are shown in Table 3. The temperature did not influence the KHN values for all materials tested (p=0.099). Regarding ceramic thickness, a statistical difference (p=0.027) was found, whereas the thinnest ceramic (0.75 mm) showed higher microhardness values when compared to the 1.5mm thickness. Regarding material, there was a statistical difference (p<0.001), where RXU showed the highest KHN values, followed by RXA, RXV and FLK. RXV and FLK showed no statistically significant differences between them (p>0.05).

_	RelyX Arc		RelyX Ultimate		RelyX \	RelyX Veneer		Filtek Flow	
	54°C	23°C	54°C	23°C	54°C	23°C	54°C	23°C	
	73.94	75.51	81.17	78.79	68.28	69.24	67.72	67.4	
0.75 mm	(4.88)	(4.84)	(4.17)	(4.77)	(4.45)	(3.68)	(2.99)	(2.43)	а
	72.84	74.22	77.96	80.14	62.89	67.13	65.40	67.86	
1.5 mm	(4.65)	(3.51)	(6.89)	(3.42)	(6.46)	(2.75)	(2.46)	(3.24)	b
	F	3		4	(2	(2	

Table 3. Microhardness (standard deviation) according to material, temperature and ceramic thickness.

Different letters (uppercase and lowercase horizontally vertically) distinguish the cement factor (p<0.001), from the thickness factor (p=0.027). There was no statistical difference for the temperature factor (p=0.099).

3.3 Crosslink density

The CLD results were presented by the material hardness reduction percentage and are shown in Table 4. The temperature (p>0.05) and ceramic thickness (p=0.1127) factors did not affect the values of CLD for all materials. Regarding material, there was a statistical difference (p<0.001), where RXV showed the highest hardness loss values. FLK obtained similar values to RXV and RXA. RXU showed the lowest hardness loss after immersion in alcohol. RXA was statistically similar to RXU and FLK.

Table 4. Microhardness loss percentage (standard deviation) according to material, temperature and ceramic thickness.

	RelyX Arc		RelyX Ultimate		RelyX Veneer		Filtek Flow	
	54°C	23°C	54°C	23°C	54°C	23°C	54°C	23°C
0.75 mm	17.78(7.76)	21.13(7.16)	18.28(7.93)	13.74(6.89)	33.44(8.65)	27.09(8.75)	25.30(12.62)	20.09(10.72)
1.5 mm	15.69(7.54)	19.44(8.18)	15.10(5.77)	14.42(5.90)	20.55(11.15)	23.97(8.67)	20.48(6.16)	20.51(9.44)
	В	C	(2	Δ	١	А	В

Different letters distinguish among themselves for the cement factor (p<0.001). There was no statistical difference in the thickness factors (p=0.1127) and temperature (p>0.050).

3.4 Ultimate tensile strength

The UTS results are shown in Table 5. The temperature (p=0.088) and ceramic thickness (p>0.05) showed no statistical difference for UTS. Regarding material, RXA showed the highest values (p<0.001), followed by RXU and FLK.

RXV was statistically similar to the other materials tested. RXU and FLK showed no significant differences between them (p>0.05).

	RelyX Arc		RelyX Ultimate		RelyX Veneer		Filtek Flow	
	54°C	23°C	54°C	23°C	54°C	23°C	54°C	23°C
	81.52	94.25	65.21	78.25	79.66	79.23	70.05	79.41
0.75 mm	(16.60)	(21.42)	(8.96)	(10.40)	(21.97)	(12.89)	(12.82)	(13.47)
	100.55	85.27	67.50	76.21	77.86	88.27	66.81	68.39
1.5 mm	(26.90)	(27.19)	(11.29)	(12.16)	(14.42)	(15.28)	(14.76)	(7.08)
	A B		3	Δ	B	F	3	

Table 5. Ultimate tensile strength (standard deviation) according to material, temperature and ceramic thickness.

Different letters distinguish the luting agents (p<0.001). There was no statistical difference in the thickness factors (p>0.050) and temperature (p=0.088).

3.5 Water sorption

The WS results are shown in Table 6. The ceramic thickness did not affect WS values (p=0.212). Regarding temperatures, a statistical difference was found (p=0.0229), where the lowest temperature (23° C) yielded higher water sorption when compared to 54° C. Regarding material, there was a significant difference (p<0.001), where RXV showed the highest WS values, followed by RXA, RXU and FLK. RXU was statistically similar to RXA and FLK.

Table 6. Water Sorption (standard deviation) according to material, temperature and ceramic thickness.

	RelyX Arc		RelyX Ultimate		RelyX Veneer		Filtek Flow	
	54°C	*23°C	54°C	*23°C	54°C	*23°C	54°C	*23°C
0.75 mm	19.25(0.87)	19.32(0.36)	18.52(0.58)	18.82(0.32)	20.10(0.58)	21.03(0.45)	18.45(0.43)	17.99(0.68)
1.5 mm	18.75(0.43)	18.82(0.39)	18.77(0.57)	18.78(0.40)	19.74(0.75)	20.93(0.93)	18.30(0.58)	18.25(0.86)
	r)	D	c		`	(_

Different letters differ among themselves for the cement factor (p<0.001). *Differs the temperature factor (p=0.0229). There was no statistical difference in the thickness factor (p=0.212).

3.6 Solubility

The S results are shown in Table 7. The ceramic thickness did not affect S values (p=0.3019). Regarding temperatures, a statistical difference was found

(p=0.0257), where the lowest temperature (23° C) yielded higher solubility when compared to 54° C. There was also a significant difference (p<0.001) when materials were compared. RXV showed the highest S values, followed by RXA, RXU and FLK. RXU and FLK showed no significant differences between them (p>0.05).

Table 7. Solubility (standard deviation) according to material, temperature and ceramic thickness.

	RelyX Arc		RelyX Ultimate		RelyX Veneer		Filtek Flow	
	54°C	*23°C	54°C	*23°C	54°C	*23°C	54°C	*23°C
0,75 mm	19.03(0.84)	19.08(0.38)	18.10(0.56)	18.37(0.54)	19.85(0.63)	20.72(0.45)	18.16(0.52)	17.90(0.65)
1,5 mm	18.51(0.42)	18.60(0.38)	18.19(0.33)	18.38(0.41)	19.48(0.78)	20.64(0.94)	18.12(0.56)	18.06(0.85)
	F	3	(-	l	7	(-

Different letters differ among themselves for the cement factor (p<0.001). * Differs from the temperature factor (p=0.0257). There was no statistical difference for the ceramic thickness factor (p=0.3019).

4 Discussion

Some studies have recommended the pre-heating of resin-based materials prior to their application.⁹⁻¹⁵ The energy generated by the material pre-heating increases the collision rate between non-reactive groups and free radicals, which would result in a more complete polymerization reaction.^{9,10,12}

However, in this study there was no significant difference when the materials were pre-heated for the DC, KHN, CLD, and UTS tests. These results corroborate previous studies,^{14,15} which found no difference for heating in relation to monomer conversion, probably due to the rapid drop in temperature during material handling and hand mixing. According to Daronch et al.¹³, when a compound is heated to 60° C and removed from the heat source, its temperature drops 50% after 2 min and 90% after 5 min. In this study, after 15s of hand mixing the materials, the temperature was measured and found to fall to 29.76°C for RXA, 28.9°C for RXU, 29.25°C for RXV and 29°C for FLK in the pre-heated groups.

Moreover, very small amounts of the material were used for sample preparation, which may have contributed to a rapid return to room temperature.^{16,17}

When considering the WS and S (Tables 6 and 7) means, there were significant differences when comparing the temperatures of 23°C and 54°C. In general, water sorption correlates itself by the interaction with groups susceptible to hydrolytic degradation, such as ester (OC=O), ether (-O-), and hydroxyl (-OH) present in monomers; by the characteristic three-dimensional polymer network formed or by penetrating through the interfaces present between filler particles and matrix.^{18,19} Probably this slight increase in temperature led to a small increase in crosslink density of formed polymer sufficient to increase its hydrophobic character; however, without significant improvements in the other properties tested. Thus, the first hypothesis was partially accepted.

FLK showed lower WS, but was similar to RXU. According to the manufacturer's specifications, FLK contains the BisEMA monomer which is less hydrophilic than BisGMA (due to the absence of hydroxyl groups) and establishes weaker hydrogen connections when it interacts with water molecules 20 . In contrast, RXU according to manufacturer's specifications, contains 1,12-Dodecanediol Dimethacrylate (D₃MA), monomer diluent of hydrophobic characteristic that can be corroborated for the smaller amounts of water sorption seen for this material.²⁰

For RXU and RXA, the WS values could be related to CLD (Table 4), since the groups with the highest crosslink concentration, with a denser threedimensional network, also had lower WS.²¹ In contrast, RXV showed lower crosslink density and higher water sorption. Furthermore, a relationship between WS and S values was observed. Greater amounts of water absorbed caused greater amounts of components to leach from the resin cement.²²

Concerning ceramic thickness, there are reports in the literature that propose the use of indirect restorations that are less than 2mm thick does not compromise the DC of dual-curing resin cements.²³⁻²⁴ For the materials with physical polymerization, lower DC values would be expected based on the

dimensions of the ceramic used. However, the lowest thickness used for testing such materials, coupled with high irradiance of light emitted by curing device, would probably resemble the DC of the tested materials in the current study.²⁵

However, according to results of this study, only KHN (Table 3) showed a statistical difference when thicknesses were compared. The photoactivation beneath a ceramic disc that is 0.75 mm thick resulted in higher KHN values when compared to a disc that was 1.5mm thick. This may be related to the crosslink density; although no difference was found concerning DC (Table 2), the monomer composition and characteristics of the formed polymer network may have determined the KHN properties of the material.^{26,27} The reaction rate also affects the characteristics of the polymeric network, since quick photoactivation promotes various growth centers, providing more covalent bonds between different chains. A low polymerization rate for a chemical activation results in less growth centers, forming a more linear polymer structure and a decreased KHN. Thus, polymers with similar DC may have different crosslink densities and therefore different KHN.²⁸ Thus, the second hypothesis was also partially accepted.

Regarding the materials tested in the current study, RXU had lower DC, but higher KHN and CLD values. Thus, one can assume that this material exhibited rapid polymerization because of greater quantities of free radicals and growth centers, resulting in a polymer with greater CLD and greater KHN.^{28,29} On the other hand, the rapid formation of a crosslinked polymer network may limit the mobility of free radicals and cause a significant concentration of remaining carbon double bonds.²⁶ Thus, there is the formation of heterogeneity sites from the start of polymerization, resulting in high density polymer zones among unreacted monomers and oligomers (microgels). The resulting polymer has a morphology containing microgels entrapped in polymeric pellets that are connected to other clusters ²⁸, which might have contributed to a lower DC for RXU.

When considering UTS, RXU had lower values when compared to RXA and similar values when compared to RXV and FLK, which can be explained by the lower conversion obtained by this material. The sites of the material formed by

monomers and oligomers (microgels) are weak points in the structure of the material, which may have started rupturing during traction force, leading to lower UTS values (Table 5).

Higher DC, CLD and UTS values were observed for RXA, while KHN showed intermediate results. Regarding DC, RXA has equal proportions of BisGMA and TEGDMA monomers, improving the monomer conversion. This is due to increased mobility of the chain, offsetting the BisGMA rigidity with the TEGDMA flexibility ³⁰, and decreasing the amount of remaining double bonds, indicated by a higher DC ³¹. For UTS, the proportion of BisGMA monomer may had an influence on the better results of this material, since BisGMA has high viscosity and molecular weight, beyond the bulky aromatic groups in the central region of the molecule, making a more rigid structure.^{32,33} On the other hand, the KHN of this material was lower when compared to the other dual curing agent (RXU), which may be related to structural heterogeneity of the polymer network formed by RXA during polymerization.²⁹

With regards to the light cured materials, RXV and FLK had lower KHN, due to light attenuation by the interposition of a ceramic disc, consequently affecting their physical polymerization. FLK also had worse values for DC, UTS, and CLD. RXV had a superior DC than FLK, due to the fact this material has an of camphorquinone+EDMAB+DFI activation system (diphenyliodonium hexafluorophosphate salt), which may have provided this material with a better conversion rate. A possible explanation for the improvement in DC for RXV by this activation system is that camphorquinone transforms itself in its exciplex state, formed with the onium salt, and it receives an electron. Thus, the salt decomposes itself into phenyliodine and a free phenyl radical. The phenyl radical has the potential to initiate the polymerization reaction of methacrylate monomers. Furthermore, methacrylates radicals that are generated at that onset of polymerization can cleave the carbon-iodine bond of the second product of salt decomposition, phenyliodine or even salt. Thus, more radicals are generated, promoting polymerization reaction.³⁴ Hence, incorporation of the onium salt in the

photoinitiator system may have yielded higher DC values and intermediate UTS values for RXV when compared to the other physical activation system (FLK) without the DFI. Considering that monomer composition interfered with the physical properties of the tested materials, the third hypothesis was accepted.

With respect to the physical properties tested, the dual curing resin cements generally obtained better results. However, due to their color change established in the literature, it would be interesting to be able to choose cements with physical light curing when cementing ceramic veneers.

5 Conclusion

Within the conditions of this study and according to results, it can be concluded that pre-heating of luting agent at 54° C decreased the WS and S properties of the materials, the ceramic thickness significantly affected only the superficial microhardness results and the physical properties of the materials were dependent on their composition.

Acknowledgment

The authors would like to thank São Paulo State Research Foundation (FAPESP: 2013/11304-0) for financial supports.

References

1 Lührs AK, De Munck J, Geurtsen W, Van Meerbeek B. Composite cements benefit from light-curing. *Dental Materials*. 2014; **30**(3): 292-301.

2 Rathke A, Hokenmaier G, Muche R, Haller B. Effectiveness of the bond established between ceramic inlays and dentin using different luting protocols. *The Journal of Adhesive Dentistry*. 2012; **14**(2): 147–54.

3 Kilinc E, Antonson SA, Hardigan PC, Kesercioglu A. The effect of ceramic restoration shade and thickness on the polymerization of light- and dualcure resin cements. *Operative Dentistry*. 2011; **36**: 661–9.

4 Hofmann N, Papsthart G, Hugo B, Klaiber B. Comparison of photoactivation versus chemical or dual-curing of resin-based luting cements regarding flexural strength, modulus and surface hardness. *Journal of Oral Rehabilitation*. 2001; **28**(11): 1022-8.

5 Archegas LR, Freire A, Vieira S, Caldas DB, Souza EM. Colour stability and opacity of resin cements and flowable composites for ceramic veneer luting after accelerated ageing. *Journal of Dentistry*. 2011; **39**(11): 804-10.

6 Breeding LC, Dixon DL, Caughman WF. The curing potential of lightactivated composite resin luting agents. *The Journal of Prosthetic Dentistry*. 1991; **65**(4): 512–8.

7 Caughman WF, Chan DC, Rueggeberg FA. Curing potential of dualpolymerizable resin cements in simulated clinical situations. *The Journal of Prosthetic Dentistry*. 2001; **86**(1): 101–6.

8 França FA, Oliveira Md, Rodrigues JA, Arrais CA. Pre-heated dualcured resin cements: analysis of the degree of conversion and ultimate tensile strength. *Brazilian Oral Research*. 2011; **25**(2): 174-9.

9 Daronch M, Rueggeberg FA, De Goes MF. Monomer conversion of pre-heated composite. *Journal of Dental Research*. 2005; **84**(7): 663-7.

10 Mundim FM, Garcia Lda F, Cruvinel DR, Lima FA, Bachmann L, Pires-de-Souza Fde C. Color stability, opacity and degree of conversion of preheated composites. *Journal of Dentistry*. 2011; **39**(1): e25-29.

11 Friedman J. Thermally assisted flow and polymerization of composite resins. *Contemporary* Esthetics and Restorative *Practice*. 2003; **7**: 46.

12 Daronch M, Rueggeberg FA, De Goes MF, Giudici R. Polymerization kinetics of pre-heated composite. *Journal of Dental Research*. 2006; **85**(1): 38–43.

13 Daronch M, Rueggeberg FA, Moss L, De Goes MF. Clinically relevant issues related to preheating composites. *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry*. 2006; **18**(6): 340–50.

14 Fróes-Salgado NR, Silva LM, Kawano Y, Francci C, Reis A, Loguercio AD. Composite pre-heating: Effects on marginal adaptation, degree of conversion and mechanical properties. *Dental Materials*. 2010; **26**: 908–14.

15 Holanda DB, França FM, do Amaral FL, Flório FM, Basting RT. Influence of preheating the bonding agente of a conventional three-step adhesive system and the light activatedresin cement on dentin bond strength. *Journal of Conservative Dentistry*. 2013; **16**(6): 536-9.

16 Rueggeberg FA, Daronch M, Browning WD, De Goes MF. In vivo temperature measurement: Tooth preparation and restoration with preheated resin composite. *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry*. 2010; **22**(5): 314–22.

17 Choudhary N, Kamat S, Mangala T, Thomas M. Effect of pre-heating composite resin on gap formation at three different temperatures. *Journal of Conservative Dentistry*. 2011; **14**(2): 191–5.

18 Pfeifer CS, Shelton ZR, Braga RR, Windmoller D, Machado JC, Stansbury JW. Characterization of dimethacrylate polymeric networks: A study of the crosslinked structure formed by monomers used in dental composites. *European Polymer Journal*. 2011; **47**(2):162-170.

19 de Godoy Fróes-Salgado NR, Gajewski V, Ornaghi BP, Pfeifer CS, Meier MM, Xavier TA, Braga RR. Influence of the base and diluent monomer on network characteristics and mechanical properties of neat resin and composite materials. *Odontology*. 2014; **12**.

20 Sideridou ID, Karabela MM, Vouvoudi ECh. Volumetric dimensional changes of dental light-cured dimethacrylate resins after sorption of water or ethanol. *Dental Materials*. 2008;**24**(8):1131–6.

21 Ferracane JL. Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks. *Dental Materials*. 2006;**22**(3):211-22.

22 Cekic-Nagas I, Ergun G. Effect of different light curing methods on mechanical and physical properties of resin-cements polymerized through ceramic discs. *Journal of Applied Oral Science*. 2011; **19**(4):403-12.

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

24 Kim MJ, Kim KH, Kim YK, Kwon TY. Degree of conversion of two dual-cured resin cements light-irradiated through zirconia ceramic disks. *The Journal of Advanced Prosthodontics.* 2013; **5**(4):464-70.

25 Aguiar FH, Andrade KR, Leite Lima DA, Ambrosano GM, Lovadino JR. Influence of light curing and sample thickness on microhardness of a composite resin. *Clinical, Cosmet and Investigational Dentistry*. 2009; **6**(1): 21-5.

26 Ferracane JL. Correlation between hardness and degree of conversion during the setting reactions of unfilled dental restorative resins. *Dental Materials*. 1985; **1**(1): 11-4.

27 Asmussen E, Peutzfeldt A. Investigations on polymer structure of dental resinous materials. *Transactions of the Academy of Dental Materials*. 2004; **18**: 81-104.

28 Soh MS, Yap AU. Influence of curing modes on crosslink density in polymer structures. *Journal of Dentistry*. 2004; **32**(4): 321-6.

29 Dewaele M, Asmussen E, Peutzfeldt A, Munksgaard EC, Benetti AR, Finné G, Leloup G, Devaux J. Influence of curing protocol on selected properties of light-curing polymers: degree of conversion, volume contraction, elastic modulus, and glass transition temperature. *Dental Materials*. 2009; **25**(12): 1576-84.

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

31 Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of selected components on crosslink density in polymer structures. *European Journal of Oral Sciences*. 2001; **109**(4): 282-5.

32 Peutzfeldt A. Resin composites in dentistry: the monomer systems. *European Journal of Oral Sciences*. 1997; **105**(2): 97-116.

33 Gonçalves F, Azevedo CL, Ferracane JL, Braga RR. BisGMA/TEGDMA ratio and filler contente effects on shrinkage stress. *Dental Materials*. 2011; **27**(6): 520-26.

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

De acordo com os resultados obtidos foi possível concluir que:

O preaquecimento de agentes de cimentação a 54°C diminuiu a sorção de água e solubilidade dos materiais testados.

O aumento na espessura da cerâmica alterou significativamente apenas os resultados de microdureza.

As propriedades físicas dos agentes de fixação foram dependentes da composição dos mesmos.

REFERÊNCIAS *

Anusavice, k.J. & Phillips. Materiais Dentários, 11^a Ed. Elsevier LTDA; 2005.

Braga RR, Cesar PF, Gonzaga CC. Mechanical properties of resin cements with different activation modes. J Oral Rehabil. 2002; 29(3): 257-62.

Cantoro A, Goracci C, Papacchini F, Mazzitelli C, Fadda GM, Ferrari M. Effect of pre-cure temperature on the bonding potential of self-etch and selfadhesive resin cements. Dent Mater. 2008; 24(5): 577-83.

Cook WD. Thermal aspects of the kinetics of dimethacrylate photopolymerization. Polymer. 1992; 33(10): 2152-61.

Di Francescantonio M, Aguiar TR, Arrais CA, Cavalcanti AN, Davanzo CU, Giannini M. Influence of viscosity and curing mode on degree of conversion of dual-cured resin cements. Eur J Dent. 2013; 7(1): 81–85.

Flury S, Lussi A, Hickel R, Ilie N. Light curing through glass ceramics with a second- and a third-generation LED curing unit: effect of curing mode on the degree of conversion of dual-curing resin cements. Clin Oral Invest. 2013; 17(9): 2127-37.

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

Gerdolle DA, Mortier E, Jacquot B, Panighi MM. Water sorption and water solubility of current luting cements: an in vitro study. Quintessence Int. 2008; 39(3): e107-14.

Haddad MF, Rocha EP, Assunção WG. Cementation of prosthetic restorations: from conventional cementation to dental bonding concept. J Craniofac Surg. 2011; 22(3): 952-8.

* De acordo com as normas da UNICAMP/FOP, baseadas na padronização do International Committee of Medical Journal Editors. Abreviatura dos periódicos em conformidade com o Medline.

Jung H, Friedl KH, Hiller KA, Furch H, Bernhart S, Schmalz G. Polymerization efficiency of different photocuring units through ceramic discs. Oper Dent. 2006; 31(1): 68–77.

Knobloch LA, Kerby RE, McMillen K, Clelland N. Solubility and sorption of resin-based luting cements. Oper Dent. 2000; 25(5): 434-40.

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

Lovell LG, Berchtold KA, Elliott JE, Lu H, & Bowman CN. Understanding the kinetics and network formation of dimethacrylate dental resins. Polymers for Advanced Technologies. 2001; 12(6): 335-45.

Magne P, Belser U. Restaurações adesivas de porcelana na dentição anterior Uma abordagem biomimética. São Paulo: Quitessence Editora Ltda; 2003.

Oliveira M, Cesar PF, Giannini M, Rueggeberg FA, Rodrigues J, Arrais CA. Effect of temperature on the degree of conversion and working time of dualcured resin cements exposed to different curing conditions. Oper Dent. 2012; 37(4): 370-9.

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

Peumans M, Van Meerbeek B, Lambrechts P, Vanherle G. Porcelain Veneers: a review of the literature. J Dent. 2000; 28(3): 163-77.

Price RB, Ehrnford L, Andreou P, Felix CA. Comparison of quartztungsten-halogen, light-emitting diode, and plasma arc curing lights. J Adhes Dent. 2003; 5(3): 193-207.

1. Metodologia ilustrada

1.1. Delineamento experimental

As unidades experimentais estão descritas a seguir:

Agentes de fixação: RelyX Arc (RXA; 3M/ESPE), RelyX Ultimate (RXU; 3M/ESPE), RelyX Veneer (RXV; 3M/ESPE) e Filtek Z350 Flow (FLK; 3M/ESPE) (figura 1A);

• Espessura da cerâmica utilizada como anteparo para a fotoativação em 2 níveis: 0,75mm e 1,5mm (figura 1B);

• Temperatura utilizada para a manipulação dos agentes de cimentação em 2 níveis: 23°C e 54°C (figura 1C).

As variáveis de resposta foram: grau de conversão, microdureza Knoop, densidade de ligações cruzadas, resistência coesiva a tração, sorção e solubilidade.



Figura 1A: Agentes de fixação RelyX Ultimate, RelyX Arc, Filtek Z350 Flow e RelyX Veneer; B: discos cerâmicos utilizados como anteparo na fotoativação; C: termômetros utilizados para aferir a temperatura.

Os agentes de fixação foram manipulados em duas temperaturas, 23°C e 54°C. Para os grupos manipulados a 23°C (Tabela 1), os agentes permaneceram em temperatura ambiente 1 hora antes do uso. Para os grupos manipulados a 54°C, uma porção dos agentes de fixação foi depositada em um papel próprio para espatulação sobre placa de vidro e o conjunto papel para espatulação, placa de vidro e espátula para manipulação foram levados a estufa digital (Modelo 502, Fanem) para o aquecimento, por 1 hora antes do uso (figura 2. A e B). A temperatura da estufa foi constantemente aferida por termômetro digital (Modelo Max/Min, J. Prolab).

Grupo	Agente Cimentante	Espessura Cerâmica	Temperatura
1	RelyX ARC	0,75mm	54ºC
2	RelyX ARC	0,75mm	23ºC
3	RelyX ARC	1,5mm	54ºC
4	RelyX ARC	1,5mm	23ºC
5	RelyX Ultimate	0,75mm	54ºC
6	RelyX Ultimate	0,75mm	23ºC
7	RelyX Ultimate	1,5mm	54ºC
8	RelyX Ultimate	1,5mm	23ºC
9	RelyX Veneer	0,75mm	54ºC
10	RelyX Veneer	0,75mm	23ºC
11	RelyX Veneer	1,5mm	54ºC
12	RelyX Veneer	1,5mm	23ºC
13	Filtek Z350 Flow	0,75mm	54ºC
14	Filtek Z350 Flow	0,75mm	23ºC
15	Filtek Z350 Flow	1,5mm	54ºC
16	Filtek Z350 Flow	1,5mm	23ºC

Tabela 1. Divisão dos grupos experimentais.



Figura 2A: Porção dos agentes de fixação colocada em um papel próprio para espatulação; B: estufa digital utilizada para o aquecimento dos materiais.

Para a manipulação dos cimentos resinosos RXA e RXU, as pastas base e catalisadora foram igualmente distribuídas sobre o papel próprio de espatulação posicionado sobre placa de vidro, a temperatura do conjunto (material, papel e placa de vidro) ficou estabelecida em 23°C ou 54°C, de acordo com cada grupo experimental. Após atingirem a temperatura requerida, foram espatulados por 15 segundos (figura 3), e então seguiu-se com a inserção imediata em matriz de silicone cilindrica (5x0,5mm) ou matriz em formato de ampulheta (0,5mm de espessura, 8mm de comprimento, 4mm de largura e 1,5mm de constrição), de acordo com a metodologia utilizada. Para os agentes de fixação RXV e FLK, que não necessitam de espatulação, uma porção do material foi posicionada sobre o papel de espatulação e a placa de vidro, a 54°C ou 23°C, por 15 segundos antes da inserção na matriz de silicone.



Figura 3. Espatulação dos cimentos resinosos RXA e RXU.

Após a inserção do material na matriz de silicone, foi posicionada uma tira de matriz de poliéster e acima desta, o disco cerâmico de dissilicato de lítio (IPS e.max; Ivoclar Vivadent, Barueri, SP, Brasil), cor A2, nas espessuras de 0,75mm ou 1,5mm. A fotoativação foi realizada posicionando a extremidade do aparelho fotoativador sobre o disco cerâmico, para tal foi utilizado o LED Bluephase 16i (Vivadent, Bürs, Austria), com irradiância de 1519 mW/cm², por 40 segundos.



Figura 4. Esquema ilustrativo do preparo do corpo-de-prova.



Figura 5. Posicionamento da extremidade do aparelho fotoativador Bluephase 16i (Ivoclar Vivadent) sobre o disco cerâmico utilizado como anteparo para a fotoativação do agente de fixação.

Completada a fotoativação, as amostras foram armazenadas em microtubos plásticos identificados, e mantidas em estufa a 37ºC por no mínimo 24 horas, em recipiente escuro para impedir a passagem de luz.

1.2 Grau de conversão (DC)

As amostras cilíndricas utilizadas para DC (n=8) foram polidas com lixas abrasivas P2500 e P4000 (Buehler, Lake Bluff, Illinois, EUA) por um período de 40 segundos e então levadas ao espectrômetro infravermelho transformado Fourier (FT-IR) (Spectrum 100 Optica, Perkin Elmer, MA, EUA), para obtenção dos espectros de absorbância, associado ao dispositivo de reflectância total atenuada (ATR).

Assim, foram obtidos espectros infravermelhos, pelo método de reflectância, com auxílio do —software Spectrum (PerkinElmer) presente em microcomputador acoplado ao espectrômetro. O programa foi utilizado no modo

de monitoramento da varredura, com 16 varreduras por amostra e 4cm⁻¹ de resolução (Figura 6).



Figura 6. Corpo de prova posicionado sobre o cristal de reflectância do aparelho FTIR.

Para análise do grau de conversão dos agentes de cimentação, utilizouse a faixa de comprimento de onda entre 1608cm⁻¹ e 1638cm⁻¹ sinalizando, respectivamente, as ligações vinílicas aromáticas do bisfenol e alifáticas do grupamento funcional metacrilato.

Após a análise inicial, foram mensurados os dados das amostras polimerizadas (Figura 7), utilizando-se os mesmos critérios para as amostras não polimerizadas.



Figura 7. Espectro do material polimerizado.

O cálculo do grau de conversão foi feito com base na razão entre as duplas ligações de carbono alifáticas e aromáticas. Durante a polimerização, a absorbância de duplas ligações aromáticas de carbono permanece constante, porém há redução da quantidade das ligações alifáticas (C=C) à medida que o monômero se converte em polímero.

Considerando a relação entre grau de conversão e absorbância das cadeias aromáticas e alifáticas, antes e depois da polimerização do compósito, foram obtidos no gráfico os valores da altura total nos picos de absorbância em 1638 cm⁻¹ (cadeias alifáticas) e 1608 cm⁻¹ (cadeias aromáticas), antes e depois da polimerização. E então mensurados os valores do grau de conversão de acordo com a seguinte fórmula:



Grau de conversão (%) = 100 – Ligações duplas residuais (%)

1.3 Microdureza (KHN)

Após a obtenção do DC, as amostras (n=8) foram levadas ao microdurômetro Shimadzu (modelo HMV-S, Kyoto, Japão) com um penetrador diamantado piramidal (figura 8), para as leituras de KHN na superfície de topo. A carga utilizada foi de 25g por 10 segundos. Foram realizadas cinco indentações, uma no centro e as outras com uma distância de 100 µm da indentação central (figura 8). A média das cinco indentações foi calculada para cada amostra.



Figura 8. Microdurômetro Shimadzu. Esquema do posicionamento das penetrações.

1.4 Densidade de ligações cruzadas (CLD)

A porcentagem de ligações cruzadas foi avaliada através da porcentagem de redução da microdureza (%MHred) após o armazenamento em álcool absoluto. Após a leitura de KHN (MHi), todos os espécimes foram imersos em álcool 100% por 24 horas. Passado este período, as amostras foram retiradas da solução, secadas e armazenadas em estufa a 37°C por 24 horas. Em seguida, foi realizada uma segunda leitura de microdureza (MHf). A representação da quantidade de ligações cruzadas foi, então, indiretamente medida através da porcentagem de redução da microdureza (%MHred), calculada pela seguinte fórmula:

%MHred =100 - [(MHf X 100) / MHi].

1.5 Resistência coesiva à tração (UTS)

Foram fabricados espécimes em formato de ampulheta (n=8) e estes foram fixados no dispositivo de Geraldeli (figura 9), por meio de cola a base de cianoacrilato (Loctite Super Bonder Gel, Itapevi, SP, Brasil) para que pudessem ser tracionadas em máquina de ensaio universal EZ Test (Shimadzu, Kyoto, Japão), a uma velocidade constante de 1 mm/min (figura 9), até a ruptura. Após o teste, os espécimes foram cuidadosamente removidos do dispositivo porta amostra e a área da secção transversal no local da fratura foi medida com paquímetro digital (Mitutoyo Sul Americana, Suzano, SP, Brasil). Os resultados de UTS foram calculados pela divisão do valor da carga de fratura pela área de superfície da fratura e foram tabulados e expressos em unidades de força MPa.



Figura 9. Amostras coladas no dispositivo porta-amostra e colocadas na máquina de testes universal EZ-test (Shimadzu Co., Kyoto, Japan).

1.6 Sorção e solubilidade (WS e S)

O teste de sorção e solubilidade foi realizado de acordo com a norma ISO 4049/2009, no entanto com modificação nas dimensões e número (n=8) das amostras e forma de ativação.

Após a confecção, os corpos de prova foram submetidos ao dessecamento inicial, em sílica gel (figura 10), para remoção da água livre, como recomendado pela norma para materiais resinosos. Os corpos de prova foram pesados diariamente em balança analítica (Shimadzu AUW220D) de alta precisão (figura 11) até a obtenção de uma massa constante (m1), onde a variação entre três pesagens consecutivas fosse no máximo de $\pm 0,01$ mg.



Figura 10. Espécimes submetidos ao dessecamento inicial em sílica gel.



Figura 11. Balança analítica de alta precisão (Shimadzu AUW220D).

O diâmetro e a espessura iniciais foram medidos (figura 12) em quatro pontos equidistantes utilizando paquímetro digital (Mitutoyo Sul Americana, Suzano, SP, Brasil). Estas medidas foram utilizadas para cálculo do volume das amostras em mm³. Após a estabilização das massas, os corpos de prova foram imersos em 1,5 ml de água destilada e armazenados em estufa a 37ºC, onde permaneceram por 7 dias.



Figura 12. Mensuração do diâmetro e espessura em quatro pontos equidistantes, utilizando paquímetro digital (Mitutoyo Sul Americana, Suzano, SP, Brasil), para o cálculo do volume da amostra.

Após este período, os espécimes foram lavados e secados com papel absorvente. Em seguida, foram pesados em balança analítica para a obtenção da massa constante (m2). Em seguida, as amostras foram novamente colocadas no dessecador, com sílica gel, a 37°C a fim de se obter o dessecamento final. Para isto, foram pesados diariamente até a obtenção de uma massa constante (m3). Os valores de sorção e solubilidade foram calculados em µg/mm³, através das seguintes fórmulas:

> Sorção = (m2-m3)/V Solubilidade = (m1-m3)/V Onde:

m1 = massa inicial, antes da imersão em água destilada, em mg;.

m2 = massa após imersão em água destilada, em mg;

m3 = massa após o segundo ciclo de dessecação em mg;

V = volume das amostras em mm³.

A sorção de água (WS) e a solubilidade (S) foram calculadas pelo ganho ou perda percentual de massa em relação ao valor da massa inicial m1.

Dear Dr. Aguiar,

Your submission entitled "Influence of pre-heating on the physical properties of luting agents photoactivated through different ceramic thicknesses." has been assigned the following manuscript number: JJOD-D-15-00398.

You will be able to check on the progress of your paper by logging on to the Elsevier Editorial System as an author. The URL is http://ees.elsevier.com/ijod/.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Journal of Dentistry