

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO PARANÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS E DA SAÚDE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ODONTOLOGIA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO DENTÍSTICA

LUCÍ REGINA PANKA ARCHEGAS

AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE MATERIAIS RESINOSOS
PARA CIMENTAÇÃO DE FACETAS CERÂMICAS

CURITIBA
2011

LUCÍ REGINA PANKA ARCHEGAS

**AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE MATERIAIS RESINOSOS
PARA CIMENTAÇÃO DE FACETAS CERÂMICAS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Odontologia da Pontifícia Universidade Católica do Paraná, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Odontologia, Área de Concentração em Dentística.

Orientadora: Prof^a. Dra. Evelise M. de Souza

CURITIBA
2011

"Mas na profissão, além de amar tem de saber. E o saber leva tempo pra crescer."

Rubem Alves

Espero que as pessoas que eu mais amo, que estão mais próximas de mim, entendam todo o meu empenho neste projeto e perdoem minha ausência em vários momentos de suas vidas. Obrigada por todo amor, paciência, compreensão, ajuda e incentivo. Sem vocês, esta vitória não teria o mesmo sabor.

Eduardo, minha paixão

Beatriz, minha filha amada e

Bernardo, meu filho querido.

A vocês dedico este trabalho

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela sabedoria que me concedeu e por me acompanhar nesta jornada, permitindo que eu concretizasse mais uma importante etapa em minha vida.

À Nossa Senhora, pelas suas bênçãos e proteção em minha vida. Sempre serei grata pela condução dos meus passos, não somente como estudante, mas também como esposa, mãe, profissional e dona de casa.

À Pontifícia Universidade Católica do Paraná e seu Programa de Pós Graduação em Odontologia que permitiram a continuidade da minha formação profissional em nível *stricto sensu* perto da minha família.

À Coordenação e ao Colegiado de Pós Graduação em Odontologia, meu profundo respeito e admiração pelo trabalho e desempenho de todos.

Meu agradecimento especial aos Professores da Área de Concentração em Dentística, que sempre estiveram prontos em ajudar e compartilhar seus conhecimentos. As diversas discussões de artigos foram momentos de grande enriquecimento intelectual, além dos bons momentos de descontração e alegria com todo o grupo.

Ao Prof. Dr. Danilo B. de Menezes Caldas, que com suas *perguntas, nunca me esquecerei de seus ensinamentos*. Segundo Rubem Alves, “A arte de pensar é a arte de fazer perguntas inteligentes. As perguntas que fazemos revelam o ribeirão onde queremos ir beber”.

Ao Prof. Dr. Rodrigo Nunes Rached, seu empenho e comprometimento em ajudar a elucidar diferentes projetos sempre serão exemplos de determinação para mim. Obrigada pela sua disponibilidade e prontidão em ajudar.

Ao Prof. Dr. Rui Mazur, pela amizade e incentivo nos trabalhos e vida pessoal. Sua maneira positiva de enfrentar as situações sempre torna tudo mais fácil.

Meu agradecimento a Profa. Dra. Maria Aparecida, pela orientação e confiança depositadas em meu trabalho. Sua enorme colaboração contribuiu para o desenvolvimento deste trabalho. Sempre me lembrarei da sua paciência, delicadeza e extrema dedicação em atender às minhas dúvidas.

Ao Prof. Dr. Paulo Cesar Soares dos Santos por me abrir as portas no laboratório da UFPR, pela orientação nestes testes e disponibilidade em ajudar.

À FGM e aos funcionários do Laboratório de Desenvolvimento de Materiais, que permitiram a condução da parte experimental da minha pesquisa. Especialmente a Dra. Márcia e a Vanessa pelo carinho e amizade.

Ao LACTEC, na pessoa do técnico Orlando Baron, pela possibilidade de utilização da máquina de intemperismo.

AGRADEÇO TAMBÉM

À todos os meus familiares, pela compreensão e incentivo nesta minha caminhada.

À minha mãe, que mesmo distante, é meu porto seguro, a quem sempre recorro. Seu exemplo de determinação foi sempre fundamental. Seu incentivo, sempre necessário. Obrigada por todo carinho e orações.

À meu pai (*in memorian*) que nunca mediu esforços para educação e formação de seus filhos.

Aos meus irmãos, gostaria de dizer que, ser a filha caçula, implicou em ter vocês como espelho e orientação em minha caminhada. Este fato sempre me proporcionou colher bons frutos. Muito obrigada por todo carinho e ajuda.

Aos meus queridos sogros Dilmar e Ligia, obrigada pela pronta disponibilidade em auxiliar. Vocês são ótimos vizinhos e avós.

As minhas amigas Simone, Adriana, Nana, Panja e Ciça, que sempre souberam me ouvir e incentivar quando precisei.

Às pessoas que trabalham comigo, Madalena e Andrea, muito obrigada pela colaboração e paciência. Rose e Ivonete, vocês são as pessoas a quem confiei minha casa e meus filhos, saibam que vocês tornaram minha caminhada mais fácil.

Aos meus colegas de Doutorado, pelo convívio, amizade e conhecimentos construídos em grupo. Andrea, minha dupla de trabalho, a quem aprendi a admirar pela sua dedicação e seriedade, agradeço de coração sua amizade e ajuda.

À secretária Neide Borges dos Reis, mais uma vez obrigada pelo carinho e atenção com que sempre me atendeu.

Agradeço a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para o meu enriquecimento intelectual e pessoal.

AGRADECIMENTO ESPECIAL

À Profa. Dra. Evelise Machado de Souza

Agradeço a Deus a oportunidade de conhecê-la e tê-la não só como orientadora, mas como professora, amiga e conselheira. Pessoas como você jamais serão esquecidas. Além do seu comprometimento e seriedade com o ensino e a pesquisa, a sua sensibilidade para perceber minha fragilidade em alguns momentos e sua consciência em me apoiar nesses instantes mais difíceis, foram imprescindíveis. Esta consideração pessoal, eu sempre guardarei.

Obrigada também por todo respeito e exímia orientação durante todos esses anos de Mestrado e Doutorado. Trabalhar a seu lado sempre foi muito produtivo e seguro. Agradeço a sua confiança para que eu pudesse ousar e concretizar esta pesquisa. Ser sua orientada foi uma honra. Já estou com saudades dos nossos encontros de estudo. Que Deus abençoe e conduza sua vida.

Sumário

1. RESUMO	11
2. INTRODUÇÃO GERAL	14
3. ARTIGO 1.....	18
3.1 Estudo de diferentes padrões internos de referência para análise do grau de conversão de materiais resinosos por FTIR.....	18
3.1.1 Resumo.....	19
3.1.2 Artigo Completo 1.....	20
3.1.3. Referências	34
3.1.4. Tabelas	39
3.1.5. Figuras.....	41
3.1.6. Anexos.....	42
3.1.6.1 Anexo 1– Ilustrações Adicionais para Materiais e Método	42
3.1.6.2 Anexo 2 – NORMAS PARA PUBLICAÇÃO NO PERIÓDICO DENTAL MATERIALS	48
3.2 Study of different internal reference standards for the degree of conversion analysis of resin-based materials by FTIR	52
3.2.1 Abstract	53
3.2.2 Complete Manuscript 1	55
3.2.3 References	68
3.2.4 Tables	73
3.2.5 Figures.....	75

4. ARTIGO 2.....	76
4.1 Estabilidade de cor e opacidade de cimentos resinosos e resinas tipo <i>flow</i> para cimentação de facetas cerâmicas após envelhecimento acelerado	76
4.1.1 Resumo.....	77
4.1.2 Artigo Completo 2.....	78
4.1.3 Referências	93
4.1.4 Tabelas	98
4.1.5 Anexos.....	101
4.1.5.1 Anexo 1 – ILUSTRAÇÕES	101
4.1.5.2 Anexo 2 – NORMAS PUBLICAÇÃO NO PERIÓDICO AMERICAN JOURNAL OF DENTISTRY	104
 4.2 Color stability and opacity of resin cements and flowable composites for ceramic veneer luting after accelerated aging.....	107
4.2.1 Summary	108
4.2.2 Complete Manuscript 2	109
4.2.3 References	121
4.2.4 Tables	126
 5. ARTIGO 3.....	129
 5.1 Efeito da opacidade de facetas cerâmicas e do tempo de exposição à luz sobre a eficiência de polimerização de cimentos resinosos	129
5.1.1 Resumo.....	130
5.1.2 Artigo Completo 3.....	132
5.1.3 Referências	143
5.1.4 Tabelas	149
5.1.5 Figuras.....	151
5.1.6 Anexos.....	154
5.1.6.1 Anexo 1- ILUSTRAÇÕES.....	154

5.1.6.2 Anexo 2 – NORMAS PARA PUBLICAÇÃO NO PERIÓDICO OPERATIVE DENTISTRY	157
---	-----

5.2 Effect of ceramic veneers opacity and exposure time on the polymerization efficiency of resin cements.	162
5.2.1 Abstract	162
5.2.2 Complete manuscript 3.....	163
5.2.3 References	174
5.2.4 Tables	180
5.2.5 Figures.....	182

6. CONCLUSÕES GERAIS:.....	185
-----------------------------------	------------

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS*	186
---	------------

1. RESUMO

A cimentação adesiva exerce um papel fundamental no desempenho clínico das facetas cerâmicas utilizadas para corrigir discrepâncias estéticas e/ou funcionais. Além dos cimentos fotoativados específicos para facetas cerâmicas, os cimentos de presa dual e as resinas tipo *flow* também tem sido utilizados para esta finalidade. O objetivo geral deste estudo foi avaliar as propriedades físico-químicas de cimentos resinosos duais, cimentos resinosos fotoativados e resinas tipo *flow* na cimentação de facetas cerâmicas. Visando o melhor entendimento das propriedades finais dos materiais avaliados, a pesquisa foi dividida em três trabalhos. O primeiro estudo avaliou o grau de conversão por meio de FTIR, utilizando dois diferentes métodos. A banda do grupamento éster da carbonila (C=O) em 1720 cm^{-1} , presente em todos os materiais neste estudo, foi utilizada como padrão interno de referência para o cálculo do grau de conversão (método carbonila) e comparada com a banda de aromáticos em 1610 cm^{-1} (método aromático). Foram encontradas diferenças estatisticamente significantes entre os métodos e os materiais avaliados, assim como interação significativa entre ambos ($p < 0,05$). O teste de Pearson revelou correlação positiva entre os métodos ($r^2 = 0,74$) e erro de Dahlberg de 25,75 %. O grau de conversão dos materiais cimentantes foi material dependente. Foi concluído que diferentes padrões internos de referência para cálculo do grau de conversão implicam em diferentes resultados e não devem ser utilizados para comparações no mesmo estudo. O pico da carbonila ($\sim 1720\text{ cm}^{-1}$) pode ser uma alternativa de padrão interno de referência para cálculo do grau de conversão para materiais a base de metacrilatos que não apresentam grupamentos aromáticos na sua composição. O segundo artigo avaliou a estabilidade de cor e a opacidade de cimentos resinosos fotoativados, duais e resinas tipo *flow* após envelhecimento acelerado. Os materiais cimentantes foram aderidos (0,2 mm de espessura) a discos cerâmicos (0,75 mm de espessura)

previamente confeccionados com cerâmica prensada -IPS Empress Esthetic (n=7). Alterações de cor (ΔE) e de opacidade (ΔO) foram obtidas utilizando o sistema CIE $L^*a^*b^*$ após envelhecimento acelerado em máquina de intemperismo. O ΔE dos materiais avaliados variou entre 0,41 e 2,40. As maiores alterações de cor foram atribuídas aos cimentos RelyX ARC e AllCem e as menores ao Variolink Veneer e as resinas Tetric Flow e Z350 Flow. A opacidade dos materiais variou entre -0,01 a 1,16. A variação de opacidade não foi significativa para os materiais Opallis Flow e RelyX ARC. Tanto os cimentos fotoativados quanto os duais e as resinas tipo *flow* mostraram adequada estabilidade de cor e opacidade para cimentação de facetas cerâmicas. O terceiro estudo avaliou o grau de conversão (GC), a dureza (D) e o módulo de elasticidade (E) de um cimento resinoso dual, um cimento resinoso fotoativado e uma resina *flow* ativados através de cerâmica opaca e translúcida em diferentes tempos de exposição. Espécimes de 0,5 mm de espessura de RelyX ARC (dual), RelyX Veneer (fotoativado) e resina Filtek Z350 Flow foram polimerizados por 40, 80 e 120 segundos através de discos de cerâmica feldspática com espessura de 1mm (n=10). Metade de cada espécime foi utilizada para o teste de GC e outra metade para D e E. O GC foi analisado em um espectrômetro de FTIR com reflectância atenuada. O Nanoindenter XP (MTS) com um ciclo de carregamento e carga máxima de 400 mN determinou D e E. Todos os fatores (material, opacidade e tempo) apresentaram diferenças significantes e interação entre si. A cerâmica opaca determinou GC, D e E menores do que a translúcida, quando o tempo de 40 segundos foi utilizado. O tempo de 120 segundos resultou em GC semelhante para todos os materiais, independente da opacidade da cerâmica. Os materiais ativados por 120 segundos apresentaram D e E maiores do que os ativados por 40 segundos. Com base nos resultados obtidos foi concluído que o tempo de exposição e a opacidade da cerâmica exerceram influência sobre o GC, D e E dos materiais avaliados.

Palavras-chave: cimento resinoso, resina flow, grau de conversão, FTIR, estabilidade de cor, dureza.

2. INTRODUÇÃO GERAL

A demanda por tratamentos estéticos em dentes anteriores tem crescido vertiginosamente nos últimos anos. A utilização de facetas tem sido um dos tratamentos mais comuns para mascarar descolorações, corrigir discrepâncias de forma ou posicionamento dentário (Peumans et al., 2000). Em restaurações com grande envolvimento estético, mas com pouca ou nenhuma necessidade de desgaste estrutural, finas espessuras de cerâmica podem ser utilizadas na forma de um laminado (Della Bonna, 2008). Facetas cerâmicas são restaurações particularmente adequadas para estas finalidades, pois apresentam um índice de sucesso superior a 95% em avaliações com 5 a 6 anos de acompanhamento (Walls, 1995; Fradeani, 1998; Peumans et al., 2000) e 94,4% de sucesso em 12 anos (Fradeani et al., 2005).

Porém, para o sucesso em longo prazo das facetas cerâmicas é preciso assegurar uma adequada cimentação. Com este objetivo, muitos avanços, inovações e formulações de diferentes materiais cimentantes têm surgido no mercado odontológico para o aprimoramento da técnica de facetamento com cerâmicas dentais.

Os agentes de cimentação resinosos são materiais que apresentam partículas de carga com concentrações em torno de 60 a 70%, com características de baixa viscosidade, adequado escoamento durante a cimentação e mínima espessura de película (Rosenstiel et al., 1998). Os cimentos específicos para a fixação de facetas de cerâmica disponíveis atualmente no mercado são geralmente ativados por luz visível. As principais vantagens destes cimentos são a maior estabilidade de cor e o maior tempo de trabalho, quando comparados aos sistemas de presa química e duais (Asmussen et al., 1983; Hekimoglu et al., 2000; Nathanson & Bashir, 2002). Porém, os cimentos duais, permitem a polimerização complementar química nas áreas atenuadas pela luz e apresentam algumas propriedades mecânicas superiores, como resistência flexural,

módulo de elasticidade, dureza e grau de conversão, quando comparada à fotoativação isolada ou polimerização exclusivamente química (Hofmann et al., 2001; Braga et al., 2002; Kumbuloğlu et al., 2004; Santos Jr. et al., 2004). As resinas do tipo *flow*, devido as suas características de ativação por luz, viscosidade reduzida e facilidade de manuseio (Bayne et al., 1998) também poderiam ser indicadas como agentes de cimentação. Porém, pouca literatura a esse respeito está disponível até o momento. Somente um estudo (Barceleiro et al., 2003) utilizou uma resina *flow* e um cimento dual para avaliação de resistência adesiva de facetas cerâmicas.

O sistema de monômeros que compõe a matriz resinosa dos materiais cimentantes, geralmente composto por Bisfenol-A glicidil metacrilato (Bis-GMA), Trietilenoglicol dimetacrilato (TEGDMA), Uretanodimetacrilato (UDMA) e, mais recentemente Bisfenol-A hidroxietil-éter dimetacrilato (Bis-EMA), afeta as propriedades destes materiais (Moraes et al., 2010). Adicionalmente, o tipo, tamanho, quantidade e índice de refração das partículas de carga também exercem um papel importante no coeficiente de transmissão da luz através dos materiais resinosos e, conseqüentemente, nas características de atenuação da luz e na profundidade de polimerização do material (Rueggeberg et al., 1993; Kawaguchi et al., 1994). Além da composição do agente cimentante, estudos têm demonstrado que outros fatores como tipo, espessura e cor da cerâmica (Rasetto et al., 2004; Soares et al., 2006; Meng et al., 2008), além do tipo de fonte ativadora, modo de ativação e intensidade de luz (Rasetto et al., 2004; Ozyesil et al., 2004; Jung et al., 2006), podem influenciar a polimerização dos cimentos resinosos.

A extensão de conversão dos polímeros dentais tem sido avaliada por meio de vários métodos diretos como a espectroscopia de ressonância magnética nuclear (Lloyd et al., 1994), calorimetria diferencial de varredura (Cadenaro et al., 2010), espectroscopia de Raman (Gauthier et al., 2005; Vieno et al., 2009), espectroscopia no infravermelho convencional (Asmussen et al.,

1982) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (Ferracane & Greener, 1986; Imazato et al., 2001, Turssi et al., 2005, Arrais et al., 2008; Arrais et al., 2009). O FTIR tem sido considerado um método adequado para determinação do grau de conversão. Porém, métodos indiretos de avaliação, como testes de microdureza, resistência flexural, resistência à compressão e módulo de elasticidade tem sido utilizados para prever o grau de conversão de materiais resinosos (Asmussen et al., 1982; Ferracane & Greener, 1986; Rueggeberg & Craig, 1988; Darr & Jacobsen, 1995; Yan et al., 2010). Mais recentemente, o uso de teste instrumentado de nanoindentação tem se tornado muito popular em várias áreas, principalmente pela possibilidade de caracterização do comportamento mecânico dos materiais em pequenas escalas (Ceballos et al., 2006).

Desta forma, o objetivo geral deste estudo foi avaliar propriedades físico-químicas de cimentos resinosos duais, cimentos resinosos fotoativados e resinas tipo *flow* para cimentação de facetas cerâmicas.

O estudo foi dividido em três artigos com objetivos específicos. O primeiro artigo intitulado “Estudo de diferentes padrões internos de referência para análise do grau de conversão de materiais resinosos por FTIR” avaliou o grau de conversão por meio de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), de cimentos resinosos fotoativados, duais e resinas tipo *flow*, utilizando diferentes métodos e correlacionou os resultados obtidos por ambos os métodos.

“Estabilidade de cor e opacidade de cimentos resinosos e resinas tipo *flow* para cimentação de facetas cerâmicas após envelhecimento acelerado” é o título do artigo 2 que avaliou a estabilidade de cor e a variação de opacidade dos cimentos resinosos duais, fotoativados e resinas tipo *flow* após o envelhecimento acelerado.

O artigo 3, com o título “Influência da opacidade de facetas cerâmicas e do tempo de exposição sobre a eficiência de polimerização de cimentos resinosos” avaliou por meio de espectroscopia com transformada de Fourier (FTIR) e nanoindentação o efeito da opacidade da cerâmica e do tempo de exposição à luz sobre a reação de polimerização de um cimento resinoso dual, um cimento resinoso fotoativado e uma resina tipo *flow*.

3. ARTIGO 1

Título

3.1 Estudo de diferentes padrões internos de referência para análise do grau de conversão de materiais resinosos por FTIR

Lucí Regina P. Archegas¹, Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira², Evelise M. Souza¹.

1- Programa de Pós-Graduação em Odontologia, Área de Concentração Dentística, Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil.

2- Laboratório de Polímeros Sintéticos, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

Título Resumido

Grau de conversão com diferentes padrões internos

Evelise Machado de Souza

R. Imaculada Conceição, 1155 Prado Velho

Curitiba – Paraná – Brasil

CEP 80215-901

Telefone comercial: 55 41 3271 1637

Fax: 55 41 3271-1405

Email: evesouza@yahoo.com

3.1.1 Resumo

Materiais resinosos que não apresentam monômeros aromáticos na sua composição precisam de um padrão interno de referência, diferente de 1610 cm^{-1} comumente usado para o cálculo do grau de conversão (GC).

Objetivo: O objetivo deste estudo foi avaliar por meio de diferentes padrões internos de referência o GC de cimentos resinosos duais, fotoativados e resinas tipo *flow*.

Método: Películas de $50\text{ }\mu\text{m}$ foram obtidas com RelyX ARC, AllCem, Variolink II, RelyX Veneer, Variolink Veneer, Filtek Z350 Flow, Opallis Flow e Tetric Flow. O GC dos materiais foi determinado por FTIR com reflectância total atenuada utilizando a medida da variação de intensidade da banda C=C vinílico, em 1636 cm^{-1} , antes e após a polimerização. Os padrões internos de referência empregados foram 1610 cm^{-1} (método aromático) e 1720 cm^{-1} (método carbonila). Os dados foram submetidos a ANOVA a dois critérios, teste de Games-Howell e Teste de Correlação de Pearson ($\alpha=0,05$).

Resultados: O cimento RelyX ARC e a resina Opallis Flow demonstraram GC significativamente maior que os demais materiais com ambos os métodos, mas mostraram semelhança ao AllCem no método carbonila. O teste de Pearson revelou correlação positiva entre os métodos ($r^2=0,74$) e o erro de Dahlberg de 25,63%. O GC dos materiais cimentantes foi material dependente.

Significância: Diferentes padrões internos de referência para cálculo do GC implicam em diferentes resultados e não devem ser utilizados para comparações no mesmo estudo. A banda da carbonila se mostrou adequada como padrão interno para materiais a base de metacrilatos que não apresentam grupamento aromático.

Palavras-chave: grau de conversão, FTIR, cimento resinoso, resina *flow*.

3.1.2 Artigo Completo 1

Introdução

Os cimentos fotopolimerizáveis têm sido considerados mais apropriados para cimentação de facetas cerâmicas devido a sua estabilidade de cor e tempo de trabalho [1-2]. Porém, os cimentos duais permitem a polimerização complementar química nas áreas onde a luz é atenuada [3], o que tem demonstrado melhorar as suas propriedades mecânicas [3-7] e grau de conversão, quando comparados aos cimentos fotoativados e aos quimicamente ativados [7-9].

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) tem sido considerada um método adequado para avaliar o grau de conversão. Mais especificamente, a Espectroscopia de Reflexão Total Atenuada (ATR) é uma técnica para obtenção de espectros no infravermelho, que normalmente requer mínima preparação da amostra, fornecendo uma análise rápida e fácil de materiais altamente absorventes. Esta técnica é adequada para fornecer informações sobre as propriedades ou condições da superfície de um material, incluindo identificação, modificação e adsorção em superfícies [10]. A espectroscopia de ATR vem sendo usada como método de análise quantitativa no infravermelho médio (MIR - de 4000 a 400 cm^{-1}), para a determinação quantitativa de polímeros, principalmente na análise de polímeros não transparentes, que não podem ser analisados por espectroscopia de transmitância [11-13].

Um estudo quantitativo envolvendo a comparação entre diferentes amostras necessita da utilização de um sinal de referência comum a todos os espectros [14-15]. Para a escolha do sinal de referência (banda ou pico) alguns fatores devem ser considerados. O sinal a ser escolhido deve apresentar elevada intensidade para minimizar o impacto dos erros de medição da intensidade, que são inerentes ao processo e deve estar em uma região limpa do espectro, para não sofrer contribuição de sinais vizinhos e minimizar as dificuldades no traçado da linha base.

No caso da determinação do grau de conversão, o sinal de referência não pode estar relacionado a um grupo funcional que esteja envolvido na reação em questão, durante a qual a sua intensidade não pode sofrer alteração [14-15]. A escolha de um padrão interno de referência é fundamental para eliminar diferenças físicas entre as diversas amostras analisadas, o que poderia interferir no perfil dos espectros.

Na região do MIR, o cálculo do grau de conversão é determinado pelo decréscimo da medida de intensidade (ou área) da banda de absorção do estiramento (C=C) do metacrilato, em 1638 cm^{-1} , à medida que o monômero metacrilato é convertido em polímero. O cálculo do grau de conversão é muito mais confiável se uma relação linear entre a absorbância do sinal de C=C aromático e a quantidade de ligações duplas olefinicas residuais for obtida, o que é preconizado pela Lei de Lambert-Beer. Os compósitos dentais geralmente contêm misturas com bisfenol A glicidil metacrilato (Bis-GMA) como monômero principal. Por esta razão a banda de aromático em 1610 cm^{-1} tem sido utilizada como padrão interno de referência em vários estudos de grau de conversão destes materiais [5,8,16-19].

Assim como as resinas compostas, os agentes de cimentação resinosos têm sofrido várias mudanças na sua composição, incluindo novas misturas à base de uretano dimetacrilato (UDMA), onde há ausência de monômeros aromáticos. Guerra et al. [20] comprovaram que o pico de absorção da amida (N-H) em 1537 cm^{-1} é útil como um padrão de referência interna para cálculo do grau de conversão de materiais a base de UDMA, quando há a ausência de monômeros aromáticos como Bis-GMA e bisfenol-A hidroxietil-éter dimetacrilato (Bis-EMA). Porém, para a comparação do grau de conversão de materiais resinosos à base de grupamentos amida com outros à base de grupamentos aromáticos não é possível utilizar o mesmo padrão interno de referência, pois estes compostos não apresentam anéis aromáticos em sua estrutura.

Nestes casos, uma banda comum a todos os materiais a serem investigados deve ser utilizada para a determinação do grau de conversão.

A banda de carbonila do grupamento éster ($\text{C}=\text{O}$) em 1720 cm^{-1} se caracteriza por um sinal de grande intensidade, está presente em todos os monômeros metacrílicos e se encontra na molécula na mesma proporção molar das ligações vinílicas [15]. No presente estudo, esta banda presente em todos os materiais é explorada como padrão interno de referência para o cálculo do grau de conversão (método carbonila) e comparada com os resultados que utilizaram a banda de aromáticos em 1610 cm^{-1} (método aromático).

Desta forma, os objetivos deste estudo foram: a) avaliar o grau de conversão por meio de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), de cimentos resinosos fotoativados, duais e resinas tipo *flow*, utilizando os métodos aromático e carbonila; b) correlacionar os resultados de grau de conversão obtidos por meio dos dois métodos empregados no estudo para determinar a sua viabilidade.

As hipóteses nulas a serem avaliadas neste estudo são as de que não haverá diferença no grau de conversão entre os diferentes materiais cimentantes e entre os diferentes métodos utilizados.

Materiais e método

Os materiais utilizados neste estudo, acompanhados dos seus respectivos fabricantes, classificação, composição, conteúdo de partículas e lote, estão listados na Tabela 1. Todos os materiais foram utilizados na cor A3 ou similar e manipulados de acordo com as instruções dos fabricantes para a cimentação de facetas cerâmicas.

Confecção do disco cerâmico

A cerâmica prensada a base de leucita IPS Empress Esthetic (Ivoclar Vivadent AG., Schaan, Liechtenstein) na cor ETC 2 foi utilizada para a construção de um disco cerâmico com 16 mm de diâmetro e 1 mm de espessura para a simulação de uma faceta estética. O processamento do material foi realizado em um forno específico para fundição (EP 600, Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) seguindo as instruções de queima recomendadas pelo fabricante. Depois da remoção do revestimento com jato de óxido de alumínio de 100 μm , os espécimes receberam acabamento e polimento manual com lixas de SiC de granulações #280 a #2200 até alcançar a espessura final de 0,75 mm.

Confecção dos espécimes para avaliação do grau de conversão

Uma pequena quantidade de cada material foi colocada entre duas lâminas de acetato transparente que foram rigidamente comprimidas entre uma placa e uma lâmina de vidro utilizando um alicate de pressão para produzir um filme fino de aproximadamente 50 μm de espessura de material [16, 21]. Em seguida, a lâmina de vidro foi substituída pelo disco cerâmico e o material foi fotopolimerizado utilizando uma unidade de LED (Bluephase, Ivoclar Vivadent AG., Schaan, Liechtenstein) posicionada diretamente sobre o disco cerâmico durante 40

segundos. Dez espécimes foram confeccionados para cada material avaliado. A irradiância do equipamento foi aferida com radiômetro específico (LED Radiometer, Demetron Research Corp, Danbury, CT, USA) resultando em 850 mW/cm^2 . Os espécimes foram mantidos entre as lâminas de acetato, onde o perímetro do disco cerâmico foi demarcado com caneta permanente para ressaltar a área central, de forma que apenas o filme polimérico dentro da área demarcada fosse sujeito a análise de infravermelho. Os espécimes foram então armazenados durante 24 horas [9,22] em recipientes à prova de luz a 37°C .

Determinação do grau de conversão

O grau de conversão dos espécimes foi analisado por meio de um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (Spectrum 100, Perkin-Elmer Corp., Norwalk, CT, EUA) com um acessório de reflectância total atenuada (ATR) composto de um cristal de ZnSe. O lado do espécime voltado para o fotopolimerizador foi colocado contra a face do cristal com uma pressão para se obter máximo contato do espécime. Espectros de transmitância dos materiais polimerizados e não polimerizados foram obtidos na faixa de interesse de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} e 30 varreduras. As análises foram realizadas sob temperatura ambiente controlada de 23°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) e 60% de umidade relativa ($\pm 5\%$). O programa de computador Spectrum (Perkin Elmer Corp., Norwalk, CT, EUA) foi utilizado para obtenção dos dados.

Para o cálculo do grau de conversão, foi utilizada a razão de intensidade de vibração da banda alifática a 1638 cm^{-1} e a banda interna de referência aromática de 1610 cm^{-1} para o método convencional e a banda de 1720 cm^{-1} para o método da carbonila, antes e após a polimerização do material, de acordo com a seguinte equação:

$$GC = 100 \times \left[1 - \frac{(C=C \text{ alifática P} / C=C \text{ banda referência P})}{(C=C \text{ alifática NP} / C=C \text{ banda referência NP})} \right]$$

Onde P é o pico de absorvência do material polimerizado e NP do material não polimerizado.

Os dados foram registrados em uma planilha (Excel 4.0, Microsoft Corp., Redmond, WA, EUA) para o cálculo das estatísticas descritivas. O programa estatístico SPSS 15.0 (SPSS Inc., Chicago, IL, EUA) foi utilizado para todas as análises. A análise estatística do grau de conversão obtido em cada um dos métodos foi realizada com ANOVA a 2 critérios (método e material) e Teste de Games-Howell para comparações múltiplas ($\alpha=5\%$). O Teste de Correlação de Pearson foi utilizado para determinar a correlação entre os métodos e o Erro de Dalberg foi estimado ($\alpha=5\%$).

Resultados

A Análise de Variância revelou diferenças estatisticamente significantes entre os métodos e os materiais avaliados, assim como interação significativa entre ambos ($p < 0,05$). A Tabela 2 apresenta as médias e desvios-padrão dos grupos avaliados. Não foi possível avaliar o grau de conversão do cimento fotoativado Variolink Veneer (VV) pelo método aromático, uma vez que este material não apresenta duplas ligações de carbono com pico de absorção em 1610 cm^{-1} (Fig. 1).

O erro de Dahlberg encontrado foi de 25,63% e o teste de Pearson revelou correlação positiva entre os métodos ($r^2 = 0,74$). A análise emparelhada dos grupos demonstrou semelhanças estatisticamente significantes entre os métodos somente para os materiais AllCem, Variolink II e Tetric Flow.

Método Aromático

O cimento RelyX ARC e a resina Opallis Flow demonstraram grau de conversão significativamente maior que os demais materiais ($p < 0,05$). Os cimentos duais AllCem e Variolink II, assim como a resina tipo *flow* Filtek Z350 não mostraram diferenças significantes entre si ($p > 0,05$). Todas as resinas tipo *flow* apresentaram diferenças estatisticamente significantes entre si. A resina Tetric Flow apresentou a menor média de grau de conversão, diferindo estatisticamente de todos os demais materiais ($p < 0,05$).

Método Carbonila

Assim como no método aromático, cimento dual RelyX ARC e a resina Opallis Flow demonstraram grau de conversão significativamente maior que os demais materiais, mas ambos

apresentaram semelhanças com o material dual AllCem ($p>0,05$). O material cimentante Variolink Veneer, que não foi avaliado pelo método aromático, apresentou semelhanças estatísticas com Filtek Z350 Flow, Tetric Flow, RelyX Veneer e Variolink II.

Discussão

Embora a polimerização dos monômeros metacrílicos dos materiais resinosos conduza a formação de um material rígido, com alto peso molecular e uma estrutura de ligações cruzadas, uma insaturação residual ocorre principalmente na forma de grupos pendentes de metacrilato, devido ao impedimento estérico [23-24]. Os valores de grau de conversão dos materiais cimentantes obtidos neste estudo variaram de 84% a 70%, quando a banda de aromáticos foi utilizada como padrão interno, e de 80% a 65% quando se utilizou a banda da carbonila. O método de avaliação utilizando os grupamentos aromáticos como padrão interno de referência mostrou menores desvios-padrão e uma média de valores de conversão maior do que na avaliação com o uso da carbonila. Adicionalmente, o Erro de Dalberg encontrado neste estudo (>8%) demonstra falta de reprodutibilidade entre os métodos.

O cálculo do grau de conversão na região do infravermelho médio dos cimentos resinosos envolvidos neste estudo, que são a base de metacrilatos, foi determinado pelo decréscimo da medida de intensidade do sinal de absorção do estiramento (C=C) do metacrilato, em 1638 cm^{-1} , à medida que o monômero metacrilato foi convertido em polímero. Alguns estudos [25-26] realizam o cálculo da conversão considerando apenas a diminuição dessas duplas C=C alifáticas antes e após a polimerização. Porém, para que os resultados sejam mais precisos, estes procedimentos espectroscópicos necessitam da presença de uma banda de absorção estável que não mude em consequência da polimerização para quantificar a variação da dupla ligação.

Os monômeros aromáticos são os responsáveis pelo aparecimento das bandas em 1536 cm^{-1} e 1610 cm^{-1} , as quais são geralmente utilizadas como padrão interno de referência nos estudos de conversão de materiais resinosos de uso odontológico [5,8,16-19,27]. No presente estudo, todos os materiais utilizados estão disponíveis comercialmente e contêm monômeros

aromáticos como o Bis-GMA e Bis-EMA, com exceção do material Variolink Veneer, que é baseado em monômeros alifáticos (UDMA, TEGDMA). Consequentemente, este material não apresenta as bandas de C=C aromáticos nos seus espectros vibracionais conforme se pode visualizar na Figura 1.

Um estudo prévio [20] analisou a conversão por meio de reflectância atenuada para misturas de UDMA que não continham estruturas aromáticas na composição, validando a utilização da banda de absorção N-H (amida) em 1537 cm^{-1} como padrão de referência interna para o cálculo da conversão destas misturas. Por outro lado, o presente estudo comparou diversas marcas comerciais com composições monoméricas variadas. Desta forma, a utilização do padrão interno da amida para misturas de UDMA somente para o Variolink Veneer não seria adequado, pois nem todos os materiais possuem este monômero na sua composição (Fig. 1). Alguns autores empregam bandas internas de referência diferentes para materiais com diferentes matrizes poliméricas e comparam os resultados sem considerar os distintos métodos de obtenção do grau de conversão [28-29].

A primeira hipótese formulada para este estudo foi rejeitada, uma vez que os resultados demonstraram haver diferenças significantes no grau de conversão entre as diversas marcas comerciais, independente do método de avaliação.

A polimerização dos cimentos resinosos depende de fatores como o comportamento óptico do material restaurador [7,30-31], o modo de ativação do cimento resinoso [3,4,7,27] e as características da unidade fotopolimerizadora utilizada para a ativação do cimento [7,26]. Neste estudo, o material utilizado para simulação da faceta foi o Empress Esthetic, uma cerâmica de vidro a base de leucita que apresenta distribuição homogênea dos seus pequenos cristais, o que lhe confere excelentes propriedades ópticas em relação à transmitância e irradiância de luz [30].

Em um estudo prévio [32], não foram encontradas diferenças no grau de conversão do cimento RelyX ARC utilizado no modo dual quando polimerizado diretamente ou com discos de Empress Esthetic com espessuras de 0,7 mm, 1,4 mm e 2 mm. Este resultado pode ser justificado pela alta translucidez da cerâmica empregada e ainda pelo modo de ativação do material cimentante.

No presente estudo, o cimento RelyX ARC mostrou maiores valores de grau de conversão com ambos os métodos de avaliação. Uma provável explicação seria a composição da matriz resinosa, baseada na associação Bis-GMA/TEGDMA, que promove um sinergismo na taxa de polimerização [33]. Porém, a resina Opallis Flow também apresentou altos índices de grau de conversão, mesmo sendo composta por uma matriz de Bis-GMA/TEGDMA/Bis-EMA. Moraes et al. [34] avaliaram as propriedades de agentes de cimentação resinosos experimentais nos quais o Bis-GMA e/ou TEGDMA foram substituídos por quantidades crescentes de Bis-EMA. Os resultados de grau de conversão por reflectância atenuada foram mais elevados para a associação Bis-GMA/TEGDMA, mas a adição de Bis-EMA na maioria das concentrações não mostrou diferença significativa. Este trabalho evidenciou que maiores quantidades de TEGDMA na matriz resinosa conduz a melhores resultados de grau de conversão devido ao tamanho reduzido da cadeia alifática deste monômero, promovendo maior mobilidade e reação de polimerização numa maior extensão que o Bis-GMA e o Bis-EMA, que são monômeros mais viscosos. Há evidências de que maiores concentrações de fotoiniciadores também podem aumentar o grau de conversão de materiais resinosos devido à maior quantidade de moléculas disponíveis para a reação [35-36]. Esta poderia ser uma possibilidade para o comportamento diferenciado da Opallis Flow em relação às demais resinas do tipo *flow* e cimentos fotoativados.

As resinas do tipo *flow* pelas suas características de ativação por luz, viscosidade reduzida e a facilidade de manuseio [37] têm sido utilizadas como agentes de cimentação.

Porém, pouca literatura a respeito desta utilização está disponível [38-39]. Vieno et al. [39] avaliaram o grau de conversão de cimentos resinosos duais e resinas tipo *flow*, entre os quais Variolink II e Tetric Flow, sob material indireto resinoso com diferentes espessuras. Os resultados não demonstraram diferenças significantes no desempenho dos materiais duais e fotoativados quando sob material indireto de fina espessura (1 mm). Da mesma forma, o presente estudo demonstrou semelhanças entre os referidos materiais, quando a carbonila foi utilizada como padrão interno.

Os resultados do presente estudo comprovaram que o grau de conversão foi material dependente. A literatura sugere que as propriedades físicas dos compósitos fotoativados são diretamente influenciadas pelo nível de conversão atingido durante a polimerização [17]. Porém, estas propriedades parecem ser dependentes de outras variáveis e não simplesmente do número de metacrilatos não reagidos presentes no material. Fatores como a natureza da matriz, tipo de partícula, volume da partícula, adesão interfacial entre carga-matriz, e modo de polimerização podem influenciar as propriedades dos materiais resinosos [32, 33, 40]. De fato, Emami et al. reportam que o grau de conversão dos materiais resinosos não está necessariamente diretamente correlacionado com suas propriedades mecânicas [41]. Um estudo avaliando as propriedades de diferentes cimentos resinosos mostrou maiores valores de resistência flexural para o Variolink II e semelhança na dureza quando comparado ao RelyX ARC, apesar deste último ter apresentado maior grau de conversão [5]. Além do maior conteúdo de carga, outra possível explicação para o comportamento do Variolink II pode ser a presença de uretano dimetacrilato (UDMA), que é mais flexível que o Bis-GMA, o que facilita a migração de radicais livres e aumenta a densidade de ligações cruzadas [5].

O desempenho clínico em longo prazo não depende apenas do grau de conversão do material cimentante, mas sim de um conjunto de propriedades relacionadas à composição do material e à estratégia de polimerização empregada.

Conclusões

Dentro das limitações deste estudo, pode-se concluir que:

- diferentes padrões internos de referência para cálculo do grau de conversão implicam em diferentes resultados e não devem ser utilizados para comparações no mesmo estudo;
- o pico da carbonila ($\sim 1720\text{ cm}^{-1}$) se mostrou uma alternativa viável de padrão interno de referência para materiais a base de metacrilatos

3.1.3. Referências

1. Asmussen E. Factors affecting the color stability of restorative resins. *Acta Odontol Scand*, 1983; 41:11-18.
2. Hekimoğlu C, Anil N and Etikan I. Effect of accelerated aging on the color stability of cemented laminate veneers. *Int J Prosthodont*, 2000; 13:29-33.
3. Hofmann N, Papsthart G, Hugo B and Klaiber B. Comparison of photo-activation versus chemical or dual-curing of resin-based luting cements regarding flexural strength, modulus and surface hardness. *J Oral Rehabil*, 2001; 28:1022-1028.
4. Braga RR, Cesar PF and Gonzaga CC. Mechanical properties of resin cements with different activation modes. *J Oral Rehabil*, 2002; 29:257-262.
5. Kumbuloglu O, Lassila LV, User A and Valttu PK. A study of the physical and chemical properties of four resin composite luting cements. *Int J Prosthodont*, 2004; 17:357-363.
6. Santos GC Jr, El-Mowafy O, Rubo JH and Santos MJ. Hardening of dual-cure resin cements and a resin composite restorative cured with QTH and LED curing units. *J Can Dent Assoc*, 2004; 70:323-328.
7. Pick B, Gonzaga CC, Junior WS, Kawano Y, Braga RR and Cardoso PE. Influence of curing light attenuation caused by aesthetic indirect restorative materials on resin cement polymerization. *Eur J Dent*, 2010; 4:314-323.
8. Arrais CA, Giannini M and Rueggeberg FA. Kinetic analysis of monomer conversion in auto- and dual-polymerizing modes of commercial resin luting cements. *J Prosthet Dent*, 2009; 101:128-136.
9. Yan YL, Kim YK, Kim KH and Kwon TY. Changes in degree of conversion and microhardness of dental resin cements. *Oper Dent*, 2010; 35:203-210.

10. Mirabella F.M. Internal reflection spectroscopy. *Appl Spectrosc Rev*, 1985; 21:45-178.
11. Kellner R, Fischböck G and Minisch C. FTIR-Microscopy versus FTIR-ATR-spectroscopy for the analysis of multilayer polymer films. *Microchim Acta*, 1986; 88:271-279.
12. Toft J, Kvalheim OM, Karstang TV, Christy AA, Kleveland K and Henriksen A. Analysis of nontransparent polymers: mixture design, second derivative attenuated total internal reflectance FT-IR, and multivariate calibration. *Appl Spectrosc*, 1992; 46:1002-1008.
13. Buffeteau T, Desbat B and Eyquem D. Attenuated total reflection Fourier transform infrared microspectroscopy: theory and application to polymer samples. *Vibrational Spectroscopy*, 1996; 11:29-36.
14. Skoog DA, West DM, Holler FJ. *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 7th ed. New York: Saunders; 1996.
15. Crews P, Rodríguez J, Jaspars M. *Organic Structure Analysis*. Oxford: Oxford Univ. Press; 1998.
16. Asmussen E. Factors affecting the quantity of remaining double bonds in restorative resin. *Scand J Dent Res*, 1982; 90:490-496.
17. Ferracane JL and Greener EH. The effect of resin formulation on the degree of conversion and mechanical properties of dental restorative resins. *J Biomed Mater Res*, 1986; 20:121-131.
18. Rueggeberg FA and Craig RG. Correlation of parameters used to estimate monomer conversion in a light-cured composite. *J Dent Res*, 1988; 67:932-937.

19. Ferracane JL, Berge HX and Condon JR. In vitro aging of dental composites in water-- effect of degree of conversion, filler volume, and filler/matrix coupling. *J Biomed Mater Res*, 1998; 42:465-472.
20. Guerra RM, Durán I and Ortiz P. FTIR monomer conversion analysis of UDMA-based dental resins. *J Oral Rehabil*, 1996; 23:632-637.
21. Baroudi K, Saleh AM, Silikas N and Watts DC. Shrinkage behaviour of flowable resin-composites related to conversion and filler-fraction. *J Dent*, 2007; 35:651-655.
22. Ferracane JL. Correlation between hardness and degree of conversion during the setting reaction of unfilled dental restorative resins. *Dent Mater*, 1985; 1:11-14.
23. Khatri CA, Stansbury JW, Schultheisz CR and Antonucci JM. Synthesis, characterization and evaluation of urethane derivatives of Bis-GMA. *Dent Mater*, 2003; 19:584-588.
24. Bayne SC. Dental biomaterials: where are we and where are we going? *J Dent Educ*, 2005; 69:571-585. Review.
25. Ozturk N, Usumez A, Usumez S and Ozturk B. Degree of conversion and surface hardness of resin cement cured with different curing units. *Quintessence Int*, 2005; 36:771-777.
26. Ozyesil AG, Usumez A and Gunduz B. The efficiency of different light sources to polymerize composite beneath a simulated ceramic restoration. *J Prosthet Dent*, 2004; 91:151-157.
27. Arrais CA, Rueggeberg FA, Waller JL, de Goes MF and Giannini M. Effect of curing mode on the polymerization characteristics of dual-cured resin cement systems. *J Dent*, 2008; 36:418-426.

28. Atai M, Nekoomanesh M, Hashemi SA and Amani S. Physical and mechanical properties of an experimental dental composite based on a new monomer. *Dent Mater*, 2004; 20:663-668.
29. Vrochari AD, Eliades G, Hellwig E and Wrbas KT. Curing efficiency of four self-etching, self-adhesive resin cements. *Dent Mater*, 2009; 25:1104-1108.
30. Dias MC, Piva E, de Moraes RR, Ambrosano GM, Sinhoreti MA and Correr-Sobrinho L. UV-Vis spectrophotometric analysis and light irradiance through hot-pressed and hot-pressed-veneered glass ceramics. *Braz Dent J*, 2008; 19:197-203.
31. Blackman R, Barghi N and Duke E. Influence of ceramic thickness on the polymerization of light-cured resin cement. *J Prosthet Dent*, 1990; 63:295-300.
32. Moraes RR, Brandt WC, Naves LZ, Correr-Sobrinho L and Piva E. Light- and time-dependent polymerization of dual-cured resin luting agent beneath ceramic. *Acta Odontol Scand*, 2008; 66:257-261.
33. Sideridou I, Tserski V and Papanastasiou G. Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate based dental resins. *Biomaterials*, 2002; 23:1819-1829.
34. Moraes RR, Sinhoreti MA, Correr-Sobrinho L, Ogliari FA, Piva E and Petzhhold CL. Preparation and evaluation of dental resin luting agents with increasing content of bisphenol-A ethoxylated dimethacrylate. *J Biomater Appl*, 2010; 24:453-473.
35. Yoshida K and Greener EH. Effect of photoinitiator on degree of conversion of unfilled light-cured resin. *J Dent*, 1994; 22:296-299.

36. Schneider LF, Pfeifer CS, Consani S, Prahl AS and Ferracane JL. Influence of photoinitiator type on the rate of polymerization, degree of conversion, hardness and yellowing of dental resin composites. *Dent Mater*, 2008; 24:1169-1177.
37. Bayne SC, Thompson JY, Swift EJ Jr, Stamatiades P and Wilkerson M. A characterization of first-generation flowable composites. *J Am Dent Assoc*, 1998; 129:567-577.
38. Barceleiro M de O, De Miranda MS, Dias KR and Sekito T Jr. Shear bond strength of porcelain laminate veneer bonded with flowable composite. *Oper Dent*, 2003; 28:423-428.
39. Vieno S, Madini L, Barabanti N, Alessandri I, Gagliani M and Cerutti A. Indirect resin composite restorations: evaluation of polymerization of luting agents by means of micro-Raman spectrophotometry. *Minerva Stomatol*, 2009; 58:1-8.
40. Turssi CP, Ferracane JL and Vogel K. Filler features and their effects on wear and degree of conversion of particulate dental resin composites. *Biomaterials*, 2005; 26:4932-4937.
41. Emami N and Söderholm K. Young's modulus and degree of conversion of different combination of light-cure dental resins. *Open Dent J*, 2009; 3:202-207.

3.1.4 Tabelas

Tabela 1: Materiais usados no estudo:

Material	Fabricante	Classificação	Composição	Carga	Lote
RelyX ARC (RA)	3M-ESPE, St. Paul, MN, EUA	Cimento resinoso dual	Bis-GMA, TEGDMA, carga de zircônia/sílica, pigmentos, amina, fotoiniciador, peróxido de benzoíla.	67.5% peso	GHHM
AllCem (AC)	FGM Produtos Odontol (Joinville, SC, Brasil)	Cimento resinoso dual	Bis-GMA, Bis-EMA, TEGDMA, co-iniciadores, canforoquinona e peróxido de benzoíla, partículas de vidro de bário-alumino silicato e nanopartículas de dióxido de silício	68% peso	111008
Variolink II (VA)	Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein	Cimento resinoso dual	Bis-GMA, UDMA, TEGDMA, vidro de bário, trifluoreto de itérbio, vidro de fluorsilicato de bário e alumínio, óxidos mistos esferoidais, peróxido de benzoíla, iniciador, estabilizador e pigmentos.	71% peso	L11781 J26626
RelyX Veneer (RV)	3M-ESPE, St. Paul, MN, EUA	Cimento resinoso fotopolimerizável	Bis-GMA, TEGDMA, carga de zircônia/sílica, dimetacrilato	66% peso	8CT
Variolink Veneer (VV)	Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein	Cimento resinoso fotopolimerizável	UDMA, TEGDMA, dióxido de silício, trifluoreto de itérbio, estabilizadores e pigmentos.	40% volume	K51676
Filtek Z350 Flow (FZ)	3M-ESPE, St. Paul, MN, EUA	Resina tipo <i>flow</i>	Bis-GMA, Bis-EMA, TEGDMA, carga de zircônia/sílica	65% peso	7ER
Opallis Flow (OF)	FGM Produtos Odontol (Joinville, SC, Brasil)	Resina tipo <i>flow</i>	Bis-GMA, Bis-EMA, TEGDMA Micropartículas de vidro de bário-alumino silicato e nanopartículas de dióxido de silício, canforoquinona, co-iniciadores, estabilizadores e pigmentos	72% peso	050308
Tetric Flow (TF)	Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein	Resina tipo <i>flow</i>	Bis-GMA, UDMA e TEGDMA, vidro de bário, trifluoreto de itérbio, vidro de fluorsilicato de bário e alumínio, óxido de silício	64,6% peso	K2572 4
Bis-GMA: Bisfenol-A glicidil metacrilato, TEGDMA: Trietilenoglicol dimetacrilato; UDMA: Uretanodimetacrilato; Bis-EMA: Bisfenol-A hidroxietil-éter dimetacrilato					

Tabela 2: Valores médios (DP) de grau de conversão (%) para os grupos avaliados nos métodos aromático e carbonila.

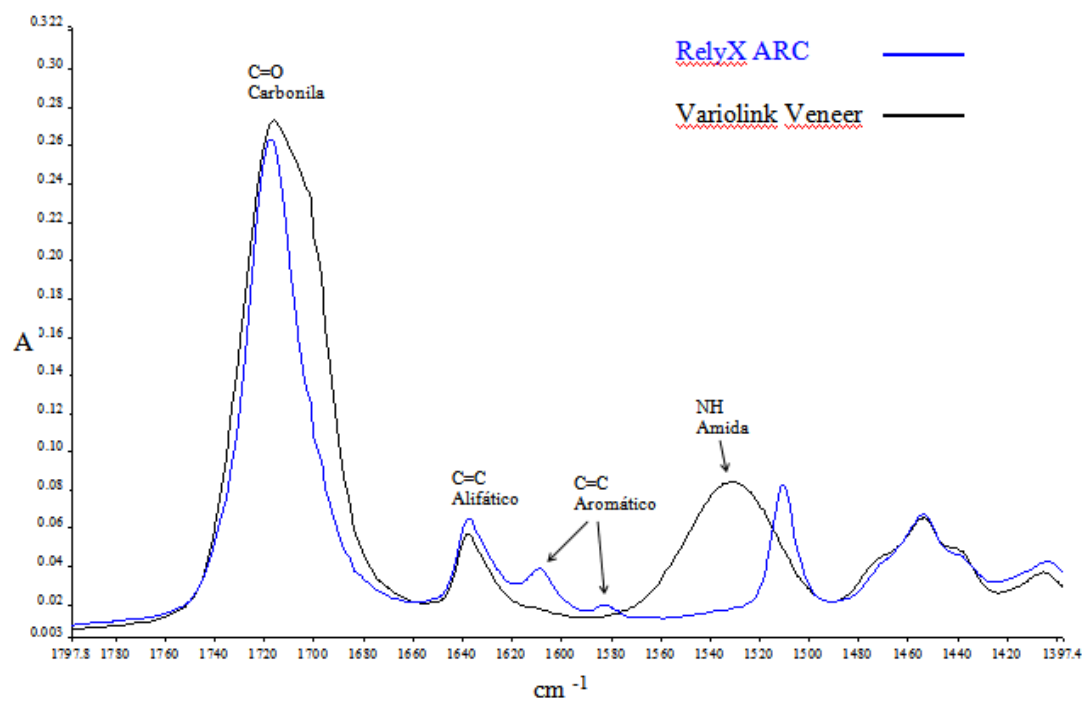
Materiais	Aromático	Carbonila
RelyX ARC	84,39 (0,24) Aa	80,45 (1,94) Ab
AllCem	77,90 (0,73) Ba	77,87 (6,20) ABa
Variolink II	75,19 (0,82) BCa	72,51 (6,89) BCa
RelyX Veneer	73,79 (1,43)Ca	64,09 (3,67) Db
Variolink Veneer	ND	68,59 (6,25) CD
Filtek Z350 Flow	76,12 (1,61) BCa	68,55 (5,42) CDb
Opallis Flow	82,82 (0,67) Aa	77,84 (2,66) ABb
Tetric Flow	70,30 (0,87) Da	65,37 (6,09) CDa

Grupos com diferentes letras maiúsculas indicam diferenças estatisticamente significantes em colunas.

Grupos com diferentes letras minúsculas indicam diferenças estatisticamente significantes em linhas ($p < 0,05$).

3.1.5. Figuras

Figura 1: Espectro dos materiais Variolink Veneer e RelyX ARC antes da polimerização, demonstrando ausência de bandas de C=C aromáticos no material Variolink Veneer



3.1.6. Anexos

3.1.6.1 Anexo 1– Ilustrações Adicionais para Materiais e Método

Confecção do disco cerâmico

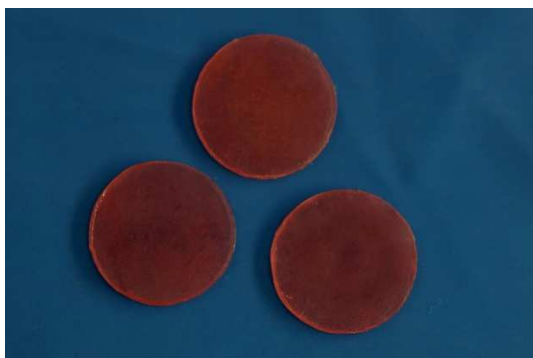


Fig 1: Discos de cera (17 mm X 1 mm)

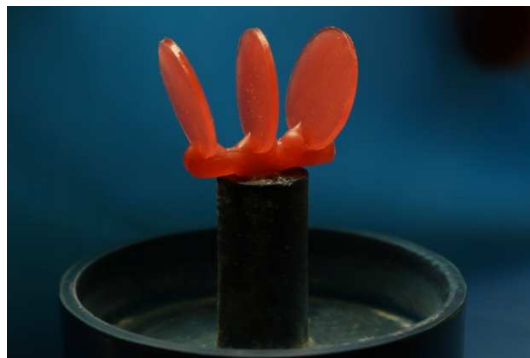


Fig 2: Discos posicionados na base



Fig 3: Colocação do cilindro



Fig 4: Revestimento vazado



Fig 5: Discos de cera incluídos



Fig 6: Forno para evaporação da cera



Fig 7: Forno EP 600 (Ivoclar)



Fig 8- Colocação da pastilha no revestimento em forno pré-aquecido



Fig 9: Tubo de pastilhas cerâmicas



Fig 10: Pastilhas Empress Esthetic ETC 2



Fig 11: Posicionamento do êmbolo sobre as pastilhas

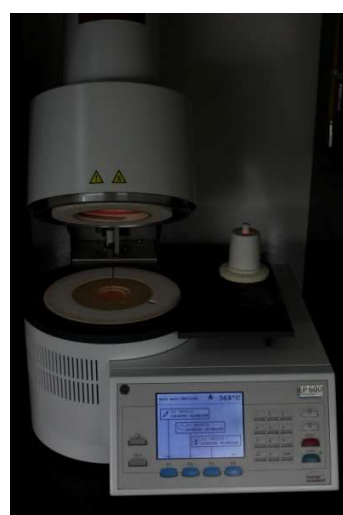


Fig 12: Término do processo de injeção da cerâmica



Fig 13: Delimitação da altura do êmbolo



Fig 14: corte do revestimento com disco de carborundum



Fig 15: Separação do êmbolo do restante do revestimento



Fig 16: Revestimento separado em 2 partes



Fig 17: Jato de óxido de alumínio



Fig 18: Eliminação grosseira do revestimento com pressão de 4 bar

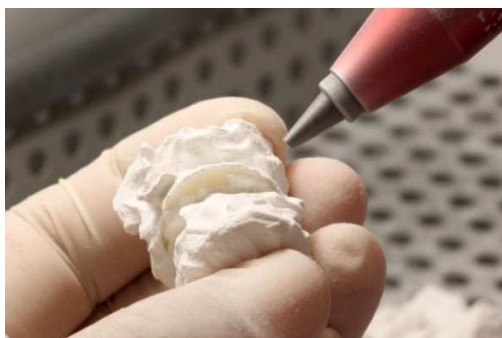


Fig 19: Eliminação grosseira do revestimento com pressão de 1 bar

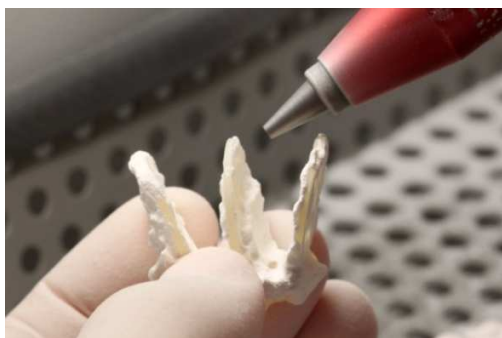


Fig 20: Eliminação grosseira do revestimento com pressão de 2 bar



Fig 21: Vista de um disco cerâmica após corte do sprue



Fig 22: Disco cerâmico após acabamento

Materiais cimentantes avaliados no estudo



Fig 23: Cimentos duais: RelyX ARC, AllCem, Variolink II



Fig 24: Cimentos fotoativados: RelyX Veneer e Variolink Veneer



Fig 25: Resinas compostas tipo *flow*: Opallis Flow, Tetric Flow e Filtek Z350 Flow

Equipamentos utilizados neste estudo



Fig 26: Unidade fotopolimerizadora de LED (Bluephase, Ivoclar)

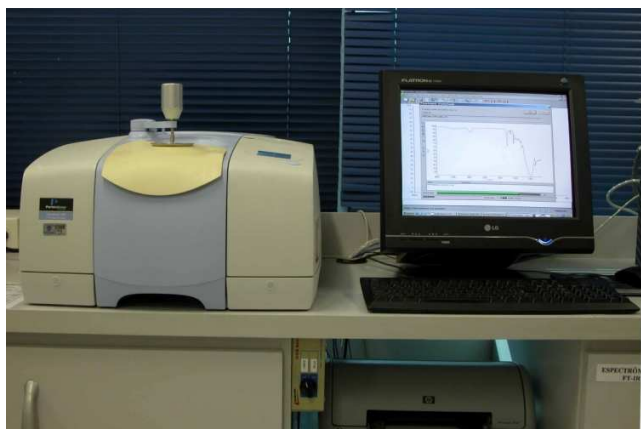


Fig 27: Espectrômetro de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) Spectrum 100 – Perkin Elmer



Preparação do espécime

Fig 28: Área do disco cerâmico demarcada sobre a lâmina de acetato

3.1.6.2 Anexo 2 – NORMAS PARA PUBLICAÇÃO NO PERIÓDICO DENTAL MATERIALS

Dental Materials

Official Publication of the [Academy of Dental Materials](http://ees.elsevier.com/dema)

Guide for Authors

Authors are requested to submit their original manuscript and figures via the online submission and editorial system for Dental Materials. Using this online system, authors may submit manuscripts and track their progress through the system to publication. Reviewers can download manuscripts and submit their opinions to the editor. Editors can manage the whole submission/review/revise/publish process. Please register at: <http://ees.elsevier.com/dema>.

Dental Materials now only accepts online submissions.

The Artwork Quality Control Tool is now available to users of the online submission system. To help authors submit high-quality artwork early in the process, this tool checks the submitted artwork and other file types against the artwork requirements outlined in the Artwork Instructions to Authors on www.elsevier.com/artworkinstructions. The Artwork Quality Control Tool automatically checks all artwork files when they are first uploaded. Each figure/file is checked only once, so further along in the process only new uploaded files will be checked.

Manuscripts

The journal is principally for publication of **Original Research Reports**, which should preferably investigate a defined hypothesis. Maximum length 6 journal pages (approximately 20 double-spaced typescript pages) including illustrations and tables.

Systematic Reviews will however be considered. Intending authors should communicate with the Editor beforehand, *by email*, outlining the proposed scope of the review. Maximum length 10 journal pages (approximately 33 double-spaced typescript pages) including figures and tables.

Three copies of the manuscript should be submitted: each accompanied by a set of illustrations. The requirements for submission are in accordance with the "Uniform Requirements for Manuscripts Submitted to Biomedical Journals", *Annals of Internal Medicine*, 1977, 126, 36-47. All manuscripts must be written in American English. Authors are urged to write as concisely as possible.

The Editor and Publisher reserve the right to make minimal literary corrections for the sake of clarity. Authors for whom English is not the first language should have their manuscripts read by colleagues fluent in English. If extensive English corrections are needed, authors may be charged for the cost of editing. For additional reference, consult issues of *Dental Materials* published after January 1999 or the Council of Biology Editors Style Manual (1995 ed.).

All manuscripts should be accompanied by a **letter of transmittal**, signed by each author, and stating that the manuscript is not concurrently under consideration for publication in another journal, that all of the named authors were involved in the work leading to the publication of the paper, and that all the named authors have read the paper before it is submitted for publication.

Always keep a backup copy of the electronic file for reference and safety.

Manuscripts not conforming to the journal style will be returned. In addition, manuscripts which are not written in fluent English will be rejected automatically without refereeing.

Format

General

- number all pages consecutively.
- type double-spaced on A4 or 8.5 x 11-inch bond paper, with margins of 30 mm.
- double-space references.
- indent or space paragraphs.
- arrange article in the following order: Title, Abstract, Introduction, Materials and Methods, Results, Discussion, Conclusion, Acknowledgements, References, Tables, Figures, Captions.
- start each section on a separate page.

Title page

- Title (capitalize the first letter of the first word) e.g. Comparison of the color stability of ten new composites.
- Authors (first name, middle initial, surname) e.g. Kenneth J. Anusavice 1, Victoria Marker 2
- Authors' addresses (abbreviated) e.g.
1 Department of Biomaterials, University of Florida, Gainesville, Florida, USA
2 Department of Biomaterials Science, Baylor College of Dentistry, Dallas, Texas, USA
- Short Title (45 characters) e.g Color stability of composites
- **Corresponding Author details (essential): Name, complete address, phone, fax, and E-mail numbers**

Abstract (structured format)

- 250 words or less.
- subheadings should appear in the text of the abstract as follows: Objectives, Methods, Results, Significance. (For Systematic Reviews: Objectives, Data, Sources, Study selection, Conclusions). The Results section may incorporate small tabulations of data, normally 3 rows maximum.

Keywords

Up to 10 keywords should be supplied e.g. dental material, composite resin, adhesion.

Introduction

This must be presented in a structured format, covering the following subjects, although actual subheadings should not be included:

- succinct statements of the issue in question;
- the essence of existing knowledge and understanding pertinent to the issue (reference);
- the aims and objectives of the research being reported relating the research to dentistry, where not obvious.

Materials and methods

- describe the procedures and analytical techniques.
- only cite references to published methods.
- include at least general composition details and batch numbers for all materials.
- identify names and sources of all commercial products e.g.
"The composite (Silar, 3M Co., St. Paul, MN, USA)..."
"... an Au-Pd alloy (Estheticor Opal, Cendres et Metaux, Switzerland)."
- specify statistical significance test methods.

Results

- refer to appropriate tables and figures.
- refrain from subjective comments.
- make no reference to previous literature.
- report statistical findings.

Discussion

- explain and interpret data.
- state implications of the results, relate to composition.
- indicate limitations of findings.
- relate to other relevant research.
- suggest directions for future research.

Conclusion (if included)

- must NOT repeat Results or Discussion
- must concisely state inference, significance, or consequences

Acknowledgements

As appropriate, e.g.:

"Based on a thesis submitted to the graduate faculty, University of Virginia, in partial fulfilment of the requirements for the M.S. degree."

"This investigation was supported in part by Research Grant DE 00000 from the National Institute of Dental Research, Bethesda, MD 20892."

References - must now be given **according to the following numeric system**:

Cite references in text in numerical order. Use square brackets: in-line, not superscript e.g. [23]. All references must be listed at the end of the paper, double-spaced, without indents. For example:

1. Moulin P, Picard B and Degrange M. Water resistance of resin-bonded joints with time related to alloy surface treatments. *J Dent*, 1999; 27:79-87.
 2. Taylor DF, Bayne SC, Sturdevant JR and Wilder AD. Comparison of direct and indirect methods for analyzing wear of posterior composite restorations. *Dent Mater*, 1989; 5:157-160.
- Avoid referencing abstracts if possible. If unavoidable, reference as follows:
3. Demarest VA and Greener EH. Storage moduli and interaction parameters of experimental dental composites. *J Dent Res*, 1996; 67:221, Abstr. No. 868.

Tables and figures

All tables and figures must be thoroughly discussed in the text of the manuscript.

Tables

- one table to a page, each with a title.
- number tables in order of mention using Arabic numerals.
- must be able to "stand alone" apart from text.
- when appropriate, standard deviations of values should be indicated in parentheses; (do NOT use $\pm$ notation).
- results of statistical analysis must be included, use superscript letters to indicate significant differences.
- for explanatory footnotes, use symbols (*, #, **, ##).

Figures

- Do not import the figures into the text file but, instead, indicate their approximate locations directly in the electronic text. Images to be supplied separately in jpg, gif or other graphics file.
- only black and white photographs for print publication.
- omit titles and other information contained in the figure caption.
- maximum of 6 figures per manuscript.
- figures grouped together should have similar dimensions and be labelled "a, b, c", etc.
- place magnification markers directly on the micrographs.
- authors should consider that the majority of figures will be reduced to the width of a single column (approximately 85 mm). Preferably figures should exactly match, or be no more than 1.5 times that width.
- authors can indicate if they feel a figure should be full page width.

Dental Materials has been selected for inclusion in a new 'colourful e-products' workflow. Figures that appear in black and white in the printed version of the journal can be IN COLOUR, online, in ScienceDirect. Authors wishing to make use of this facility should ensure that 1. the artwork is in an acceptable format (TIFF, EPS or MS Office files) and at the correct resolution 2. RGB colourspace is used and 3. for colour online and black and white in print, both colour and black and white artwork (file and/or hardcopy) is provided. **There will be no charges to the authors for colour figures online.**

Graphs

- unique, concise axis labels; do not repeat the Figure caption.
- uniform size for graphs of similar type.
- type size that will be easily read when the graph is reduced to one column width.
- lines that are thick and solid (100% black).

Captions to tables and figures

- list together on a separate page.
- should be complete and understandable apart from the text.
- include key for symbols or abbreviations used in Figures.
- individual teeth should be identified using the FDI two-digit system.

General Notes on Text

Abbreviations and acronyms: terms and names to be referred to in the form of abbreviations or

acronyms must be given in full when first mentioned.

Correct Usage

- use S.I. units (International System of Units). If non-SI units must be quoted, the SI equivalent must immediately follow in parentheses.
- use correct symbols for μ , L (as in μm , mL, etc.)
- put leading zeros in all numbers less than 1.0
- write out number of ten or fewer (ten rats) except when indicating inanimate quantities (10 mL)
- always use digits for dates, dimensions, degrees, doses, time, percentages, ratios, statistical results, measurements, culture cells, and teeth.
- the complete names of individual teeth must be given in the text.

General Policy

- receipt of manuscripts will be acknowledged.
- after initial review, authors will be notified of status.
- every effort is made to obtain timely reviews; please remember that the referees and the editor are volunteers.
- a list of revisions and responses to reviewers' critiques must accompany resubmitted revised manuscripts.

On Submission: Agreement, by the act of ticking a box, to the statement, "This paper has been compiled with the knowledge, input and approval of all the named authors."

On acceptance, authors will be required to sign a **transfer of copyright agreement**. If figures, tables, or other excerpts, are included from copyrighted works the author is responsible for obtaining written permission from the copyright holder prior to submitting the final version of the paper. Full credit must be given to such sources.

Offprints and page charges: no page charges are levied on articles published in *Dental Materials*. Each corresponding author receives 25 offprints of their article free of charge after it has been published; they will also have the opportunity to order additional copies.

Submission Package Checklist:

- *letter of transmittal* signed by all authors.
- One electronic copy of the manuscript.
- One electronic copy of each image and table, all labelled.

For further guidance on electronic submission, please contact Author Services, Log-In Department, Elsevier Ltd, The Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford, OX5 1GB, UK. E-mail: authors@elsevier.co.uk, fax: +44 (0)1865 843905, tel: +44 (0)1865 843900.

Title**3.2 Study of different internal reference standards for the degree of conversion analysis of resin-based materials by FTIR**

Lucí Regina P. Archegas 1, Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira 2, Evelise M. Souza 1.

1- School of Dentistry, Pontifical Catholic University of Parana, Curitiba, Parana, Brazil.

2- Department of Chemistry, Federal University of Parana, Curitiba, Parana, Brazil.

Short Title

Degree of conversion with different internal standards

Corresponding Author:

Evelise M. Souza

R. Imaculada Conceicao, 1155 Prado Velho

Curitiba - PR - Brazil

CEP 80215-901

Phone: 55 41 3271 1637

Fax: 55 41 3271-1405

E-mail: evesouza@yahoo.com

3.2.1 Abstract

Resin materials that do not contain aromatic monomers require an internal reference standard different from the 1610 cm^{-1} standard commonly used to calculate the degree of conversion (DC).

Objectives: The objective of this study was to use different internal reference standards to investigate the DC of dual-cured resin cements, light-cured resin cements and flowable resins.

Methods: RelyX ARC, AllCem, Variolink II, RelyX Veneer, Variolink Veneer, Filtek Z350 Flow, Opallis Flow and Tetric Flow were used to produce $50\text{ }\mu\text{m}$ films. The DC of the materials was determined using ATR-FTIR to measure the variation in intensity of the vinyl C=C band at 1636 cm^{-1} before and after polymerization. The internal reference standards used were 1610 cm^{-1} (aromatic method) and 1720 cm^{-1} (carbonyl method). The data were analyzed with two-way ANOVA, the Games-Howell test and the Pearson correlation test.

Results: RelyX ARC cement and Opallis Flow resin had significantly higher DCs than the other materials for both methods but were similar to AllCem for the carbonyl method. The Pearson test revealed a positive correlation between the methods ($r^2=0.74$), and the Dahlberg error was 25.63%. The DC of the luting agents was material-dependent.

Significance: Different internal reference standards for calculating DC lead to different results and should not be used for comparisons in the same study. The carbonyl band proved adequate as an internal standard for methacrylate-based materials that do not have an aromatic grouping.

Keywords: degree of conversion, FTIR, resin cement, flowable resin.

3.2.2 Complete Manuscript 1

Introduction

Light-cured cements are considered more appropriate for bonding ceramic veneers because of their color stability and working time [1-2]. However, dual cements can be also used because of their chemical curing in areas where there is limited light [3], a feature that has been shown to improve their mechanical properties [3-7] and degree of conversion compared with light-cured or chemically cured cements [7-9].

Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy is considered a suitable method for evaluating degree of conversion. More specifically, attenuated total reflectance (ATR) FTIR is a technique for generating infrared spectra that normally requires minimum sample preparation and provides fast, easy analysis of highly absorbing materials. The technique is useful for acquiring information about the properties or conditions of the surface of a material, including identification, modification and adsorption [10]. ATR spectroscopy is used as a quantitative analysis method in the mid-infrared range (MIR, from 4000 to 400 cm^{-1}) for the quantitative determination of polymers, particularly non-transparent ones that cannot be analyzed by transmittance spectroscopy [11-13].

A quantitative study involving a comparison of different samples requires that a reference signal common to all the spectra be used [14-15]. A number of factors must be taken into consideration when choosing this reference signal (band or peak). The signal chosen must be a high intensity one to minimize the impact of any errors inherent to the process when measuring the intensity. It must also be in a clean region of the spectrum so that it is not affected by neighboring signals and any difficulties drawing the base line are

minimized. When the degree of conversion is being determined, the reference signal cannot be related to a functional group that is involved in the reaction in question, nor must it undergo any change in intensity during the reaction [14-15]. The choice of internal reference standard is fundamental in eliminating physical differences between the various samples analyzed, which could interfere with the profiles of the spectra.

In the MIR region, the degree of conversion is calculated by determining the fall in the measured intensity (or area) of the absorption band of the methacrylate C=C stretch at 1638 cm^{-1} as the methacrylate monomer is converted into a polymer. The degree of conversion can be calculated much more reliably if there is a linear relationship between the absorbance of the aromatic C=C signal and the number of residual olefinic double bonds, as the Lambert-Beer law states. Dental composites generally contain mixtures of bisphenol A-glycidyl methacrylate (Bis-GMA) as the main monomer. Because of this, the aromatic band at 1610 cm^{-1} has been used as the internal reference standard in various studies of the degree of conversion of these materials [5,8,16-19].

Like composite resins, resin luting agents have undergone various changes in their composition and now include new urethane dimethylacrylate (UDMA)-based composites, which do not have aromatic monomers. Guerra et al. [20] showed that the amide (N-H) absorption peak at 1537 cm^{-1} is useful as an internal reference standard for calculating the degree of conversion of UDMA-based materials in the absence of aromatic monomers such as Bis-GMA and bisphenol A ethoxylate dimethacrylate (Bis-EMA). However, the same internal reference standard cannot be used to compare the degree of conversion of resin materials based on amide groups with that of other resin materials based on aromatic groups as the former do not contain aromatic rings in their structure. In such cases, a band

common to all the materials being analyzed must be used to determine the degree of conversion. The carbonyl band in the ester group (C=O) at 1720 cm^{-1} is characterized by a high-intensity signal present in all the methacrylic monomers and found in the molecule in the same molar proportion as the vinyl bonds [15]. In the present study, this band, which is present in all the materials investigated, is used as the internal reference standard (carbonyl method) to calculate the degree of conversion, and the results obtained using it are compared with those obtained using the aromatic band at 1610 cm^{-1} (aromatic method).

The objectives of this study were therefore to: a) determine the degree of conversion by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) of light-cured resin cements, dual-cured resin cements and flowable resins using the aromatic and carbonyl methods; and b) correlate the results for the degree of conversion obtained using each method to determine their viability.

The null hypotheses to be evaluated in the study are that there are no differences in degree of conversion between the different luting materials and between the different methods investigated.

Materials and Methods

The materials used in the study, together with their respective manufacturers, classification, composition, filler content and batch number, are shown in Table 1. All materials used were A3 shade or similar and were used in accordance with the manufacturers' instructions for bonding ceramic veneers.

Preparing the ceramic disk

IPS Empress Esthetic (Ivoclar Vivadent AG., Schaan, Liechtenstein) leucite glass pressed-ceramic in shade ETC 2 was used to build a 16 mm-diameter and 1 mm-thick ceramic disk to simulate an esthetic veneer. The material was processed in a press furnace intended specifically for that purpose (EP 600, Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) following the firing instructions recommended by the manufacturer. After the investment had been removed by sandblasting with a 100 μm aluminum oxide, the specimens were finished and manually polished with 280 to 2200 grit SiC paper to a final thickness of 0.75 mm.

Preparation of the specimens to determine the degree of conversion

A small amount of each material was placed between two transparent acetate films compressed between a glass plate and glass slide using a pair of locking pliers to produce a thin film of material approximately 50 μm thick [16,21]. The glass slide was then replaced by the ceramic disk, and the material was light cured with a LED curing unit (Bluephase, Ivoclar Vivadent AG., Schaan, Liechtenstein) placed directly on the ceramic disk for 40 seconds. Ten specimens were prepared for each type of material analyzed. The irradiance

of the equipment was checked by a radiometer (LED Radiometer, Demetron Research Corp, Danbury, CT, USA), which indicated a value of 850 mW/cm^2 . The specimens were kept between the acetate films, and the perimeter of the ceramic disk was marked in permanent ink on one of the films to highlight the central area so that only the material inside the area marked was subjected to infrared analysis. The specimens were then stored for 24 hours [9, 22] in lightproof containers at 37°C .

Determining the degree of conversion

The degree of conversion of the specimens was analyzed with a Fourier Transform infrared spectrometer (Spectrum 100, Perkin-Elmer Corp., Norwalk, CT, USA) and an attenuated total reflectance (ATR) accessory containing a ZnSe crystal. The side of the specimen facing the light-curing device was pressed against the face of the crystal to ensure maximum contact with the specimen. Transmittance spectra of the polymerized and unpolymerized materials in the range of interest (4000 to 400 cm^{-1}) were obtained with a resolution of 2 cm^{-1} after 30 scans. The analysis was carried out in a controlled room temperature of 23°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) and relative humidity of 60% ($\pm 5\%$). The Spectrum program (Perkin Elmer Corp., Norwalk, CT, USA) was used to produce the data.

To calculate the degree of conversion, we used the ratio of the vibrational intensity of the aliphatic band at 1638 cm^{-1} divided by the intensity of the internal aromatic reference band at 1610 cm^{-1} for the conventional method (or the 1720 cm^{-1} band for the carbonyl method) after the material had polymerized to the corresponding figure before polymerization, as given by the following equation:

$$DC (\%) = 100 \times \left[1 - \frac{(C=C \text{ aliphatic cured} / C=C \text{ reference band cured})}{(C=C \text{ aliphatic uncured} / C=C \text{ reference band uncured})} \right]$$

The data were recorded in a spreadsheet (Excel 4.0, Microsoft Corp., Redmond, WA, USA) and used to calculate the descriptive statistics. The SPSS 15.0 statistics program (SPSS Inc., Chicago, IL, USA) was used for all the analyses. The degree of conversion obtained with each method was analyzed with two-way ANOVA (method and material) and the Games-Howell test was used for multiple comparisons ($\alpha=5\%$). The Pearson correlation test was used to determine the correlation between the methods, and the Dahlberg error was estimated ($\alpha=5\%$).

Results

ANOVA revealed statistically significant differences between the methods and materials evaluated, as well as significant interactions between both factors ($p < 0.05$). Table 2 shows the means and standard deviations of the groups evaluated. The degree of conversion of the Variolink Veneer (VV) light-cured cement could not be determined by the aromatic method as this material does not have double bonds with an absorption peak at 1610 cm^{-1} (Fig. 1).

The Pearson test revealed a positive correlation between the methods ($r^2 = 0.74$), and the Dahlberg error was 25.63%. Pairwise analysis of the groups only revealed statistically significant similarities between the methods for AllCem, Variolink II and Tetric Flow.

Aromatic Method

RelyX ARC cement and Opallis Flow resin had significantly higher degrees of conversion than the other materials ($p < 0.05$). There were no significant differences between AllCem and Variolink II cements and Filtek Z350 Flow ($p > 0.05$). All the flowable resins differed significantly from each other. Tetric Flow resin had the smallest degree of conversion, which differed significantly from that of all the other materials ($p < 0.05$).

Carbonyl Method

As with the aromatic method, RelyX ARC cement and Opallis Flow resin had degrees of conversion significantly higher than those of the other materials with the exception of AllCem, for which the degree of conversion was similar ($p > 0.05$). Variolink

Veneer luting composite, which was not evaluated by the aromatic method, was statistically similar to Filtek Z350 Flow, Tetric Flow, RelyX Veneer and Variolink II.

Discussion

Although polymerization of methacrylic monomers in resin materials results in a stiff material with high molecular weight and a cross-linked backbone, a degree of residual unsaturation occurs, especially in the form of methacrylate pendant groups, because of steric hindrance [23-24]. The degrees of conversion of luting materials obtained in this study varied from 84% to 70% when the aromatic band was used as the internal standard, and from 80% to 65% when the carbonyl band was used. The method using the aromatic groups as the internal reference standard yielded smaller standard deviations and higher mean degrees of conversion than the carbonyl method. Furthermore, the Dahlberg error (>8%) indicated poor reproducibility between the two methods.

The degree of conversion in the mid-infrared region of the resin cements in this study (which are methacrylate-based) was calculated by determining the decrease in intensity of the methacrylate C=C stretch absorption band at 1638 cm^{-1} as the methacrylate monomer was converted into a polymer. In some studies [25-26] the degree of conversion is calculated using only the reduction in these double aliphatic C=C bonds before and after polymerization. However, for more accurate results, such spectroscopic procedures require a stable absorption band that does not change as a result of polymerization to quantify the change in the number of double bonds.

Aromatic monomers are responsible for the appearance of bands at 1536 and 1610 cm^{-1} , which are generally used as internal reference standards in studies of the conversion of resin materials for dental use [5,8,16-19,27]. In the present study, all the materials used are commercially available and contain aromatic monomers such as Bis-GMA and Bis-EMA, with the exception of Variolink Veneer, which is based on aliphatic monomers

(UDMA and TEGDMA). Variolink Veneer therefore does not contain aromatic C=C bands in its vibrational spectra, as can be seen in Figure 1.

A previous study [20] evaluated the degree of conversion by means of attenuated reflectance for UDMA mixtures that did not contain aromatic structures, validating the use of the N-H (amide) absorption band at 1537 cm^{-1} as an internal reference standard for calculating the conversion of these mixtures. However, the present study compared various commercial brands with different monomer compositions. Hence, it would not be appropriate to use the amide internal standard recommended for UDMA mixtures for Variolink Veneer as not all the materials investigated contain the UDMA monomer (Fig. 1). Some authors use different internal reference bands for materials with different polymer matrices and compare the results without taking into account the different methods used to determine the degree of conversion [28-29].

The first hypothesis in this study was rejected as the results showed that there were significant differences in the degree of conversion between different commercial brands, irrespective of the evaluation method used.

The polymerization of resin cements depends on factors such as the optical behavior of the restorative material [7,30,31], the curing mode for the resin cement [3,4,7,27] and the characteristics of the light-curing unit used to activate the cement [7,26]. In this study the material used to simulate the veneer was Empress Esthetic, a leucite-based glass ceramic that has homogeneously distributed small crystals, giving it excellent properties in terms of light transmittance and irradiance [30]. In an earlier study, no differences were found in the degree of conversion of RelyX ARC cement used in dual mode when it was cured directly or through Empress Esthetic disks with thicknesses of 0.7, 1.4 and 2 mm [32]. This result

can be explained by the high translucency of the ceramic used as well as the curing mode for the luting material.

In the present study, RelyX ARC cement had a higher degree of conversion for both methods used. A likely explanation for this is that the resin matrix is based on a combination of Bis-GMA and TEGDMA, which has a synergistic effect on the polymerization rate [33]. However, Opallis Flow composite also had high degrees of conversion even though it is based on a Bis-GMA/TEGDMA/Bis-EMA matrix. Moraes et al. [34] investigated the properties of experimental resin luting agents in which Bis-GMA and/or TEGDMA were replaced by increasing quantities of Bis-EMA. The results for the degree of conversion using attenuated reflectance were higher for the Bis-GMA/TEGDMA combination but did not change significantly for most of the combinations using Bis-EMA. Their study showed that greater quantities of TEGDMA in the resin matrix lead to a better degree of conversion as a result of the smaller size of the aliphatic chain in this monomer, promoting greater mobility and a polymerization reaction over a greater extent than Bis-GMA or Bis-EMA, which are more viscous monomers. There is evidence that higher concentrations of photoinitiators may also increase the degree of conversion of resin materials because of the greater number of molecules available for the reaction [35-36]. This could be a possible reason for the behavior of Opallis Flow was superior to that of other flowable resins and light-cured cements.

Because they are light-cured, have low viscosity and are easy to handle [37], flowable composites are being used as luting agents. However, the literature on this particular use is scarce [38-39]. Vieno et al. [39] investigated the degree of conversion of dual-cure resin cements and flowable resins, including Variolink II and Tetric flow, under

different thicknesses of indirect resin material. The results did not indicate any significant differences in performance between the dual-cured and light-cured materials when they were underneath thin (1 mm) indirect material. Similarly, the present study has shown that the results for these cements were similar when carbonyl was used as the internal standard.

The results obtained in this study show that the degree of conversion was material-dependent. The literature suggests that the physical properties of light-cured composites are directly influenced by the degree of conversion achieved during polymerization [17]. Nevertheless, these properties appear to depend on other variables rather than simply on the number of unreacted methacrylates in the material. Factors such as the type of matrix, type of filler particle, filler particle volume, adhesion at the matrix-filler interface and curing mode can influence the properties of resin materials [32, 33, 40]. Indeed, Emami et al [41] reported that the degree of conversion of resin materials is not necessarily directly related to their mechanical properties. A study of the properties of different resin cements found that Variolink II had higher values of flexural strength than RelyX ARC and similar hardness despite the higher degree of conversion observed in the latter [5]. In addition to the higher filler content, another possible explanation for the behavior of Variolink II could be the presence of urethane dimethacrylate (UDMA), which is more flexible than Bis-GMA and therefore facilitates the migration of free radicals and increases the cross-link density [5].

Long-term clinical performance depends not only on the degree of conversion of the luting material but rather on a set of properties related to the composition of the material and the polymerization strategy used.

Conclusions

Notwithstanding the limitations of this study, it can be concluded that:

- different internal reference standards for calculating the degree of conversion lead to different results and should not be used for comparisons in the same study;
- the carbonyl peak ($\sim 1720\text{ cm}^{-1}$) was found to be a viable alternative internal reference standard for methacrylate-based materials.

3.2.3 References

1. Asmussen E. Factors affecting the color stability of restorative resins. *Acta Odontol Scand*, 1983; 41:11-18.
2. Hekimoğlu C, Anil N and Etikan I. Effect of accelerated aging on the color stability of cemented laminate veneers. *Int J Prosthodont*, 2000; 13:29-33.
3. Hofmann N, Papsthart G, Hugo B and Klaiber B. Comparison of photo-activation versus chemical or dual-curing of resin-based luting cements regarding flexural strength, modulus and surface hardness. *J Oral Rehabil*, 2001; 28:1022-1028.
4. Braga RR, Cesar PF and Gonzaga CC. Mechanical properties of resin cements with different activation modes. *J Oral Rehabil*, 2002; 29:257-262.
5. Kumbuloglu O, Lassila LV, User A and Valttu PK. A study of the physical and chemical properties of four resin composite luting cements. *Int J Prosthodont*, 2004; 17:357-363.
6. Santos GC Jr, El-Mowafy O, Rubo JH and Santos MJ. Hardening of dual-cure resin cements and a resin composite restorative cured with QTH and LED curing units. *J Can Dent Assoc*, 2004; 70:323-328.
7. Pick B, Gonzaga CC, Junior WS, Kawano Y, Braga RR and Cardoso PE. Influence of curing light attenuation caused by aesthetic indirect restorative materials on resin cement polymerization. *Eur J Dent*, 2010; 4:314-323.
8. Arrais CA, Giannini M and Rueggeberg FA. Kinetic analysis of monomer conversion in auto- and dual-polymerizing modes of commercial resin luting cements. *J Prosthet Dent*, 2009; 101:128-136.

9. Yan YL, Kim YK, Kim KH and Kwon TY. Changes in degree of conversion and microhardness of dental resin cements. *Oper Dent*, 2010; 35:203-210.
10. Mirabella F.M. Internal reflection spectroscopy. *Appl Spectros Rev*, 1985; 21:45-178.
11. Kellner R, Fischböck G and Minisch C. FTIR-Microscopy versus FTIR-ATR-spectroscopy for the analysis of multilayer polymer films. *Microchim Acta*, 1986; 88:271-279.
12. Toft J, Kvalheim OM, Karstang TV, Christy AA, Kleveland K and Henriksen A. Analysis of nontransparent polymers: mixture design, second derivative attenuated total internal reflectance FT-IR, and multivariate calibration. *Appl Spectrosc*, 1992; 46:1002-1008.
13. Buffeteau T, Desbat B and Eyquem D. Attenuated total reflection Fourier transform infrared microspectroscopy: theory and application to polymer samples. *Vibrational Spectroscopy*, 1996; 11:29-36.
14. Skoog DA, West DM, Holler FJ. *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 7th ed. New York: Saunders; 1996.
15. Crews P, Rodríguez J, Jaspars M. *Organic Structure Analysis*. Oxford: Oxford Univ. Press; 1998.
16. Asmussen E. Factors affecting the quantity of remaining double bonds in restorative resin. *Scand J Dent Res*, 1982; 90:490-496.
17. Ferracane JL and Greener EH. The effect of resin formulation on the degree of conversion and mechanical properties of dental restorative resins. *J Biomed Mater Res*, 1986; 20:121-131.

18. Rueggeberg FA and Craig RG. Correlation of parameters used to estimate monomer conversion in a light-cured composite. *J Dent Res*, 1988; 67:932-937.
19. Ferracane JL, Berge HX and Condon JR. In vitro aging of dental composites in water--effect of degree of conversion, filler volume, and filler/matrix coupling. *J Biomed Mater Res*, 1998; 42:465-472.
20. Guerra RM, Durán I and Ortiz P. FTIR monomer conversion analysis of UDMA-based dental resins. *J Oral Rehabil*, 1996; 23:632-637.
21. Baroudi K, Saleh AM, Silikas N and Watts DC. Shrinkage behaviour of flowable resin-composites related to conversion and filler-fraction. *J Dent*, 2007; 35:651-655.
22. Ferracane JL. Correlation between hardness and degree of conversion during the setting reaction of unfilled dental restorative resins. *Dent Mater*, 1985; 1:11-14.
23. Khatri CA, Stansbury JW, Schultheisz CR and Antonucci JM. Synthesis, characterization and evaluation of urethane derivatives of Bis-GMA. *Dent Mater*, 2003; 19:584-588.
24. Bayne SC. Dental biomaterials: where are we and where are we going? *J Dent Educ*, 2005; 69:571-585. Review.
25. Ozturk N, Usumez A, Usumez S and Ozturk B. Degree of conversion and surface hardness of resin cement cured with different curing units. *Quintessence Int*, 2005; 36:771-777.
26. Ozyesil AG, Usumez A and Gunduz B. The efficiency of different light sources to polymerize composite beneath a simulated ceramic restoration. *J Prosthet Dent*, 2004; 91:151-157.

27. Arrais CA, Rueggeberg FA, Waller JL, de Goes MF and Giannini M. Effect of curing mode on the polymerization characteristics of dual-cured resin cement systems. *J Dent*, 2008; 36:418-426.
28. Atai M, Nekoomanesh M, Hashemi SA and Amani S. Physical and mechanical properties of an experimental dental composite based on a new monomer. *Dent Mater*, 2004; 20:663-668.
29. Vrochari AD, Eliades G, Hellwig E and Wrbas KT. Curing efficiency of four self-etching, self-adhesive resin cements. *Dent Mater*, 2009; 25:1104-1108.
30. Dias MC, Piva E, de Moraes RR, Ambrosano GM, Sinhoreti MA and Correr-Sobrinho L. UV-Vis spectrophotometric analysis and light irradiance through hot-pressed and hot-pressed-veneered glass ceramics. *Braz Dent J*, 2008; 19:197-203.
31. Blackman R, Barghi N and Duke E. Influence of ceramic thickness on the polymerization of light-cured resin cement. *J Prosthet Dent*, 1990; 63:295-300.
32. Moraes RR, Brandt WC, Naves LZ, Correr-Sobrinho L and Piva E. Light- and time-dependent polymerization of dual-cured resin luting agent beneath ceramic. *Acta Odontol Scand*, 2008; 66:257-261.
33. Sideridou I, Tserski V and Papanastasiou G. Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate based dental resins. *Biomaterials*, 2002; 23:1819-1829.
34. Moraes RR, Sinhoreti MA, Correr-Sobrinho L, Ogliari FA, Piva E and Petzhhold CL. Preparation and evaluation of dental resin luting agents with increasing content of bisphenol-A ethoxylated dimethacrylate. *J Biomater Appl*, 2010; 24:453-473.

35. Yoshida K and Greener EH. Effect of photoinitiator on degree of conversion of unfilled light-cured resin. *J Dent*, 1994; 22:296-299.
36. Schneider LF, Pfeifer CS, Consani S, Prahl AS and Ferracane JL. Influence of photoinitiator type on the rate of polymerization, degree of conversion, hardness and yellowing of dental resin composites. *Dent Mater*, 2008; 24:1169-1177.
37. Bayne SC, Thompson JY, Swift EJ Jr, Stamatiades P and Wilkerson M. A characterization of first-generation flowable composites. *J Am Dent Assoc*, 1998; 129:567-577.
38. Barceleiro M de O, De Miranda MS, Dias KR and Sekito T Jr. Shear bond strength of porcelain laminate veneer bonded with flowable composite. *Oper Dent*, 2003; 28:423-428.
39. Vieno S, Madini L, Barabanti N, Alessandri I, Gagliani M and Cerutti A. Indirect resin composite restorations: evaluation of polymerization of luting agents by means of micro-Raman spectrophotometry. *Minerva Stomatol*, 2009; 58:1-8.
40. Turssi CP, Ferracane JL and Vogel K. Filler features and their effects on wear and degree of conversion of particulate dental resin composites. *Biomaterials*, 2005; 26:4932-4937.
41. Emami N and Söderholm K. Young's modulus and degree of conversion of different combination of light-cure dental resins. *Open Dent J*, 2009; 3:202-207.

3.2.4 Tables

Table 1: Materials used in the study

Material	Manufacturer	Type	Composition	Filler	Batch #
RelyX ARC (RA)	3M-ESPE, St. Paul, MN, USA	Dual-cured resin cement	Bis-GMA, TEGDMA, zirconia/silica filler, pigments, benzoyl peroxide, amine and photoinitiator.	67.5 wt%	GHHM
AllCem (AC)	FGM Dental Products (Joinville, SC, Brazil)	Dual-cured resin cement	Bis-GMA, Bis-EMA, TEGDMA, Ba-Al-silicate glass, silane treated silica, benzoyl peroxide, co-initiators and canphorquinone.	68 wt%	111008
Variolink II (VA)	Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein	Dual-cured resin cement	Bis-GMA, UDMA, TEGDMA, barium glass, ytterbium trifluoride, Ba-Al-fluorosilicate glass, zirconia/silica, benzoyl peroxide, initiators, stabilizers and pigments.	71 wt%	L11781 J26626
RelyX Veneer (RV)	3M-ESPE, St. Paul, MN, USA	Light-cured resin cement	Bis-GMA, TEGDMA, zirconia/silica filler	66 wt%	8CT
Variolink Veneer (VV)	Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein	Light-cured resin cement	UDMA, TEGDMA, silicon dioxide, ytterbium trifluoride, initiators, stabilizers and pigments.	40 vol%	K51676
Filtek Z350 Flow (FZ)	3M-ESPE, St. Paul, MN, USA	Flowable composite	Bis-GMA, Bis-EMA, TEGDMA, zirconia/silica filler	65 wt%	7ER
Opallis Flow (OF)	FGM FGM Dental Products (Joinville, SC, Brazil)	Flowable composite	Bis-GMA, Bis-EMA, TEGDMA, Ba-Al-fluorosilicate glass, silicon dioxide, canphorquinone, co-initiators, stabilizers and pigments.	72 wt%	050308
Tetric Flow (TF)	Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein	Flowable composite	Bis-GMA, UDMA, TEGDMA, silicon dioxide, ytterbium trifluoride, barium glass, Ba-Al-fluorosilicate glass, silicon dioxide.	64.6 wt%	K25724
Bis-GMA: Bisphenol-A glycidylmethacrylate, TEGDMA: Triethyleneglycol dimethacrylate; UDMA: Urethane dimethacrylate; Bis-EMA: Bisphenol-A ethoxylated dimethacrylate					

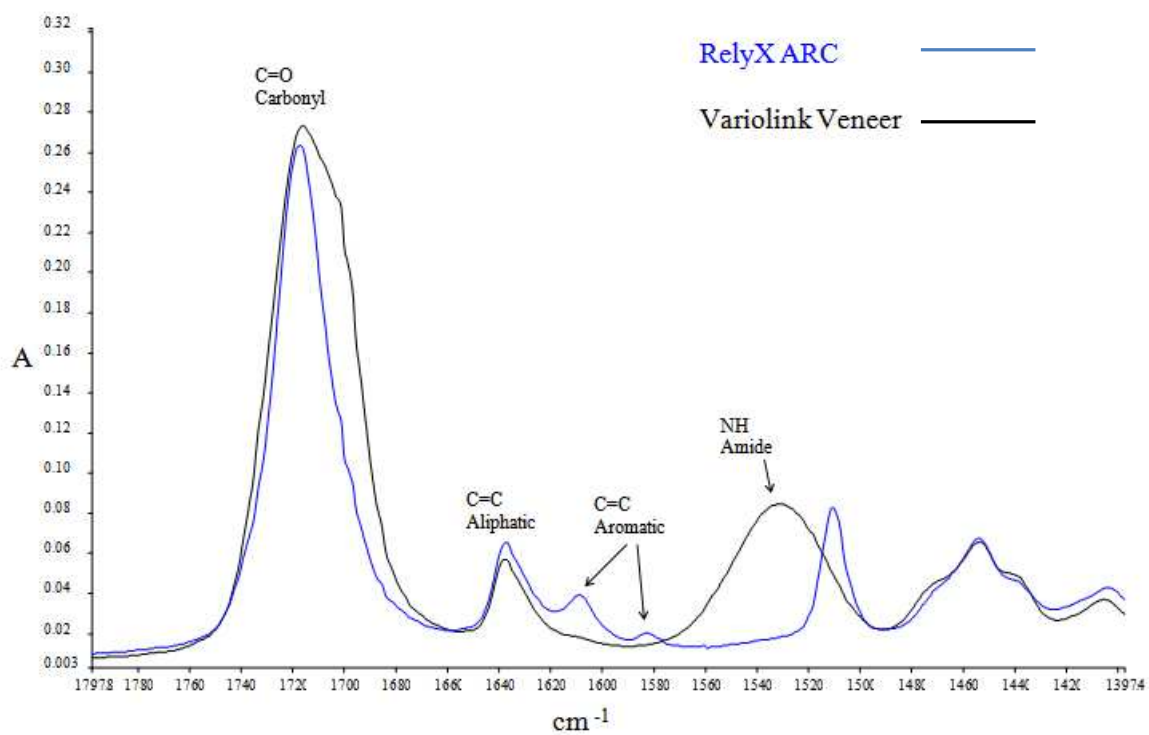
Table 2: Mean values ($\pm$ SD) of degree of conversion (%) for the groups evaluated by the aromatic and carbonyl methods.

Materials	Aromatic	Carbonyl
RelyX ARC	84.39 (0.24) Aa	80.45 (1.94) Ab
AllCem	77.90 (0.73) Ba	77.87 (6.20) ABa
Variolink II	75.19 (0.82) BCa	72.51 (6.89) BCa
RelyX Veneer	73.79 (1.43) Ca	64.09 (3.67) Db
Variolink Veneer	ND	68.59 (6.25) CD
Filtek Z350 Flow	76.12 (1.61) BCa	68.55 (5.42) CDb
Opallis Flow	82.82 (0.67) Aa	77.84 (2.66) ABb
Tetric Flow	70.30 (0.87) Da	65.37 (6.09) CDa

Groups with different uppercase letters in a column indicate statistically significant differences. Groups with different lowercase letters in a line indicate statistically significant differences ($p < 0.05$).

3.2.5 Figures

Figure 1: Spectra of Variolink Veneer and RelyX ARC before polymerization, showing the absence of the aromatic C=C bands in Variolink Veneer.



4. ARTIGO 2

Título

4.1 Estabilidade de cor e opacidade de cimentos resinosos e resinas tipo *flow* para cimentação de facetas cerâmicas após envelhecimento acelerado

Lucí Regina P. Archegas – Mestre em Odontologia, Estudante de Doutorado

Programa de Pós-Graduação em Odontologia, Área de Concentração Dentística, Pontifícia
Universidade Católica do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil.

Evelise M. Souza – Doutora em Odontologia

Programa de Pós-Graduação em Odontologia, Área de Concentração Dentística, Pontifícia
Universidade Católica do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil.

Evelise Machado de Souza (autor correspondente)

R. Imaculada Conceição, 1155 Prado Velho

Curitiba – Paraná – Brasil

CEP 80215-901

Telefone comercial: 55 41 3271 1637

Fax: 55 41 3271-1405

Email: **evesouza@yahoo.com**

4.1.1 Resumo

Mudanças de cor do material cimentante podem se tornar visíveis, afetando o impacto estético final da restauração quando pequenas espessuras de cerâmica são utilizadas.

Objetivos: Este estudo *in vitro* avaliou a estabilidade de cor e a opacidade após envelhecimento acelerado de cimentos resinosos fotoativados, duais e resinas tipo *flow* usados na cimentação de facetas cerâmicas. **Métodos:** Os materiais cimentantes foram aderidos (0,2 mm de espessura) a discos cerâmicos (0,75 mm de espessura) previamente confeccionados com cerâmica prensada -IPS Empress Esthetic (n=7). Medidas de cor foram obtidas por um espectrofotômetro antes e após o processo de envelhecimento acelerado, o qual foi realizado em uma máquina de intemperismo Weather-Ometer com uma energia total de 150 KJ. Alterações de cor (ΔE) e de opacidade (ΔO) foram obtidas utilizando o sistema CIE $L^*a^*b^*$. Os resultados foram submetidos à ANOVA a um critério de classificação, teste de Tukey HSD e teste t de Student ($\alpha=5\%$). **Resultados:** Todos os materiais apresentaram alterações de cor e de opacidade. O ΔE dos materiais avaliados variou entre 0,41 e 2,40. As maiores alterações de cor foram atribuídas aos cimentos RelyX ARC e AllCem e as menores ao Variolink Veneer e as resinas Tetric Flow e Filtek Z350 Flow. A opacidade dos materiais variou entre -0,01 a 1,16. A variação de opacidade não foi significativa somente para os materiais Opallis Flow e RelyX ARC.

Significância clínica: Os cimentos fotoativados e as resinas *flow* apresentam maior estabilidade de cor e de opacidade para esta finalidade. Porém, os cimentos com polimerização dual também podem ser utilizados para a cimentação de facetas cerâmicas extremamente finas.

4.1.2 Artigo Completo 2

Introdução

As propriedades das facetas cerâmicas, como estabilidade de cor, resistência mecânica, compatibilidade com os tecidos periodontais, longevidade clínica, excelente aparência estética promovida pela translucidez e textura superficial similares às do esmalte, as tornam uma excelente opção de tratamento estético.¹ Estes materiais são excelentes para alterar o contorno anatômico dos dentes, com mínimo ou nenhum desgaste, em casos em que não há severa alteração de cor.² Atualmente, muitas cerâmicas disponíveis no mercado podem ser utilizadas para a confecção de facetas com espessuras tão finas quanto 0,3 a 0,7 mm. Nestes casos, mudanças de cor do material cimentante podem se tornar visíveis, afetando o impacto estético final da restauração.

Os cimentos específicos para a fixação de facetas cerâmicas disponíveis atualmente no mercado são geralmente ativados por luz visível. As principais vantagens destes cimentos são a maior estabilidade de cor e o maior tempo de trabalho, quando comparados aos sistemas de presa química e duais.³⁻⁵ O uso deste tipo de cimento torna mais fácil a remoção de excessos antes da fotopolimerização e reduz o tempo de acabamento necessário após a fixação das restaurações.⁶ Além da facilidade de uso, estudos têm demonstrado ótima estabilidade de cor pelo fato de não possuírem amina como catalisador autopolimerizável, o que poderia causar alteração de cor do material com o tempo.³⁻⁵

Os cimentos resinosos de presa dual combinam as características desejáveis dos cimentos fotoativados e os de ativação química.⁷ Estes materiais além de apresentarem a vantagem de permitir a polimerização complementar química nas áreas mais profundas

onde a luz não tem alcance,⁸⁻¹⁰ também apresentam resultados superiores em suas propriedades mecânicas, como resistência flexural, módulo de elasticidade, dureza e grau de conversão, quando comparada à fotoativação isolada ou polimerização exclusivamente química.^{7-9,11} Contudo, os cimentos de presa dual também contêm amina terciária aromática na sua formulação e isto também poderia comprometer a estabilidade de cor das restaurações em longo prazo.⁵

Com o intuito de desfrutar das propriedades físicas das resinas compostas fotoativadas, além da melhor relação custo-benefício em relação aos cimentos resinosos, alguns profissionais passaram a utilizar as resinas compostas tipo *flow* para a cimentação de facetas indiretas. Estes materiais foram desenvolvidos em 1996 mantendo-se o mesmo tamanho de partículas das resinas híbridas, porém, com redução da viscosidade e melhora das propriedades de manipulação.¹² Porém, seu uso como agente cimentante para faceta foi avaliada até o momento somente por um estudo *in vitro*, onde a resistência adesiva deste material foi medida em comparação com um cimento resinoso dual.¹³ Desta forma, as propriedades ópticas deste material como agente cimentante ainda não foram investigadas.

O processo de envelhecimento acelerado tem sido utilizado com a finalidade de simular as condições orais por um período de tempo prolongado. Os testes mais comuns para envelhecimento dos materiais cimentantes têm empregado armazenamento em água^{5,8,14-16} e exposição a luz ultravioleta.^{4,17-19}

Com o desenvolvimento de novas formulações e técnicas de polimerização, a longevidade clínica e a estabilidade de cor dos cimentos resinosos tendem a aumentar. Contudo, as alterações de opacidade destes materiais têm sido pouco investigadas.²⁰ Se por um lado, o papel da opacidade dos cimentos resinosos sobre o desempenho estético das

facetas cerâmicas baseia-se na capacidade de mascarar um substrato dentário escurecido, por outro lado, pode tornar esta restauração sem vida.²⁰ Desta forma, torna-se relevante a investigação desta propriedade óptica para a escolha adequada do material cimentante, assim como sua avaliação em longo prazo utilizando métodos de envelhecimento artificial.

O objetivo deste estudo foi avaliar a estabilidade de cor e a variação de opacidade de cimentos resinosos fotoativados, duais e resinas tipo *flow* após envelhecimento acelerado.

As hipóteses avaliadas neste estudo foram: (a) a estabilidade de cor e a opacidade dos diferentes agentes cimentantes não serão afetadas pelo envelhecimento acelerado, (b) a estabilidade de cor e opacidade das resinas tipo *flow* utilizadas como agentes cimentantes não serão diferentes dos cimentos resinosos duais e fotoativados, e (c) a estabilidade de cor e a opacidade dos materiais testados permanecerão dentro de um nível de aceitação clínica após o envelhecimento acelerado.

Materiais e método

Três tipos de materiais (cimento resinoso dual, cimento resinoso fotoativado e resina *flow*) de diferentes fabricantes foram investigados para a cimentação de facetas de porcelana (Tabela 1). Todos os materiais foram utilizados na cor A3 e manipulados de acordo com as instruções dos fabricantes para a cimentação de facetas de porcelana.

Simulação de facetas de porcelana

Para a simulação de facetas de porcelana, 63 discos de cerâmica prensada -IPS Empress Esthetic (Ivoclar Vivadent AG., Schaan, Liechtenstein) na cor ETC 2 foram confeccionados com 16 mm de diâmetro e 0,75 mm de espessura. O acabamento e o polimento dos discos foram realizados com lixas de SiC de granulações #280 a #2200 para assegurar uniformidade. A espessura e o diâmetro foram confirmados com um paquímetro digital (Mitutoyo Corp., Tóquio, Japão) em três pontos do disco.

Avaliação da estabilidade de cor

Para análise da estabilidade de cor, os materiais de cimentação foram aderidos aos discos cerâmicos previamente confeccionados. Em cada disco, a superfície designada para contato com o material cimentante foi preparada com ácido fluorídrico 10% (FGM, Joinville, SC, BR) em forma de gel durante 1 minuto, lavada com água durante 20 segundos e seca com jato de ar. Em seguida, um agente silano monocomponente (RelyX Ceramic Primer – 3M ESPE, St Paul, MN, EUA) foi aplicado sobre a superfície condicionada e aguardado o tempo de 1 minuto para a aplicação do catalisador (Adper Scotchbond- 3M ESPE, St Paul, MN, EUA). Após a manipulação de cada material cimentante de acordo

com as especificações do fabricante, este foi inserido em uma matriz de teflon de 15 mm × 0,2 mm que foi posicionada sobre uma lâmina de acetato apoiada em uma placa de vidro com o fundo preto para evitar reflexão da luz. O disco cerâmico com a superfície previamente preparada foi posicionado acima da matriz e pressionado com alicates para assegurar uniformidade de espessura do cimento. A fotopolimerização do cimento foi realizada diretamente sobre o disco cerâmico utilizando um fotopolimerizador LED Bluephase (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein), durante 40 segundos em quatro pontos equidistantes do disco. A intensidade de luz do aparelho foi medida com um radiômetro de LED (LED Demetron, Demetron Research Corp., Danbury, Ct, USA) e confirmada para todos os grupos em 850 mW/cm². Para cada grupo experimental foram confeccionados 7 espécimes, os quais foram armazenados por 24h em ambiente de elevada umidade a 37°C em um recipiente à prova de luz.

Após este período, medidas iniciais de cor (baseline) foram determinadas utilizando um espectrofotômetro (Modelo SP62, X-Rite, Grandville, MI, EUA) após calibração com fundo branco padrão (prato de calibração, L* = 95,17, a* = -0,96, b* = +0,46) para manter a uniformidade das leituras. Cada espécime foi rotacionado 90° no sentido horário no espectrofotômetro e as medidas foram realizadas em triplicata.⁴ As leituras de cor foram realizadas de acordo com o sistema CIE L*a*b*. Os espécimes foram posicionados inicialmente em um fundo preto, sempre com a cerâmica voltada para a medição de cor, e a seguir, em um fundo branco, a fim de prevenir efeitos potenciais de absorção de qualquer outro parâmetro de cor medido.²¹

Após as medidas de cor iniciais, os espécimes foram montados em um painel de acrílico e sujeitos ao processo de envelhecimento acelerado de acordo com ASTM G155,²² ciclo 1, em uma máquina de intemperismo (Ci4000 Weather-Ometer, Atlas Electronic Devices, Chicago IL, EUA). O equipamento realizou uma irradiação contínua de luz de arco de xenônio com filtro de vidro de borossilicato a 0,35 W/m²/nm em um comprimento de onda de 340 nm. A temperatura do painel preto foi de 63°C ± 2°C e os ciclos de luz e aspersão de água foram realizados com 102 minutos de luz com umidade de 50% e 18 minutos de luz com spray de água. Os espécimes foram envelhecidos durante 120 horas, perfazendo uma energia total de 150 kJ.²³

Uma nova avaliação espectrofotométrica foi realizada nas mesmas condições iniciais após o processo de envelhecimento acelerado, visando determinar tanto o grau de alteração de cor quanto de opacidade dos materiais testados. A estabilidade de cor foi determinada pelas diferenças de cor (ΔE^*) usando as coordenadas $L^*a^*b^*$ nos valores iniciais (b) e após o envelhecimento acelerado (a) como segue:

$$\Delta L^* = L_a^* - L_b^*$$

$$\Delta a^* = a_a^* - a_b^*$$

$$\Delta b^* = b_a^* - b_b^*$$

A alteração de cor (ΔE^*) foi calculada usando a fórmula:

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

O parâmetro de opacidade (OP) foi determinado em porcentagem por valores de L^* obtidos a partir das medidas contra um fundo preto e contra um fundo branco antes e após o envelhecimento acelerado de acordo com a seguinte equação:

$$OP = L^* \text{ com fundo preto} / L^* \text{ com fundo branco} \times 100$$

Análise estatística

ANOVA a um critério de classificação foi realizada tanto para alteração de cor quanto para opacidade. Teste de Tukey HSD foi utilizado para comparações múltiplas entre os grupos e teste t de Student foi usado para comparações de opacidade pré e pós-envelhecimento acelerado. Todos os testes foram realizados com um nível de significância de 5% utilizando o programa estatístico SPSS 15.0 (SPSS Inc., Chicago, IL, EUA).

Resultados

Alteração de Cor

Embora todos os materiais tenham sido selecionados para serem equivalentes a cor A3, os valores iniciais de L^* , a^* e b^* já mostraram variações entre os conjuntos de material cimentante/cerâmica.

Os resultados de ANOVA mostraram diferença significativa entre os materiais avaliados ($p < 0,05$). A Tabela 2 apresenta os valores médios de alteração de cor para estes materiais. Entre os cimentos duais, RelyX ARC e AllCem demonstraram as maiores alterações de cor, enquanto Variolink II se mostrou semelhante à resina Opallis Flow. Já entre os cimentos fotoativados, RelyX Veneer e Experimental Veneer não apresentaram diferenças significantes entre si, mas apresentaram maior alteração de cor do que Variolink Veneer. Este último apresentou as menores médias de ΔE^* , juntamente com as resinas Filtek Z350 Flow e Tetric Flow ($p > 0,05$).

Com base na análise de alteração de valor ou luminosidade (L^*), a maior parte dos materiais escureceram com maior valor de ΔL^* atribuído ao cimento dual AllCem. As alterações de matiz (a^*) foram muito pequenas para todos os materiais. As alterações de croma (b^*) variaram entre valores positivos e negativos, com maior tendência ao azul para o cimento RelyX ARC e maior tendência ao amarelo para o cimento AllCem.

Opacidade

A Tabela 3 apresenta as médias e variação de opacidade dos materiais avaliados antes e após o envelhecimento acelerado. Foram encontradas diferenças estatisticamente significantes entre os materiais avaliados antes do envelhecimento, após o envelhecimento

e na variação da opacidade ($p < 0,05$). O material RelyX Veneer apresentou valores significativamente maiores de opacidade antes e após o envelhecimento acelerado ($p < 0,05$). Os menores valores de opacidade foram encontrados nos materiais Experimental Veneer, Variolink Veneer e Tetric Flow, em ambos os momentos.

A opacidade de todos os materiais aumentou após o envelhecimento acelerado, com exceção da resina Opallis Flow. Porém, a variação de opacidade não foi significativa para os materiais Opallis Flow e RelyX ARC ($p > 0,05$).

Discussão

Este estudo avaliou a estabilidade de cor dos materiais cimentantes para facetas cerâmicas utilizando o conjunto cerâmica/cimento para sua análise. Vários estudos de alteração de cor de cimentos^{14,15,17,18} utilizaram espécimes construídos integralmente com o material cimentante com espessuras que não são compatíveis com a espessura de película dos cimentos resinosos atuais.²⁴ Os materiais cimentantes foram utilizados com uma espessura de 0,2 mm aderidos a um disco cerâmico de 0,75 mm, com o intuito de reproduzir a realidade da situação clínica e evitar a obtenção de valores superestimados com relação ao efeito da alteração de cor dos materiais utilizados. Outros estudos já realizaram a avaliação de cor de cimentos protegidos por facetas cerâmicas e mostraram alteração de cor menor que a dos cimentos isoladamente.^{5,20,25} A literatura também sugere que restaurações cerâmicas têm a opacidade variada e poderiam, desta forma, mascarar a mudança de cor do agente cimentante.¹⁷ Porém, o material cerâmico utilizado no presente trabalho apresenta características translúcidas, além de ter sido utilizado em espessura fina, permitindo evidenciar, desta forma, alterações de cor significantes do material cimentante subjacente. De fato, um estudo prévio⁴ mostrou que uma fina camada de porcelana, de 0,5 mm, poderia não mascarar a diferença de matiz entre os cimentos resinosos avaliados.

Neste estudo, o envelhecimento acelerado utilizou um modelo de câmara de intemperismo que submete os espécimes a elevadas condições de temperatura, umidade e luz ultra-violeta. Estas condições podem induzir à oxidação da amina, componente utilizado como iniciador dos cimentos resinosos.¹⁸ Hekimoglu et al.⁴ realizaram envelhecimento acelerado em uma máquina de intemperismo com temperatura de 43,3°C,

com tempos variando de 300h até 900h, e não observaram diferenças na alteração de cor entre os materiais avaliados. O presente estudo utilizou um equipamento semelhante, porém com temperatura de 63°C, o que poderia ter acelerado ainda mais o envelhecimento dos materiais.²⁶

Os resultados deste trabalho proporcionam uma ampla avaliação da estabilidade de cor dos materiais que podem ser utilizados para a cimentação de facetas cerâmicas. Poucos dados estão disponíveis a respeito dos novos materiais fotoativados indicados exclusivamente para a cimentação de facetas cerâmicas, além de não haver comparações específicas entre estes materiais. Alguns trabalhos^{8,17} avaliam somente a pasta base (porção fotoativada) de um cimento dual em comparação com a mistura de ambas as pastas (modo dual), com e sem ativação por luz. Porém, esta não é a sua indicação principal, pois normalmente melhores propriedades são conseguidas com ambas as pastas dos cimentos duais.^{8,9}

As vantagens da análise espectrofotométrica e do sistema CIE L*a*b* são a detecção de mudanças de cor não perceptíveis ao olho humano e a possibilidade de expressar as diferenças de cor em unidades que podem ser relacionadas à percepção visual e significância clínica.²⁷ Existe uma controvérsia na literatura em relação aos valores de alteração de cor perceptíveis clinicamente. Vichi et al.¹⁶ usaram três diferentes intervalos para distinguir diferenças de cor: valores de $\Delta E < 1,0$ foram considerados não detectáveis pelo olho humano, valores entre 1,0 e 3,3 foram considerados visíveis por operadores habilidosos, mas considerados clinicamente aceitáveis, e valores de ΔE maiores que 3,3 foram considerados perceptíveis também por pessoas não especializadas e, por esta razão, foram considerados clinicamente não aceitáveis. Chang et al.²⁸ consideraram como padrão-

ouro o limiar de 2,0, considerado perceptível para determinar os efeitos ópticos dos cimentos. Mas, a maioria dos estudos reconhece o valor de $\Delta E \leq 3,3$ como clinicamente aceitável.^{17,18,29} As alterações de cor no presente estudo variaram de 0,41 a 2,40, independente do tipo de material, o que estaria dentro destas condições. Estes achados corroboram com os de Noie et al.,¹⁷ onde diferenças significantes entre cimentos duais e fotoativados foram encontradas, porém nenhuma diferença foi considerada perceptível.

Todas as resinas do tipo *flow*, assim como todos os cimentos resinosos fotoativados, mostraram valores de ΔE menores que 1,0, o que pode ser atribuído ao fato de possuírem somente a reação física. A oxidação da amina aromática, componente necessário para iniciação do processo de polimerização das resinas compostas, pode ser a principal razão de alteração de cor dos cimentos resinosos duais. Como os materiais fotoativados possuem somente a amina alifática na sua composição, a tendência é uma menor alteração de cor do que os cimentos duais, que possuem tanto a amina alifática como a aromática.⁴⁻⁵ No presente estudo, os cimentos resinosos duais revelaram mudanças de cor maiores que 2,0, com exceção do Variolink II que apresentou ΔE menor que 1,0, semelhante aos materiais fotoativados. Este resultado pode ser devido a uma maior concentração de componentes fotossensíveis do que os componentes de presa química neste material. Nathanson & Banasi⁵ reportaram menor alteração de cor do cimento Variolink II no seu modo fotoativado (somente pasta base) em comparação com seu modo dual. Outros estudos^{14, 15,20} não encontraram diferenças no ΔE entre o modo dual e químico do cimento Variolink II. A ativação somente química deste cimento resultou em menor resistência flexural, módulo e dureza do que a cura da pasta base por luz ou dual.⁸ Estes resultados demonstram a

importância da ativação por luz neste cimento e uma possível maior quantidade de componentes fotossensíveis.

Os valores negativos de ΔL^* para todos os materiais, com exceção do RelyX ARC, estão de acordo com a literatura¹⁴ e sugerem que os cimentos tendem a escurecer após o envelhecimento acelerado. As menores variações foram encontradas na coordenada a^* e as maiores na coordenada b^* , com o maior valor negativo para o RelyX ARC (-2,38), o que mostra uma tendência ao azul e o maior valor positivo para o cimento AllCem, o que sugere um maior amarelamento. De acordo com alguns autores,³⁰⁻³⁴ o amarelamento de um material pode estar relacionado a uma maior quantidade de canforoquinona na sua formulação. Outra explicação poderia ser a tendência do Bis-GMA em amarelar na presença de luz ultra-violeta e calor.¹⁹ As menores alterações de cor no eixo b^* foram atribuídas aos produtos da Ivoclar (Variolink II, Variolink Veneer e Tetric Flow), o que pode estar relacionado à menor quantidade de Bis-GMA ou sua ausência na formulação do material, como no caso do Variolink Veneer (informação do fabricante).

Alterações de cor dos materiais estão relacionadas a mudanças na matriz resinosa e no processo de silanização das partículas, causando maior sorção de água pelo material.³⁵ A presença de UDMA pode contribuir com uma redução da quantidade de TEGDMA, que é o monômero responsável pela maior sorção de água nos materiais resinosos devido as suas ligações éter hidrofílicas.³⁶⁻³⁸ Portanto, materiais que substituem parte do TEGDMA por UDMA podem apresentar menor alteração de cor.¹⁶ Um estudo prévio³⁹ demonstrou que o tamanho e o número de partículas também podem influenciar os valores de ΔE^* , ΔL^* , Δa^* e Δb^* , assim como a translucidez das resinas compostas.

No presente estudo, apesar de todos os materiais corresponderem a cor A3, verificou-se que a opacidade inicial variou de 47,44 a 61,14. O material RelyX Veneer apresentou os maiores valores de opacidade, o que já era esperado, uma vez que o fabricante classifica este material como opaco. A opacidade de todos os materiais aumentou após o envelhecimento, com exceção da resina Opallis Flow, o que está de acordo com um estudo recente.²⁰ A variação de opacidade foi significativa para a maioria dos materiais avaliados. Embora não haja literatura disponível sugerindo o nível de aceitabilidade clínica de variações de opacidade,¹⁶ os valores obtidos no presente estudo são reduzidos e, provavelmente, imperceptíveis a olho nu. Joiner⁴⁰ ressalta a importância de propriedades ópticas como translucidez e opacidade, pois estas são um indicativo da qualidade e quantidade de reflexão de luz.

Uma vez que o tamanho do espécime utilizado para análise espectrofotométrica no presente estudo foi de 16 mm não foi possível utilizar um substrato dental para avaliar de maneira mais real as possíveis alterações de cor do conjunto faceta/cimento/dente.

A primeira hipótese formulada para este estudo foi rejeitada, pois os materiais sofreram alteração de cor e de opacidade após o processo de envelhecimento acelerado. As demais hipóteses foram aceitas uma vez que as resinas tipo *flow* demonstraram alteração de cor semelhante a dos cimentos resinosos, e tanto os cimentos fotoativados quanto os duais e as resinas tipo *flow* mostraram adequada estabilidade de cor ($\Delta E < 3$) e opacidade para cimentação de facetas cerâmicas. Estes achados sugerem que o clínico pode usar cimentos com polimerização dual em áreas estéticas. Porém, para aqueles que não queiram correr risco frente a um observador com acuidade visual mais apurada, o uso dos cimentos fotoativados e resinas tipo *flow* seria mais indicado devido a sua maior estabilidade de cor.

Conclusões

- O envelhecimento acelerado resultou em alterações de cor para todos os materiais cimentantes avaliados, com resultados clinicamente aceitáveis para todos ($\Delta E < 3$);
- Após o processo de envelhecimento, um aumento da opacidade foi observado para a maior parte dos materiais;
- Os materiais Variolink Veneer, Filtek Z350 Flow e Tetric Flow mostraram melhor estabilidade de cor que os demais materiais;
- Entre os cimentos resinosos duais, Variolink II demonstrou a maior estabilidade de cor ($\Delta E < 1$);
- Todas as resinas *flow* mostraram adequada estabilidade de cor para cimentação de facetas cerâmicas.

4.1.3 Referências

1. Rasetto FH, Driscoll CF, von Fraunhofer JA. Effect of light source and time on the polymerization of resin cement through ceramic veneers. *J Prosthodont* 2001; 10: 133-139.
2. Javaheri D. Considerations for planning esthetic treatment with veneers involving no or minimal preparation. *J Am Dent Assoc* 2007 Mar; 138: 331-337.
3. Asmussen E. Factors affecting the color stability of restorative resins. *Acta Odontol Scand* 1983; 41: 11-18.
4. Hekimoğlu C, Anil N, Etikan I. Effect of accelerated aging on the color stability of cemented laminate veneers. *Int J Prosthodont* 2000; 13: 29-33.
5. Nathanson D, Banasr F. Color stability of resin cements--an in vitro study. *Pract Proced Aesthet Dent* 2002; 14: 449-455; quiz 456.
6. Peumans M, Van Meerbeek B, Lambrechts P, Vanherle G. Porcelain veneers: a review of the literature. *J Dent* 2000; 28: 163-177. Review.
7. Braga RR, Cesar PF, Gonzaga CC. Mechanical properties of resin cements with different activation modes. *J Oral Rehabil* 2002; 29: 257-262.
8. Hofmann N, Papsthart G, Hugo B, Klaiber B. Comparison of photo-activation versus chemical or dual-curing of resin-based luting cements regarding flexural strength, modulus and surface hardness. *J Oral Rehabil* 2001; 28: 1022-1028.
9. Santos GC Jr, El-Mowafy O, Rubo JH, Santos MJ. Hardening of dual-cure resin cements and a resin composite restorative cured with QTH and LED curing units. *J Can Dent Assoc* 2004; 70: 323-328.

10. Park SH, Kim SS, Cho YS, Lee CK, Noh BD. Curing units' ability to cure restorative composites and dual-cured composite cements under composite overlay. *Oper Dent* 2004; 29: 627-635.
11. Kumbuloglu O, Lassila LV, User A, Valttu PK. A study of the physical and chemical properties of four resin composite luting cements. *Int J Prosthodont*. 2004; 17: 357-363.
12. Bayne SC, Thompson JY, Swift EJ Jr, Stamatiades P, Wilkerson M. A characterization of first-generation flowable composites. *J Am Dent Assoc* 1998; 129: 567-577.
13. Barceleiro M de O, De Miranda MS, Dias KR, Sekito T Jr. Shear bond strength of porcelain laminate veneer bonded with flowable composite. *Oper Dent* 2003; 28: 423-428.
14. Koishi Y, Tanoue N, Atsuta M, Matsumura H. Influence of visible-light exposure on colour stability of current dual-curable luting composites. *J Oral Rehabil* 2002; 29: 387-393.
15. Tanoue N, Koishi Y, Atsuta M, Matsumura H. Properties of dual-curable luting composites polymerized with single and dual curing modes. *J Oral Rehabil* 2003; 30: 1015-1021.
16. Vichi A, Ferrari M, Davidson CL. Color and opacity variations in three different resin-based composite products after water aging. *Dent Mater* 2004; 20: 530-534.
17. Noie F, O'Keefe KL, Powers JM. Color stability of resin cements after accelerated aging. *Int J Prosthodont* 1995; 8: 51-55.

18. Lu H, Powers JM. Color stability of resin cements after accelerated aging. *Am J Dent* 2004; 17: 354-358.
19. Ferracane JL, Moser JB, Greener EH. Ultraviolet light-induced yellowing of dental restorative resins. *J Prosthet Dent* 1985; 54: 483-487.
20. Ghavam M, Amani-Tehran M, Saffarpour M. Effect of accelerated aging on the color and opacity of resin cements. *Oper Dent* 2010; 35: 605-609.
21. Uchida H, Vaidyanathan J, Viswanadhan T, Vaidyanathan TK. Color stability of dental composites as a function of shade. *J Prosthet Dent* 1998; 79: 372-377.
22. ASTM Standards ASTM G155. Practice for operating xenon arc light apparatus for exposure of non-metalc materials. *American Society for Testing and Materials*. 2000: 1-8.
23. Takahashi MK, Vieira S, Rached RN, de Almeida JB, Aguiar M, de Souza EM. Fluorescence intensity of resin composites and dental tissues before and after accelerated aging: a comparative study. *Oper Dent* 2008; 33: 189-195.
24. Kious AR, Roberts HW, Brackett WW. Film thicknesses of recently introduced luting cements. *J Prosthet Dent* 2009; 101: 189-192.
25. Balderamos LP, O'Keefe KL, Powers JM. Color accuracy of resin cements and try-in pastes. *Int J Prosthodont* 1997; 10: 111-115.
26. Shin DH, Rawls HR. Degree of conversion and color stability of the light curing resin with new photoinitiator systems. *Dent Mater* 2009; 25: 1030-1038.
27. O'Brien WJ, Hemmendinger H, Boenke KM, Linger JB, Groh CL. Color distribution of three regions of extracted human teeth. *Dent Mater* 1997; 13: 179-185.

28. Chang J, Da Silva JD, Sakai M, Kristiansen J, Ishikawa-Nagai S. The optical effect of composite luting cement on all ceramic crowns. *J Dent* 2009; 37: 937-943.
29. Sarafianou A, Iosifidou S, Papadopoulos T, Eliades G. Color stability and degree of cure of direct composite restoratives after accelerated aging. *Oper Dent* 2007; 32: 406-411.
30. Taira M, Urabe H, Hirose T, Wakasa K, Yamaki M. Analysis of photo-initiators in visible-light-cured dental composite resins. *J Dent Res* 1988; 67: 24-28.
31. Rueggeberg FA, Ergle JW, Lockwood PE. Effect of photoinitiator level on properties of a light-cured and post-cure heated model resin system. *Dent Mater* 1997; 13: 360-364.
32. Park YJ, Chae KH, Rawls HR. Development of a new photoinitiation system for dental light-cure composite resins. *Dent Mater* 1999; 15: 120-127. Erratum in: *Dent Mater* 1999; 15: 301.
33. Brackett MG, Brackett WW, Browning WD, Rueggeberg FA. The effect of light curing source on the residual yellowing of resin composites. *Oper Dent* 2007; 32: 443-450.
34. Schneider LF, Pfeifer CS, Consani S, Prahl SA, Ferracane JL. Influence of photoinitiator type on the rate of polymerization, degree of conversion, hardness and yellowing of dental resin composites. *Dent Mater* 2008; 24: 1169-1177.
35. Kalachandra S, Wilson TW. Water sorption and mechanical properties of light-cured proprietary composite tooth restorative materials. *Biomaterials* 1992; 13: 105-109.

36. Ferracane JL. Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks. *Dent Mater*. 2006 Mar; 22: 211-222. Review.
37. Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G. Study of water sorption, solubility and modulus of elasticity of light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials* 2003; 24: 655-665.
38. Sideridou ID, Karabela MM, Vouvoudi ECh. Volumetric dimensional changes of dental light-cured dimethacrylate resins after sorption of water or ethanol. *Dent Mater* 2008; 24: 1131-1136.
39. Lee YK. Influence of filler on the difference between the transmitted and reflected colors of experimental resin composites. *Dent Mater* 2008; 24: 1243-1247.
40. Joiner A. Tooth colour: a review of the literature. *J Dent* 2004; 32 Suppl 1: 3-12. Review.

4.1.4 Tabelas

Tabela 1: Materiais usados no estudo.

Material	Fabricante	Classificação	Composição	Carga
RelyX ARC (RA)	3M-ESPE, St. Paul, MN, EUA	Cimento resinoso dual	Bis-GMA, TEGDMA, carga de zircônia/sílica, pigmentos, amina, fotoiniciador, peróxido de benzoíla.	67,5% peso
AllCem (AC)	FGM Produtos Odontol (Joinville, SC, Brasil)	Cimento resinoso dual	Bis-GMA, Bis-EMA, TEGDMA, co-iniciadores, canforoquinona e peróxido de benzoíla, partículas de vidro de bário-alumino silicato e nanopartículas de dióxido de silício	68% peso
Variolink II (VA)	Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein	Cimento resinoso dual	Bis-GMA, UDMA, TEGDMA, vidro de bário, trifluoreto de itérbio, vidro de fluorsilicato de bário e alumínio, óxidos mistos esféricos, peróxido de benzoíla, iniciador, estabilizador e pigmentos.	71% peso
RelyX Veneer (RV)	3M-ESPE, St. Paul, MN, EUA	Cimento resinoso fotopolimerizável	Bis-GMA, TEGDMA, carga de zircônia/sílica, dimetacrilato	66% peso
Experimental Veneer (EV)	FGM Produtos Odontol (Joinville, SC, Brasil)	Cimento resinoso fotopolimerizável	Bis-GMA, Bis-EMA, TEGDMA Micropartículas de vidro de bário-alumino silicato, canforoquinona, co-iniciadores, estabilizadores e pigmentos	72% peso
Variolink Veneer (VV)	Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein	Cimento resinoso fotopolimerizável	UDMA, TEGDMA, dióxido de silício, trifluoreto de itérbio, estabilizadores e pigmentos.	40% volume
Filtek Z350 Flow (FZ)	3M-ESPE, St. Paul, MN, EUA	Resina tipo <i>flow</i>	Bis-GMA, Bis-EMA, TEGDMA, carga de zircônia/sílica	65% peso
Opallis Flow (OF)	FGM Produtos Odontol (Joinville, SC, Brasil)	Resina tipo <i>flow</i>	Bis-GMA, Bis-EMA, TEGDMA Micropartículas de vidro de bário-alumino silicato e nanopartículas de dióxido de silício, canforoquinona, co-iniciadores, estabilizadores e pigmentos	72% peso
Tetric Flow (TF)	Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein	Resina tipo <i>flow</i>	Bis-GMA, UDMA e TEGDMA, vidro de bário, trifluoreto de itérbio, vidro de fluorsilicato de bário e alumínio, óxido de silício	64,6% peso
Bis-GMA: Bisfenol-A glicidil metacrilato, TEGDMA: Trietilenoglicol dimetacrilato; UDMA: Uretanodimetacrilato; Bis-EMA: Bisfenol-A hidroxietil-éter dimetacrilato				

Tabela 2: Valores médios de ΔL^* , Δa^* , Δb^* e ΔE^* (D.P.) dos materiais cimentantes avaliados ($p < 0,05$)

Tipo	Materiais	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE
Cimentos duais	RelyX ARC	0,15	-0,33	-2,38	2,40 (0,05) ^a
	AllCem	-1,33	0,14	1,77	2,23 (0,35) ^a
	Variolink II	-0,67	0,07	0,70	0,98 (0,20) ^b
Cimentos fotoativados	RelyX Veneer	-0,51	-0,16	0,17	0,57 (0,08) ^c
	Experimental	-0,17	-0,09	-0,55	0,58 (0,07) ^c
	Variolink Veneer	-0,24	0,02	-0,33	0,41 (0,04) ^d
Resinas <i>flow</i>	Filtek Z350 Flow	-0,30	0,19	0,21	0,41 (0,03) ^d
	Opallis Flow	-0,06	0,09	-0,82	0,83 (0,03) ^b
	Tetric Flow	-0,18	0,20	-0,30	0,41 (0,05) ^d

Grupos unidos pelas mesmas letras não apresentam diferenças estatisticamente significantes ($p > 0,05$)

Tabela 3: Valores médios ($\pm$ D.P.) e variação da opacidade (%) após o envelhecimento acelerado dos materiais avaliados.

Materiais	Pré-envelhecimento		Pós-envelhecimento		Variação	
RelyX ARC	50,69	$\pm 0,61$ bc	50,74	$\pm 0,58$ bc	0,11	$\pm 0,14$ d
AllCem	51,23	$\pm 0,58$ b	51,83	$\pm 0,57$ b	1,16	$\pm 0,08$ a*
Variolink II	49,36	$\pm 1,17$ cde	49,78	$\pm 1,28$ cd	0,84	$\pm 0,24$ ab*
RelyX Veneer	61,14	$\pm 1,24$ a	61,54	$\pm 1,24$ a	0,66	$\pm 0,10$ b*
Exp Veneer	48,27	$\pm 0,50$ def	48,48	$\pm 0,52$ de	0,42	$\pm 0,07$ c*
Variolink Veneer	47,74	$\pm 0,35$ ef	48,14	$\pm 0,35$ de	0,84	$\pm 0,14$ b*
Filtek Z350 Flow	50,04	$\pm 0,39$ bcd	50,42	$\pm 0,41$ bc	0,76	$\pm 0,07$ b*
Opallis Flow	51,09	$\pm 0,44$ bc	51,09	$\pm 0,52$ bc	-0,01	$\pm 0,27$ cd
Tetric Flow	47,44	$\pm 2,32$ f	47,60	$\pm 2,32$ e	0,34	$\pm 0,05$ cd*

Grupos unidos pelas mesmas letras não apresentam diferenças estatisticamente significantes em colunas ($p > 0,05$)

*Diferença significativa entre opacidade antes e após o envelhecimento ($p < 0,05$)

4.1.5 Anexos

4.1.5.1 Anexo 1 – ILUSTRAÇÕES

Confecção do disco cerâmico: ver páginas 42 a 45

Materiais avaliados neste estudo



Fig 1: Cimentos duais: RelyX ARC, AllCem e Variolink II



Fig 2: Cimentos fotoativados: RelyX Veneer, Experimental Veneer e Variolink Veneer



Fig 3: Resinas compostas tipo *flow*: Opallis Flow, Tetric Flow e Filtek Z350 Flow



Fig 4: Unidade fotopolimerizadora de LED (Bluephase, Ivoclar)



Fig 5: espécimes de Empress com o cimento aderido



Fig 6: Espécimes de cerâmica e material cimentante separados por grupos em recipiente escuro



Fig 7: Espectrofotômetro
Modelo SP62, X-Rite



Fig 8: Espécime posicionado no slit
para leitura de cor

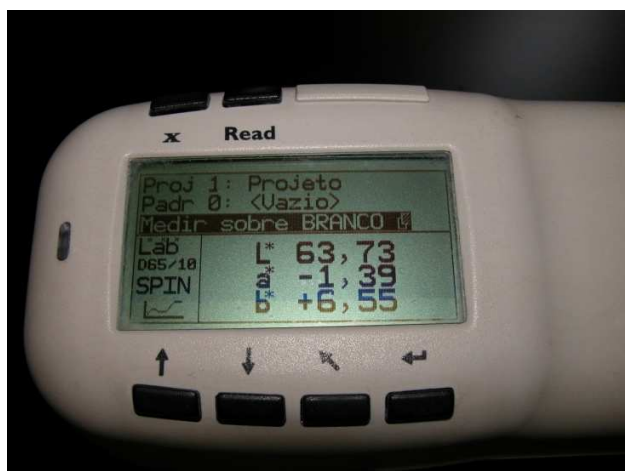


Fig 9: Display do espectrofotômetro
Mostrando os valores de L^* , a^* , b^* .

4.1.5.2 Anexo 2 – NORMAS PARA PUBLICAÇÃO NO PERIÓDICO AMERICAN JOURNAL OF DENTISTRY

Information for Authors

The **AMERICAN JOURNAL OF DENTISTRY** is published six times a year in February, April, June, August, October and December by *Mosher & Linder, Inc.* The **AJD** invites submission of research manuscripts and reviews related to the clinical practice of dentistry. Manuscripts are considered for publication with the understanding that they have not been published elsewhere in any form or any language, are submitted solely to the **AJD**, and if accepted for publication in the **AJD**, they will not be published elsewhere in the same form or in any other language, without the consent of the Editor. Manuscripts are reviewed by at least two referees. Statements and opinions expressed in the articles and communications herein are those of the author(s) and not necessarily those of the Editor, Managing Editor, Editorial Board members or publisher of the **AMERICAN JOURNAL OF DENTISTRY**. All correspondence from the Editorial Office will be made with the designated Corresponding Author unless otherwise specified in a letter by the authors.

PREPARATION OF MANUSCRIPTS. Papers should be written in proper American English, double spaced, with liberal margins, and **only submitted by E-mail to the Editor**, with the text and tables in Microsoft Word files and illustrations in JPEG image format. Papers reporting results of original research should be divided into Introduction, Materials and Methods, Results, Discussion, Acknowledgements (if any), and References.

CLINICAL RESEARCH PAPERS. Need to follow the CONSORT Statement (Needleman I, *et al. Am J Dent* 2008;21: 7-12).

DISCLOSURE STATEMENT. The *American Journal of Dentistry* is instituting a policy to disclose conflicts of interest, as well as sponsorship of studies published in the Journal. Please provide information regarding any conflict of interest relationships of all authors, or state that each author has no conflict.

Examples of common financial relationships include: employment, consultancies, stock ownership, honoraria, and paid expert testimony. You can read more about other potential conflict of interests and the general policy at: <http://www.nlm.nih.gov/pubs/factsheets/supplements.html> and <http://www.icmje.org/#conflicts>

COPYRIGHT RELEASE. The following statement, signed by all authors, should accompany all manuscripts:

"All manuscript's copyright ownership is transferred from the author(s) of the article (title of article), to the American Journal of Dentistry in the event the work is published. The manuscript has not been published in any form or any language and is only submitted to the American Journal of Dentistry".

TITLE PAGE should include the title of the manuscript, all authors' full names and degrees, affiliations to institution or private practice, designation and address of corresponding author, telephone and fax numbers and e-mail address.
Disclosure statement

ABSTRACT PAGE should follow the title page and only contain: the title of the manuscript, the abstract and the clinical significance sections. On the abstract page, the name(s) of the author(s) should not appear. The abstract should have the following sections: Purpose, Methods, and Results.

CLINICAL SIGNIFICANCE. As a separate sentence after the abstract, a short statement should highlight the clinical significance of the manuscript.

REFERENCES. All references and only those cited in the text should appear in the list of references. They should be numbered consecutively as they appear in the text of the paper. Reference formatting programs should not be used.

When a paper cited has three or more authors, it should appear in the text thus: Gwinnett *et al.*¹ In the Reference section, article references must include the names and initials of all the authors, the full title of the paper, the abbreviated title of the journal, year of publication, the volume number, and first and last page numbers, *e.g.*:

Journals:

1. Thornton JB, Retief DH, Bradley EA. Marginal leakage of two glass ionomer cements: Ketac-Fil and Ketac-Silver. *Am J Dent* 1988; 1: 35-38.

Abstracts:

2. Alpegiani M, Gagliani M, Re D. Operator influence using adhesive systems: One bottle vs. multi bottles. *J Dent Res* 1998;77: 942 (Abstr 2487).

Online abstracts:

3. Bayne SC, Wilder Jr AD, Perdigão J, Heymann HO, Swift EJ. 4-year wear and clinical performance of packable posterior composite. *J Dent Res* 2003;86 (Sp Is A): (Abstr 0036).

Papers in the course of publication should only be entered in the references if they have been accepted for publication by a journal and then given in the standard manner in the text and in the list of references with the journal title, accompanied by "In press," *e.g.*:

3. Crim GA, Abbott LJ. Effect of curing time on marginal sealing by four dentin bonding agents. *Am J Dent*, In press.

Book and monograph references should include author, title, city, publisher, year of publication, and page numbers, *e.g.*:

4. Malone WFP, Koth DL. *Tylman's theory and practice of fixed prosthodontics*. St. Louis: Ishiyaku Euro-America, 1989; 110-123.

5. Ripa LW, Finn SB. The care of injuries to the anterior teeth of children. In: Finn SB. *Clinical pedodontics*. 4th ed, Philadelphia: WB Saunders, 1973; 125.

Personal communications should only appear in parentheses in the text and not in the list of references.

ILLUSTRATIONS. Illustrations should be numbered, provided with suitable legends, and kept to the minimum essential for proper presentation of the results. Color illustrations will be published at the authors' expense. Contact the Managing Editor at (954) 888-9101 or amjdent@amjdent.com.

Legends are required for all illustrations and should be typed as a group on a separate page. For photomicrographs, legends must specify original magnification and stain (if used).

TABLES should be logically organized and should supplement the information provided in the text. Each table should be typed on a separate page with the number, title and footnotes. Tables should be kept to the minimum essential for proper presentation of the results.

Permissions from author and publisher must be obtained for the direct use of previously published material including text, photographs, drawings, etc. The original permission should be then included with the manuscript.

REPRINTS. For reprints contact the Business Office at (954) 888-9101 or amjdent@amjdent.com.

ADDRESS. All manuscripts should be sent to the Editor by e-mail only to: godoy@amjdent.com

Title**4.2 Color stability and opacity of resin cements and flowable composites for ceramic veneer luting after accelerated aging**

Luci Regina Panka Archegas, DDS, MDS, PhD student

School of Dentistry, Pontifical Catholic University of Parana, Curitiba, Parana, Brazil

Evelise M. Souza DDS, MDS, PhD

Full Professor, School of Dentistry, Pontifical Catholic University of Parana, Curitiba,
Parana, Brazil

Corresponding Author:

Evelise M. Souza

R. Imaculada Conceicao, 1155 Prado Velho

Curitiba - PR - Brazil

CEP 80215-901

Phone: +55 41 3271 1637

Fax: +55 41 3271-1405

E-mail: evesouza@yahoo.com

Color stability and opacity of resin cements and flowable composites for ceramic veneer luting after accelerated aging

4.2.1 Summary

Color changes of the luting material can become visible affecting the aesthetic appearance of the final restoration when thin ceramic laminates are used. Objectives: This *in vitro* study evaluated the color stability and opacity of light- and dual-cured resin cements and flowable composites after accelerated aging. Materials and Methods: The luting agents were bonded (0.2 mm thick) to ceramic disks (0.75 mm thick) built with the pressed-ceramic IPS Esthetic Empress (n = 7). Color measurements were determined using a FTIR spectrophotometer before and after accelerated aging in a weathering machine with a total energy of 150 kJ. Changes in color (ΔE) and opacity (ΔO) were obtained using the CIE L*a*b* system. The results were submitted to one-way ANOVA, Tukey HSD test and Student's t test ($\alpha=5\%$). Results: All the materials showed significant changes in color and opacity. The ΔE of the materials ranged from 0.41 to 2.40. The highest color changes were attributed to RelyX ARC and AllCem, while lower changes were found in Variolink Veneer, Tetric Flow and Filtek Z350 Flow. The opacity of the materials ranged from -0.01 to 1.16 and its variation was not significant only for Opallis Flow and RelyX ARC.

Clinical Significance: Light-cured cements and flowable resin composites present higher stability of color and opacity for luting of extremely thin ceramic veneers. However, dual-cured cements can also be used this type of clinical application.

4.2.2 Complete Manuscript 2

Introduction

The properties of ceramic veneers, such as color stability, mechanical strength, compatibility with the periodontal tissues, clinical longevity, enamel-like appearance due to the translucency and superficial texture, makes them an excellent choice for aesthetic treatments.¹ These materials are excellent for anatomical contour corrections of teeth, with minimal or without tooth preparation, in cases where the patient does not have severe discoloration.² Currently, there are many commercially available ceramic materials, which can be used to produce laminate veneers with thicknesses ranging from 0.3 to 0.7 mm. In these cases, the color changes of the luting agent can become visible, affecting the aesthetic appearance of the final restoration.

The currently available resin cements specifically used for luting ceramic veneers are usually activated by visible light. The main advantages of these cements are their color stability and longer working time, when compared to chemically- and dual-cured resin cements.³⁻⁵ The use of this type of cement makes it easier to remove any excess material before light-curing and reduces the finishing time required after cementation of the restorations.⁶ Besides the ease of use, studies have shown that the excellent color stability of these materials is due to the absence of the amine as a self-curing catalyst, which could cause color changes in the material over time.³⁻⁵

Dual-cured resin cements combine some of the desirable characteristics of light- and chemically-cured resin cements.⁷ Besides the advantage of allowing further chemical curing in deeper areas where the light is attenuated,⁸⁻¹⁰ dual-cured resin cements have also

shown superior mechanical properties, such as flexural strength, elastic modulus, hardness and degree of conversion in comparison to the isolated light activation or exclusively chemical curing.^{7-9,11} However, dual-cured resin cements also contain aromatic tertiary amine in their formulation, which could compromise the color stability of the cemented restorations over the long-term.⁵

In order to benefit from the physical properties of light-activated composite resins, as well as an improved cost benefit compared to resin cements, some practitioners have been using flowable resin composites for the cementation of ceramic veneers. These materials developed in 1996, present the same particle size of hybrid composites but with a reduction in the viscosity of the mixture and improved handling properties.¹² However, until recently, its use as a luting agent had only been evaluated by an *in vitro* study, where its bond strength was compared to dual-cured resin cements.¹³ Hence, the optical properties of this material, with respect to its color stability, have not been yet investigated.

The accelerated aging process has been used to simulate the oral conditions for a relatively long service time. The most commonly used tests for aging of resin-based materials are prolonged water storage^{5,8,14-16} and exposure to ultraviolet light.^{4,17-19}

With developments in new formulations and polymerization techniques, clinical longevity and color stability of resin cements are expected to improve. However, changes in the opacity of these materials have been scarcely investigated.²⁰ On one hand, the role of opacity on the aesthetic performance of ceramic veneers can rely on the ability of the cement to cover underlying tooth discolorations, on the other hand, it may render the restoration less lively.²⁰ Thus, it becomes relevant to investigate this optical property for

adequate selection of luting agent, as well as its long-term evaluation by artificial aging methods.

The aim of this study was to evaluate the color stability and variation in opacity of dual- and light-cured resin cements and flowable composites after accelerated aging. The hypotheses tested in this study were: (a) The color stability and opacity of different luting agents would not be affected by accelerated aging; (b) the color stability and opacity of the flowable composites used as cements would be similar to the dual- and light-cured cements; and (c) the color stability and opacity of the tested materials would remain within a level of clinical acceptance after accelerated aging.

Materials and Method

Three types of materials (dual-cured resin cement, light-cured resin cement and flowable composites) each from different manufacturers were investigated for the cementation of laminate veneers (Table 1). All the materials were used in A3 shade and handled in accordance with the manufacturers' instructions for the cementation of ceramic veneers.

Simulation of Ceramic Veneers

Sixty-three disks were fabricated with ceramic-pressed IPS Empress Esthetic (Ivoclar Vivadent AG., Schaan, Liechtenstein) in shade ETC 2. The disks were 16 mm in diameter and 0.75 mm thick. The finishing and polishing of the surface were made using SiC papers #280 to #2200 to assure surface standardization. The thicknesses and diameters

were confirmed using a digital caliper (Mitutoyo Corp., Tokyo, Japan) at three points on the disk.

Evaluation of Color Stability

To analyze the color stability, the luting agents were bonded to the previously made ceramic disks. On each disk, the area designated for contact with the cement material was prepared with 10% hydrofluoric acid (FGM Dental Materials, Joinville, SC, Brazil) in the form of a gel, applied for 1 minute, then rinsed with water for 20 seconds and dried with oil-free air. Following this, a mono-component silane (RelyX Ceramic Primer - 3M ESPE, St Paul, MN, USA) was applied to the conditioned surface and left undisturbed for 1 minute prior to the application of the catalyst (Adper Scotchbond-3M ESPE, St Paul, MN, USA). After the manipulation according to the manufacturer's specifications, each material was inserted onto a Teflon mold of 15 mm × 0.2 mm which was placed over an acetate sheet placed on a glass plate with a black background to avoid light reflection. The prepared ceramic disk was then placed above the mold and pressed with pliers to ensure a uniform cement thickness. The cement was light-cured directly on the ceramic disk using a LED curing unit (Bluephase, Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) for 40 seconds, at four equidistant points on the disk. The light irradiance was measured with a radiometer (LED Demetron, Demetron Research Corp., Danbury, CT, USA) and confirmed for all groups at 850 mW/cm². There were 7 specimens for each experimental group that were stored in a lightproof container at 37°C under high-humidity condition for 24 hours.

After this period, the initial color measurements (baseline) were determined using a spectrophotometer (Model SP62, X-Rite, Grandville, MI, USA) after calibration using a white standard (calibration plate, $L^* = 95.17$, $a^* = -0.96$, $b^* = +0.46$). Each specimen was rotated 90 degrees clockwise in the spectrophotometer and the measurements were performed in triplicate.⁴ The color readings were performed according to the CIE $L^*a^*b^*$. The specimens were initially placed on a black background, with the ceramic always facing the measurement site, and then on a white background, in order to prevent the potential effects of absorption from any other color parameters being measured.²¹

Following the initial color measurements, the specimens were mounted on an acrylic panel and subjected to an accelerated aging process in a weathering machine (Ci4000 Weather-Ometer, Atlas Electronic Devices, Chicago IL, USA), according to ASTM G155, Cycle 1.²² The equipment performed a continuous irradiation of light from a xenon arc bulb with a borosilicate glass filter to $0.35 \text{ W/m}^2/\text{nm}$ at a wavelength of 340 nm. The black panel temperature was $63^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ and the cycles were set to 102 minutes of light plus 50% humidity and 18 minutes of light plus water spray. The specimens were aged for 120 hours at a total energy of 150 kJ.²³

A new spectrophotometric evaluation was performed under the same initial conditions, following the accelerated aging process in order to determine both the degree of color change and opacity of the materials tested. The color stability was determined by color differences (ΔE^*) using the coordinates L^* , a^* and b^* in the baseline (b) and following accelerated aging (a), as follows:

$$\Delta L^* = L_a^* - L_b^*$$

$$\Delta a^* = a_a^* - a_b^*$$

$$\Delta b^* = b_a^* - b_b^*$$

The color change (ΔE^*) was calculated using the following formula:

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

The opacity parameter (OP) was determined as a percentage of L^* values, obtained from the measurements using a black background and a white background, before and after the accelerated aging and in accordance with the following equation:

$$OP = L^* \text{ with black background} / L^* \text{ with a white background} \times 100$$

Statistical analysis

One-way ANOVA was performed both for color change and for opacity. The Tukey HSD test was used for multiple comparisons between groups and the Student t test was used for the comparisons of opacity before and after accelerated aging. All tests were performed with a significance level of 5% using the statistical package SPSS 15.0 (SPSS Inc., Chicago, IL, USA).

Results

Color Stability

Although all materials were used in A3 shade or similar, the initial values of L^* , a^* and b^* have suggested color variations among the sets of cement/ceramic.

The results of ANOVA showed significant differences among the tested materials ($p < 0.05$). Table 2 presents the results of color change for the cementing materials evaluated during this study. Among the dual cements, RelyX ARC and AllCem showed the greatest changes in color, while Variolink II was similar to the Opallis Flow composite.

Amongst the light-activated cements, RelyX Veneer and Experimental Veneer showed no significant differences in color changes between each other, although they exhibited greater color changes than Variolink Veneer. The latter represented the lowest ΔE^* means, together with Filtek Z350 Flow and Tetric Flow composites ($p > 0.05$).

Based on the analysis of changes in value or lightness (L^*), most of the evaluated materials darkened, with the highest ΔL^* attributed to the dual cement AllCem. Changes in hue (a^*) were very small for all materials. Changes in chroma (b^*) ranged between positive and negative values, with greater tendency towards the blue on cement RelyX ARC and a greater tendency towards yellow on cement AllCem.

Opacity

Table 3 shows the mean variation in opacity of the materials evaluated, before and after accelerated aging. There were found statistically significant differences among the materials before aging, after aging and variation in opacity ($p < 0.05$). RelyX Veneer presented significantly higher values of opacity before and after accelerated aging ($p < 0.05$). Lower values of opacity were found in Experimental Veneer, Variolink Veneer and Tetric Flow, in both conditions.

The opacity of all materials increased after accelerated aging, with the exception of Opallis Flow. However, the variation of opacity was not significant for Opallis Flow and RelyX ARC ($p > 0.05$).

Discussion

This study evaluated the color stability of materials for luting of ceramic veneers using a set of cement/ceramic for the analysis. Many studies^{14,15,17,18} regarding the color stability of resin cements used specimens built entirely with the luting agent in thicknesses that are not clinically compatible with the film bellow laminate veneers.²⁴ In the present study, the materials were used with a 0.2 mm thickness bond to a 0.75 mm ceramic disk in order to reproduce a clinical situation and to avoid overestimated results with respect to the effect of color changes of the material used. Other previous studies assessed of color stability of resin cements bellow ceramic veneers and showed less color changes than that of cement itself.^{5,20,25} The literature also suggests that ceramic restorations have varied opacity and for this reason the color change of the cementing agent could be masked.¹⁷ The ceramic used in the current study has translucent characteristics, besides being used in very low thickness in order to provide evidence of any significant color changes of the luting material. In fact, a previous study⁴ had showed that a 0.5 mm thick porcelain disk would not mask the difference in hue between the luting materials.

The accelerated aging carried out in the present study using a weathering chamber model submits the samples to increased temperature, humidity and ultraviolet light. These conditions can induce an oxidation process of the amine, component used as initiator of resin cements.¹⁸ Hekimoglu et al.⁴ conducted accelerated aging in a weathering machine, with times ranging from 300h to 900h and did not observe any differences in the color change during the longest periods. The present study used similar equipment but with a temperature of 63°C, which could further accelerate the aging of materials.²⁶

The results from the current study provide a comprehensive assessment of the color stability of materials that may be used for luting ceramic veneers. The literature is scarce regarding the new-developed light-cured resin cements that are available exclusively for the luting of ceramic veneers, and also there are currently no specific comparisons between these materials. Some studies^{8,17} evaluate only the base paste (light-activated) of dual resin cements compared to the mixture of both pastes (dual mode) submitted or not to light-curing. However, this is not the primary indication, since usually the best properties are achieved with the mixture of both pastes of dual resin cements.⁸⁻⁹

The advantages of spectrophotometric analysis and the CIE L*a*b* system are the detection of color changes that are not visible to the human eye and the ability to express color differences in units that may be related to visual perception and clinical significance.²⁷ There is some controversy in literature regarding the values of clinically noticeable color changes. Vichi et al.¹⁶ used three different ranges for distinguishing color differences: ΔE values lower than 1.0 were considered undetectable by the human eye, values between 1.0 and 3.3 were considered visible by skilled operators, but clinically acceptable, and ΔE values greater than 3.3 were considerable appreciable also by non-skilled persons and for that reason clinically not acceptable. Chang et al.²⁸ reported the gold standard threshold of 2.0, which was considered a perceptible color change able to determine the optical effect of resin cements. However, most studies report $\Delta E \leq 3.3$ as clinically acceptable.^{17,18,29} The color changes in the present study ranged from 0.41 to 2.40, regardless of the type of material, which would be within the previously mentioned conditions. These findings corroborate with those from Noie et al.,¹⁷ where significant

differences were found between dual and light-activated cements, although they were not perceptible.

All the flowable composites and light-activated resin cements showed values of ΔE less than 1.0, possibly because all of them only have a physical curing reaction. The oxidation of the aromatic amine, required for the initiation of the polymerization of composite resins might be the main reason for changes in the color of dual resin cements. As the light-activated materials only have aliphatic amines in their composition, the trend is for less color change to occur than with the dual cements, which have both aliphatic and aromatic amines.⁴⁻⁵ In the present study, the dual-curing resin cements showed color changes higher than 2.0, except for Variolink II, which showed ΔE less than 1.0, similar to that of light-activated materials. This result may be due to a higher concentration of photosensitive components compared to the chemical cured components in this material. Nathanson & Banasr⁵ reported less color change of Variolink II with a light-curing mode (only the base paste) in comparison to a dual mode. Other studies^{14,15,20} found no differences in ΔE between the dual- and chemical modes of Variolink II. The chemical activation of this resin cement resulted in lower flexural strength, modulus and hardness compared to the light and dual curing modes.⁸ These results demonstrate the importance of the light activation and the possible largest amount of photosensitive components present in this cement.

The negative values of ΔL^* for all materials, except for RelyX ARC, are consistent with the literature¹⁴ and suggest that resin-based materials tend to darken after accelerated aging. The smallest variations were found in a^* coordinates and the greatest in the b^* coordinates, with the highest negative value attributed to RelyX ARC (-2.38), indicating a

tendency towards blue and the highest positive value for AllCem, suggesting yellowing of this cement. According to some authors,³⁰⁻³⁴ the yellowing of a material over time could be related to an increased amount of camphorquinone in its formulation. Another explanation for the tendency of yellowing could be the exposition of Bis-GMA-based material to ultraviolet light and heat.¹⁹ The smallest color changes in the b^* axis were assigned to the products from Ivoclar (Variolink II, Variolink Veneer and Tetric Flow), which may be related to a lower amount of Bis-GMA or a lack of it in the formulation of the material, as in the case of Variolink Veneer (manufacturer's information).

Color changes in the materials are related to the changes in the resin matrix and in the silanisation process of the filler particles, causing higher water sorption.³⁵ The presence of UDMA can contribute to a reduction in the amount of TEGDMA, which is the monomer responsible for higher rates of water sorption in resin-based materials due to its hydrophilic ether linkages.³⁶⁻³⁸ Therefore, materials that replace part of TEGDMA for UDMA may have less color change.¹⁶ A previous study (39) showed that the size and number of particles can also influence the values of ΔE^* , ΔL^* , Δa^* and Δb^* , as well as the translucency of composite resins.

In this study, although all the materials match the color A3, it was found that initial opacity ranged from 47.44 to 61.14. The material RelyX Veneer presented the highest values of opacity, which was to be expected since the manufacturer classifies this material as opaque. The opacity of all materials increased after aging, with the exception of composite Opallis Flow, which is in accordance with a recent study.²⁰ The variation of opacity was significant for most of the materials evaluated. Although there is no literature suggesting the level of clinical acceptability in variations of opacity,¹⁶ the values obtained

in this study are small and probably imperceptible to the naked eye. Joiner⁴⁰ pointed out the importance of optical properties such as translucency and opacity, since they are indicative of the quality and quantity of the reflected light.

Since the specimens size used for the spectrophotometric analysis in the current study had to be 16 mm, it was not possible to use a dental substrate in order to assess with more reliability the possible changes of veneer/cement/tooth assemblies.

The first hypothesis proposed for this study was rejected, since the materials changed in color and opacity after the accelerated aging process. The additional hypotheses were accepted once flowable composites showed similar color change to that of resin cements, and light- and dual-cured cements and flowable composites showed acceptable color stability ($\Delta E < 3$) and opacity for ceramic veneer luting. These findings suggest that clinicians can use dual-cured resin cements in aesthetic clinical cases. While for those who do not want to take the risk in the face of an observer with more accurate visual perception, the use of light-cured cements and flowable composites could be considered more suitable due to their higher color stability.

Conclusions

- The accelerated aging led to color changes in all the evaluated materials, although they were considered clinically acceptable ($\Delta E < 3$);
- After the aging process, an increase in opacity was observed for most of the materials;

- Variolink Veneer, Filtek Z350 Flow and Tetric Flow showed higher color stability than the other tested materials;
- Among the dual-cured resin cements, Variolink II demonstrated the highest color stability ($\Delta E < 1$);
- All the flowable composites showed proper color stability for the luting of ceramic veneers.

4.2.3 References

1. Rasetto FH, Driscoll CF, von Fraunhofer JA. Effect of light source and time on the polymerization of resin cement through ceramic veneers. *J Prosthodont* 2001; 10: 133-139.
2. Javaheri D. Considerations for planning esthetic treatment with veneers involving no or minimal preparation. *J Am Dent Assoc* 2007 Mar; 138: 331-337.
3. Asmussen E. Factors affecting the color stability of restorative resins. *Acta Odontol Scand* 1983; 41: 11-18.
4. Hekimoğlu C, Anil N, Etikan I. Effect of accelerated aging on the color stability of cemented laminate veneers. *Int J Prosthodont* 2000; 13: 29-33.
5. Nathanson D, Banasr F. Color stability of resin cements--an in vitro study. *Pract Proced Aesthet Dent* 2002; 14: 449-455; quiz 456.
6. Peumans M, Van Meerbeek B, Lambrechts P, Vanherle G. Porcelain veneers: a review of the literature. *J Dent* 2000; 28: 163-177. Review.

7. Braga RR, Cesar PF, Gonzaga CC. Mechanical properties of resin cements with different activation modes. *J Oral Rehabil* 2002; 29: 257-262.
8. Hofmann N, Papsthart G, Hugo B, Klaiber B. Comparison of photo-activation versus chemical or dual-curing of resin-based luting cements regarding flexural strength, modulus and surface hardness. *J Oral Rehabil* 2001; 28: 1022-1028.
9. Santos GC Jr, El-Mowafy O, Rubo JH, Santos MJ. Hardening of dual-cure resin cements and a resin composite restorative cured with QTH and LED curing units. *J Can Dent Assoc* 2004; 70: 323-328.
10. Park SH, Kim SS, Cho YS, Lee CK, Noh BD. Curing units' ability to cure restorative composites and dual-cured composite cements under composite overlay. *Oper Dent* 2004; 29: 627-635.
11. Kumbuloglu O, Lassila LV, User A, Valttu PK. A study of the physical and chemical properties of four resin composite luting cements. *Int J Prosthodont*. 2004; 17: 357-363.
12. Bayne SC, Thompson JY, Swift EJ Jr, Stamatiades P, Wilkerson M. A characterization of first-generation flowable composites. *J Am Dent Assoc* 1998; 129: 567-577.
13. Barceleiro M de O, De Miranda MS, Dias KR, Sekito T Jr. Shear bond strength of porcelain laminate veneer bonded with flowable composite. *Oper Dent* 2003; 28: 423-428.
14. Koishi Y, Tanoue N, Atsuta M, Matsumura H. Influence of visible-light exposure on colour stability of current dual-curable luting composites. *J Oral Rehabil* 2002; 29: 387-393.

15. Tanoue N, Koishi Y, Atsuta M, Matsumura H. Properties of dual-curable luting composites polymerized with single and dual curing modes. *J Oral Rehabil* 2003; 30: 1015-1021.
16. Vichi A, Ferrari M, Davidson CL. Color and opacity variations in three different resin-based composite products after water aging. *Dent Mater* 2004; 20: 530-534.
17. Noie F, O'Keefe KL, Powers JM. Color stability of resin cements after accelerated aging. *Int J Prosthodont* 1995; 8: 51-55.
18. Lu H, Powers JM. Color stability of resin cements after accelerated aging. *Am J Dent* 2004; 17: 354-358.
19. Ferracane JL, Moser JB, Greener EH. Ultraviolet light-induced yellowing of dental restorative resins. *J Prosthet Dent* 1985; 54: 483-487.
20. Ghavam M, Amani-Tehran M, Saffarpour M. Effect of accelerated aging on the color and opacity of resin cements. *Oper Dent* 2010; 35: 605-609.
21. Uchida H, Vaidyanathan J, Viswanadhan T, Vaidyanathan TK. Color stability of dental composites as a function of shade. *J Prosthet Dent* 1998; 79: 372-377.
22. ASTM Standards ASTM G155. Practice for operating xenon arc light apparatus for exposure of non-metalic materials. *American Society for Testing and Materials*. 2000: 1-8.
23. Takahashi MK, Vieira S, Rached RN, de Almeida JB, Aguiar M, de Souza EM. Fluorescence intensity of resin composites and dental tissues before and after accelerated aging: a comparative study. *Oper Dent* 2008; 33: 189-195.
24. Kious AR, Roberts HW, Brackett WW. Film thicknesses of recently introduced luting cements. *J Prosthet Dent* 2009; 101: 189-192.

25. Balderamos LP, O'Keefe KL, Powers JM. Color accuracy of resin cements and try-in pastes. *Int J Prosthodont* 1997; 10: 111-115.
26. Shin DH, Rawls HR. Degree of conversion and color stability of the light curing resin with new photoinitiator systems. *Dent Mater* 2009; 25: 1030-1038.
27. O'Brien WJ, Hemmendinger H, Boenke KM, Linger JB, Groh CL. Color distribution of three regions of extracted human teeth. *Dent Mater* 1997; 13: 179-185.
28. Chang J, Da Silva JD, Sakai M, Kristiansen J, Ishikawa-Nagai S. The optical effect of composite luting cement on all ceramic crowns. *J Dent* 2009; 37: 937-943.
29. Sarafianou A, Iosifidou S, Papadopoulos T, Eliades G. Color stability and degree of cure of direct composite restoratives after accelerated aging. *Oper Dent* 2007; 32: 406-411.
30. Taira M, Urabe H, Hirose T, Wakasa K, Yamaki M. Analysis of photo-initiators in visible-light-cured dental composite resins. *J Dent Res* 1988; 67: 24-28.
31. Rueggeberg FA, Ergle JW, Lockwood PE. Effect of photoinitiator level on properties of a light-cured and post-cure heated model resin system. *Dent Mater* 1997; 13: 360-364.
32. Park YJ, Chae KH, Rawls HR. Development of a new photoinitiation system for dental light-cure composite resins. *Dent Mater* 1999; 15: 120-127. Erratum in: *Dent Mater* 1999; 15: 301.
33. Brackett MG, Brackett WW, Browning WD, Rueggeberg FA. The effect of light curing source on the residual yellowing of resin composites. *Oper Dent* 2007; 32: 443-450.

34. Schneider LF, Pfeifer CS, Consani S, Prahl SA, Ferracane JL. Influence of photoinitiator type on the rate of polymerization, degree of conversion, hardness and yellowing of dental resin composites. *Dent Mater* 2008; 24: 1169-1177.
35. Kalachandra S, Wilson TW. Water sorption and mechanical properties of light-cured proprietary composite tooth restorative materials. *Biomaterials* 1992; 13: 105-109.
36. Ferracane JL. Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks. *Dent Mater*. 2006 Mar; 22: 211-222. Review.
37. Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G. Study of water sorption, solubility and modulus of elasticity of light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials* 2003; 24: 655-665.
38. Sideridou ID, Karabela MM, Vouvoudi ECh. Volumetric dimensional changes of dental light-cured dimethacrylate resins after sorption of water or ethanol. *Dent Mater* 2008; 24: 1131-1136.
39. Lee YK. Influence of filler on the difference between the transmitted and reflected colors of experimental resin composites. *Dent Mater* 2008; 24: 1243-1247.
40. Joiner A. Tooth colour: a review of the literature. *J Dent* 2004; 32 Suppl 1: 3-12. Review.

4.2.4 Tables

Table 1: Materials used in the study.

Material	Manufacturer	Type	Composition	Filler
RelyX ARC (RA)	3M-ESPE, St. Paul, MN, USA	Dual-cured resin cement	Bis-GMA, TEGDMA, zirconia/silica filler, pigments, benzoyl peroxide, amine and photoinitiator.	67.5 wt%
AllCem (AC)	FGM Dental Products (Joinville, SC, Brazil)	Dual-cured resin cement	Bis-GMA, Bis-EMA, TEGDMA, Ba-Al-silicate glass, silane treated silica, benzoyl peroxide, co-initiators and canphorquinone.	68 wt%
Variolink II (VA)	Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein	Dual-cured resin cement	Bis-GMA, UDMA, TEGDMA, barium glass, ytterbium trifluoride, Ba-Al-fluorosilicate glass, zirconia/silica, benzoyl peroxide, initiators, stabilizers and pigments.	71 wt%
RelyX Veneer (RV)	3M-ESPE, St. Paul, MN, USA	Light-cured resin cement	Bis-GMA, TEGDMA, zirconia/silica filler	66 wt%
Experimental Veneer (EV)	FGM Produtos Odontol (Joinville, SC, Brazil)	Light-cured resin cement	Bis-GMA, Bis-EMA, TEGDMA, Ba-Al-silicate glass, canphorquinone, co-initiators, stabilizers and pigments.	72 wt%
Variolink Veneer (VV)	Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein	Light-cured resin cement	UDMA, TEGDMA, silicon dioxide, ytterbium trifluoride, initiators, stabilizers and pigments.	40 vol%
Filtek Z350 Flow (FZ)	3M-ESPE, St. Paul, MN, USA	Flowable composite	Bis-GMA, Bis-EMA, TEGDMA, zirconia/silica filler	65 wt%
Opallis Flow (OF)	FGM FGM Dental Products (Joinville, SC, Brazil)	Flowable composite	Bis-GMA, Bis-EMA, TEGDMA, Ba-Al-fluorosilicate glass, silicon dioxide, canphorquinone, co-initiators, stabilizers and pigments.	72 wt%
Tetric Flow (TF)	Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein	Flowable composite	Bis-GMA, UDMA, TEGDMA, silicon dioxide, ytterbium trifluoride, barium glass, Ba-Al-fluorosilicate glass, silicon dioxide.	64.6 wt%
Bis-GMA: Bisphenol-A glycidylmethacrylate, TEGDMA: Triethyleneglycol dimethacrylate; UDMA: Urethane dimethacrylate; Bis-EMA: Bisphenol-A ethoxylated dimethacrylate				

Table 2: Mean values ($\pm$ SD) of ΔL^* , Δa^* , Δb^* and ΔE^* of the luting materials evaluated ($p < 0.05$)

Type	Materials	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE
Dual-cured resin cements	RelyX ARC	0.15	-0.33	-2.38	2.40 (0.05) ^a
	AllCem	-1.33	0.14	1.77	2.23 (0.35) ^a
	Variolink II	-0.67	0.07	0.70	0.98 (0.20) ^b
Light-cured resin cements	RelyX Veneer	-0.51	-0.16	0.17	0.57 (0.08) ^c
	Exp Veneer	-0.17	-0.09	-0.55	0.58 (0.07) ^c
	Variolink Veneer	-0.24	0.02	-0.33	0.41 (0.04) ^d
Flowable composite	Filtek Z350 Flow	-0.30	0.19	0.21	0.41 (0.03) ^d
	Opallis Flow	-0.06	0.09	-0.82	0.83 (0.03) ^b
	Tetric Flow	-0.18	0.20	-0.30	0.41 (0.05) ^d

Groups connected by the same letters do not have statistically significant differences ($p > 0.05$)

Table 3: Mean values ($\pm$ SD) and variation in opacity (%) after the accelerated aging of the luting materials evaluated.

Materials	Before		After		Variation	
RelyX ARC	50.69	± 0.61 bc	50.74	± 0.58 bc	0.11	± 0.14 d
AllCem	51.23	± 0.58 b	51.83	± 0.57 b	1.16	± 0.08 a*
Variolink II	49.36	± 1.17 cde	49.78	± 1.28 cd	0.84	± 0.24 ab*
RelyX Veneer	61.14	± 1.24 a	61.54	± 1.24 a	0.66	± 0.10 b*
Exp. Veneer	48.27	± 0.50 def	48.48	± 0.52 de	0.42	± 0.07 c*
Variolink Veneer	47.74	± 0.35 ef	48.14	± 0.35 de	0.84	± 0.14 b*
Filtek Z350 Flow	50.04	± 0.39 bcd	50.42	± 0.41 bc	0.76	± 0.07 b*
Opallis Flow	51.09	± 0.44 bc	51.09	± 0.52 bc	-0.01	± 0.27 cd
Tetric Flow	47.44	± 2.32 f	47.60	± 2.32 e	0.34	± 0.05 cd*

Groups connected by the same letters do not have statistically significant differences in columns ($p > 0.05$)

* Significant differences between before and after accelerated aging ($p < 0.005$)

5. ARTIGO 3

Título

5.1 Efeito da opacidade de facetas cerâmicas e do tempo de exposição à luz sobre a eficiência de polimerização de cimentos resinosos

Lucí Regina P. Archegas¹, Paulo Cesar Soares², Evelise M. Souza¹

1- Programa de Pós-Graduação em Odontologia, Área de Concentração Dentística, Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil.

2- Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil.

Evelise Machado de Souza (autor correspondente)

R. Imaculada Conceição, 1155 Prado Velho

Curitiba – Paraná – Brasil

CEP 80215-901

Telefone comercial: 55 41 3271 1637

Fax: 55 41 3271-1405

Email: evesouza@yahoo.com

TÍTULO: Efeito da opacidade de facetas cerâmicas e do tempo de exposição sobre a eficiência de polimerização de cimentos resinosos

TÍTULO RESUMIDO: Eficiência de polimerização de cimentos resinosos

RELEVÂNCIA CLÍNICA: A resolução estética de dentes com severa alteração de cor pode ser realizada com facetas cerâmicas, porém maior grau de opacidade é necessário para um resultado satisfatório. Este estudo sugere o emprego de um maior tempo de exposição à luz e um cimento de ativação dual para assegurar uma polimerização mais eficiente.

5.1.1 Resumo: O objetivo deste estudo foi avaliar o grau de conversão (GC), a dureza (D) e o módulo de elasticidade (E) de um cimento resinoso dual, um cimento resinoso fotoativado e uma resina *flow* ativados através de cerâmica opaca ou translúcida em diferentes tempos de exposição. Espécimes de 0,5 mm de espessura de RelyX ARC (dual), RelyX Veneer (fotoativado) e resina Filtek Z350 Flow foram polimerizados por 40, 80 e 120 s através de discos de cerâmica feldspática translúcida ou opaca com espessura de 1mm (n=10). Os espécimes foram armazenados a 37°C durante 24 h. Metade de cada espécime foi utilizada para o teste de GC e outra metade para D e E. O GC foi analisado em um espectrômetro de FTIR pelo modo absorbância nos picos 1638 cm⁻¹ e 1610 cm⁻¹. D e E

foram determinados utilizando a técnica de indentação instrumentada com um ciclo de carregamento e carga máxima de 400 mN. Os dados foram submetidos a ANOVA a 3 critérios, teste de Games-Howell e Correlação de Pearson ($\alpha=5\%$). Todos os fatores (material, opacidade e tempo) apresentaram diferenças significantes e interação entre si. A cerâmica opaca determinou GC, D e E menores do que a translúcida quando o tempo de 40 s foi utilizado. O tempo de 120 s resultou em GC semelhante para todos os materiais, independente da opacidade da cerâmica. Os materiais ativados por 120 s apresentaram D e E maiores do que os ativados por 40 s. O tempo de exposição e a opacidade da cerâmica exerceram influência sobre o GC, D e E dos materiais avaliados.

5.1.2 Artigo Completo 3

INTRODUÇÃO

Os materiais utilizados para a cimentação de restaurações cerâmicas são compostos de resinas híbridas com grande quantidade de partículas pequenas, de 36 a 77% em peso, e matriz de Bis-GMA.¹ Os cimentos disponíveis no mercado para a fixação de facetas laminadas são geralmente ativados por luz visível ou de presa dual. As principais vantagens dos cimentos fotopolimerizáveis são a maior estabilidade de cor e o maior tempo de trabalho, quando comparados aos sistemas de presa química e dual.² O uso deste tipo de cimento torna mais fácil a remoção de excessos antes da fotopolimerização e reduz o tempo de acabamento necessário após a fixação destas restaurações.³ Além da facilidade de uso, os cimentos resinosos fotopolimerizáveis para a fixação de facetas não possuem amina como catalisador autopolimerizável, o que poderia causar alteração de cor do material com o tempo.⁴ Os cimentos duais apresentam a vantagem de permitirem a polimerização complementar química nas áreas mais profundas onde a luz não tem alcance.⁵⁻⁷ Vários estudos demonstraram que a polimerização dual de cimentos resinosos resulta em propriedades mecânicas superiores, como resistência flexural, módulo de elasticidade, dureza e grau de conversão, quando comparada à fotoativação isolada ou polimerização exclusivamente química.^{5,6,8,9} Contudo, os cimentos de presa dual dependem da fotoativação para atingirem ótimo grau de conversão.¹⁰

Com o intuito de desfrutar das propriedades das resinas compostas fotoativadas, além do benefício de custo em relação aos cimentos resinosos, alguns profissionais passaram a utilizar as resinas compostas tipo *flow* para a cimentação de facetas. Estes

materiais foram desenvolvidos em 1996 mantendo-se o mesmo tamanho de partículas das resinas híbridas, porém, com redução da viscosidade e melhora das propriedades de manipulação.¹¹ Porém, até o momento, somente um estudo avaliou o uso de resinas *flow* como agente cimentante para facetas laminadas.¹²

Estudos têm demonstrado que diversos fatores como tipo, espessura e cor da cerâmica,¹³⁻¹⁵ além do tipo de fonte ativadora, modo de ativação e intensidade de luz,^{13,16,17} podem influenciar a polimerização dos cimentos resinosos. O efeito da opacidade da restauração cerâmica sobre as propriedades dos cimentos resinosos tem sido menos investigado na literatura.^{18,19} Contudo, a presença de escurecimento dental severo implica no uso de cerâmicas com maior grau de opacidade, o que pode gerar um efeito atenuante da passagem da luz ativadora até o agente cimentante.

O grau de conversão dos materiais odontológicos tem sido avaliado por um método direto, como a espectroscopia FTIR ou Raman, ou um método indireto, como a microdureza. Mais recentemente, o ensaio de indentação instrumentada tem se tornado muito popular em várias áreas, principalmente pela possibilidade de caracterização do comportamento mecânico dos materiais em nanoescala, denominado nanoindentação.²⁰ Este teste mede a dureza e o módulo de elasticidade dos materiais pela sua deformação plástica diretamente a partir da carga de indentação em função da penetração na amostra. Outra vantagem desta técnica é que descarta a variável operador, uma vez que não há necessidade de medir a área da indentação por meio de uma imagem.²¹

Desta forma, o objetivo deste estudo foi avaliar a influência da opacidade de uma cerâmica feldspática e do tempo de exposição sobre a efetividade de polimerização de um cimento resinoso dual, um cimento resinoso fotoativado e uma resina tipo *flow* por meio de

espectroscopia com transformada de Fourier (FTIR) e nanoindentação. As hipóteses a serem investigadas neste estudo são: (1) a opacidade da cerâmica e o tempo de exposição não afetarão a eficiência de polimerização dos materiais cimentantes; (2) a resina tipo *flow* apresentará eficiência de polimerização semelhante a dos cimentos resinosos dual e fotoativado.

MATERIAIS E MÉTODO

Para a simulação de facetas, discos de porcelana feldspática Noritake EX3 (Noritake Dental Supply Co. Limited, Tóquio, Japão) com 10 mm de diâmetro e 1,0 mm de espessura foram construídos com cerâmica opaca (O), cor OBA3, e cerâmica translúcida (T), cor BA3.

A Tabela 1 apresenta os materiais resinosos utilizados neste estudo, todos na cor A3. Os cimentos resinosos foram manipulados de acordo com as instruções dos fabricantes para a cimentação de facetas de porcelana.

Os espécimes foram obtidos a partir de uma matriz de politetrafluoretileno (teflon) com 8 mm de diâmetro e 0,5 mm de espessura. Esta matriz foi apoiada sobre uma placa de vidro com papel adesivo preto para reduzir a reflexão de luz da superfície da bancada sobre os espécimes. Após a inserção do material, uma tira de poliéster foi posicionada sobre o material para assegurar lisura de superfície. Uma lâmina de vidro foi pressionada durante 15 segundos sobre a tira de poliéster com um alicate de pressão com a finalidade de permitir extravasamento e manter a espessura padrão do espécime. A seguir, a lâmina foi removida e o disco de cerâmica posicionado sobre o conjunto. Em metade dos espécimes foi utilizado o disco de cerâmica opaca como anteparo para a fotopolimerização e na outra

metade, o disco de cerâmica translúcida. A fotopolimerização dos cimentos foi realizada utilizando um fotopolimerizador convencional de luz halógena (Optilux 501, Demetron Corp, Orange CA, EUA), com irradiância de 550 mW/cm^2 , durante 40, 80 e 120 segundos. Dez espécimes foram preparados para cada condição experimental.

Os espécimes foram armazenados em recipientes à prova de luz imediatamente após o término da fotopolimerização para evitar exposição adicional à luz, em ambiente de elevada umidade a 37°C por 24 horas. Cada espécime foi seccionado ao meio com disco de diamante e metade de cada espécime foi utilizada para avaliação do grau de conversão e a outra para o teste de nanoindentação.

O grau de conversão foi determinado pelo espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (Spectrum 100, Perkin-Elmer Corp., Norwalk, Conn., EUA), com acessório de reflectância total atenuada (ATR). Os espectros foram registrados com 20 varreduras em uma resolução de 2 cm^{-1} na faixa de 1500 a 1800 cm^{-1} . A conversão dos monômeros foi calculada usando o método padrão de monitoramento das alterações da relação entre C=C alifático e aromático nos picos de absorção de 1636 cm^{-1} e 1610 cm^{-1} , respectivamente, nas formas não-polimerizada e polimerizada de todos os materiais, de acordo com a seguinte equação:

$$\text{GC} = 100 \times \left[1 - \frac{(\text{C}=\text{C } 1636 \text{ P} / \text{C}=\text{C } 1610 \text{ P})}{(\text{C}=\text{C } 1636 \text{ NP} / \text{C}=\text{C } 1610 \text{ NP})} \right]$$

Onde P é o pico de absorbância do material polimerizado e NP do material não polimerizado.

Os dados foram registrados em um programa de computador (Excel 4.0, Microsoft Corp., Redmond, WA, EUA) para o cálculo das estatísticas descritivas.

Os testes de nanoindentação foram realizados na outra metade dos discos com o Nanoindenter XP (MTS Systems Corporation, Oakridge, OK, EUA) utilizando uma matriz de nove indentações com um ciclo de carregamento, carga máxima de 400 mN e uma ponta Berkovich. Os valores de dureza e de módulo de elasticidade dos materiais foram determinados a partir das curvas de carga aplicada vs penetração na superfície da amostra segundo o método de Oliver & Pharr.²¹

A análise estatística foi realizada no programa estatístico SPSS 15.0 (SPSS Inc., Chicago, IL, EUA) usando ANOVA a 3 critérios (material, opacidade, tempo de exposição), teste de Tukey e de Correlação de Pearson, com nível de significância de 5%.

RESULTADOS

Foram encontradas diferenças significantes entre material, opacidade da cerâmica e tempo de polimerização tanto para GC, D e E, assim como interação significante entre material e opacidade ($p < 0,05$). O Teste de Correlação de Pearson demonstrou forte correlação entre GC e D ($r^2 = 0,83$) e entre GC e E ($r^2 = 0,82$) e muito forte entre D e E ($r^2 = 0,97$).

A Tabela 2 e as Figuras de 1 a 3 apresentam as médias e desvios-padrão de grau de conversão, dureza e módulo de elasticidade dos materiais cimentantes avaliados.

Grau de conversão

Os maiores valores médios de GC foram obtidos pelo cimento RelyX ARC com 120 segundos, independente da opacidade da cerâmica, quando comparado com os demais materiais polimerizados pelo mesmo tempo.

Não houve diferença estatística entre os diferentes tempos de ativação para o cimento RelyX ARC, quando polimerizado através de um anteparo translúcido. Porém, quando polimerizado através da cerâmica opaca, o tempo de 120 segundos resultou em GC significativamente maior do que os demais tempos ($p<0,05$).

O cimento fotoativado RelyX Veneer, associado à cerâmica translúcida, demonstrou diferença entre os tempos de 40 e 120 segundos, com superioridade deste último. Com uma cerâmica opaca, este cimento mostrou GC significativamente menor com o tempo de 40 segundos ($p<0,05$).

O grau de conversão da resina *flow* Filtek Z350, independente da opacidade da cerâmica, apresentou semelhanças quando polimerizada pelo mesmo tempo. O tempo de 120 segundos resultou em GC significativamente maior do que os demais tempos, com similaridade apenas quando comparado ao tempo de 80 segundos com a cerâmica translúcida ($p<0,05$).

Dureza

O cimento dual RelyX ARC apresentou dureza significativamente maior que os demais materiais, com exceção do grupo polimerizado por 40 segundos através de cerâmica opaca.

Foram encontradas diferenças estatisticamente significantes entre os tempos de 40 e 120 segundos para o cimento RelyX ARC e RelyX Veneer, independente da opacidade da cerâmica ($p<0,05$).

Para o material Filtek Z350 Flow, houve diferença estatística considerando os mesmos tempos de exposição para as diferentes opacidades de cerâmica ($p<0,05$). O grupo

fotoativado através da cerâmica translúcida durante 120 segundos apresentou superioridade estatística com relação aos demais grupos deste material ($p<0,05$). A menor média de dureza deste estudo foi registrada para o grupo da resina Filtek Z350 Flow fotoativada através da cerâmica opaca por 40 segundos ($p<0,05$).

Módulo de elasticidade

Assim como na dureza, as maiores médias de módulo de elasticidade foram encontradas em todos os grupos do cimento RelyX ARC, com exceção do grupo polimerizado por 40 segundos através de cerâmica opaca ($p<0,05$).

Quando polimerizado através de um anteparo opaco, tanto o cimento RelyX Veneer quanto a resina Filtek Z350 Flow, apresentaram valores significativamente menores quando polimerizados por 40 segundos ($p<0,05$). Com anteparo translúcido, as diferenças foram significantes entre os tempos de 40 e 120 segundos para o cimento RelyX Veneer e entre 40 e os demais tempos para a Filtek Z350 Flow.

A menor média de módulo de elasticidade foi apresentada pelo material Filtek Z350 Flow polimerizado durante 40 segundos utilizando um anteparo de cerâmica opaca, com diferença estatística para todos os demais grupos avaliados neste estudo ($p<0,05$).

DISCUSSÃO

A utilização de um disco cerâmico teve como objetivo simular uma situação clínica, pois os materiais utilizados como agentes de cimentação estão sempre associados a uma restauração sobrejacente, o que conduz a certo grau de atenuação da luz.^{15,22-25} Desta forma, no presente estudo, foram utilizados discos de cerâmica feldspática para diferentes

situações: a) dentes escurecidos que exigem o uso de cerâmica mais opaca para mascarar o remanescente dental escurecido, b) dentes sem alteração de cor ou com leve alteração de cor onde se faz uso de uma cerâmica translúcida.

Quando a luz visível atinge o material restaurador, parte da luz é transmitida através dele, parte é absorvida e parte é refletida na sua superfície. Quanto maior a transmitância do material restaurador indireto, usado como um anteparo, maior será a irradiância a atingir o cimento resinoso e maior será o grau de conversão obtido.²⁶ Um estudo prévio²² encontrou melhores resultados de polimerização dos cimentos fotoativados e de cura dual quando uma cerâmica translúcida foi interposta entre o cimento e a fonte de luz. Estudos recentes^{27,28} demonstraram que cerâmicas mais opacas resultaram em menor dureza do cimento resinoso se comparadas às cerâmicas mais translúcidas, quando o mesmo tipo de polimerização foi empregado. No presente estudo, a opacidade da cerâmica influenciou a dureza dos materiais RelyX ARC e Filtek Z350 Flow quando polimerizados pelo tempo de 40 segundos.

A incidência de luz sobre os cimentos duais e fotoativados é um fator de extrema importância para a efetividade de polimerização de materiais cimentantes. Os cimentos resinosos duais necessitam de uma ativação com luz para uma adequada polimerização, apesar de possuírem também a presa química para complementar a reação.⁸ Estudos que avaliaram as propriedades mecânicas de cimentos resinosos com diferentes modos de ativação demonstraram superioridade dos cimentos duais quando comparados aos cimentos foto e quimicamente ativados.^{5,6,8,17,18} O cimento resinoso dual investigado neste estudo demonstrou melhor desempenho que os materiais fotoativados, particularmente quando o tempo de 120 segundos de exposição à luz foi utilizado.

A irradiância de luz que atinge o cimento é drasticamente reduzida quando a luz é transmitida através de uma restauração cerâmica⁸ devido a efeitos de absorção, reflexão ou transmissão.²⁸ Desta forma, tempos de exposição mais longos são recomendados para diminuir os efeitos da atenuação de luz sobre os cimentos.¹⁰ Os resultados do presente estudo corroboram com esta afirmação, uma vez que todos os materiais polimerizados por 120 segundos apresentaram maior eficiência de polimerização do que os polimerizados por 40 segundos, o que foi verificado nas três propriedades investigadas.

As consequências de uma polimerização inadequada dos materiais resinosos refletem em um baixo grau de conversão, com grandes quantidades de monômeros residuais, o que pode causar redução de propriedades mecânicas e aumento de sorção de água e solubilidade.²⁹⁻³¹ O grau de conversão de um material resinoso depende de fatores como a estrutura química dos monômeros e as condições de polimerização, como a intensidade de luz e concentração de fotoiniciador, além de condições ambientais, incluindo atmosfera e temperatura.³² Adicionalmente, foi reportado que um grau de conversão inadequado devido a uma baixa intensidade de luz durante a ativação do cimento pode levar a um comprometimento do desempenho clínico da restauração.¹⁶

No presente estudo, foi encontrada forte correlação entre o grau de conversão e a nanodureza dos materiais avaliados. Este achado corrobora com os de outros estudos que também demonstraram correlação positiva entre o grau de conversão e a microdureza de resinas compostas.³³⁻³⁶ Porém, esta correlação somente pode ser validada quando materiais de mesma composição são comparados.³³ Pois outros fatores, como o tipo e a quantidade de partículas, também podem afetar as propriedades mecânicas dos materiais resinosos.³⁷ Neste aspecto, os materiais aqui avaliados apresentam poucas diferenças com relação a sua

composição inorgânica, visto que todos são provenientes do mesmo fabricante e apresentam o mesmo tipo de carga (sílica, zircônia) e uma concentração por peso muito aproximada (65% a 67,5%). Porém, a composição da matriz orgânica da resina *flow* difere daquela dos demais materiais, por apresentar Bis-EMA além de Bis-GMA e TEGDMA. Um estudo recente³⁸ com cimentos resinosos experimentais demonstrou que a substituição de TEGDMA/Bis-GMA por quantidades variadas de Bis-EMA não implica necessariamente em melhorias significantes de determinadas propriedades mecânicas.

O conceito de densidade de energia foi empregado neste estudo, uma vez que diferentes tempos de exposição foram utilizados, porém com a mesma irradiância (550 mW/cm²). Outros estudos que avaliaram os efeitos da densidade de energia sobre as propriedades dos cimentos resinosos encontraram uma forte dependência deste fator sobre a resistência flexural,³⁹ grau de conversão^{16,39,40} e dureza^{6,40-42} de cimentos duais e fotoativados.

A primeira hipótese proposta para este estudo foi rejeitada já que tanto a opacidade da cerâmica quanto o tempo de exposição afetaram as propriedades avaliadas. A segunda hipótese foi rejeitada parcialmente uma vez que a resina *flow* apresentou semelhanças em algumas propriedades com o cimento fotoativado, mas se mostrou inferior ao cimento resinoso dual.

Apesar do tempo de polimerização de 40 segundos ser recomendado pela maior parte dos fabricantes de materiais cimentantes, para os casos de restaurações onde cerâmicas com maior opacidade precisam ser empregadas, deve-se considerar um aumento do tempo de exposição ou da irradiância de luz para assegurar uma conversão adequada. Além disso, os cimentos resinosos duais devem ser considerados os materiais de escolha,

pois a presença de um agente de ativação química minimiza os efeitos de atenuação da luz devido à opacidade da cerâmica.

CONCLUSÕES

Dentro das limitações deste estudo, foi possível concluir que:

- o tempo de exposição e a opacidade da cerâmica exerceram influência sobre o grau de conversão, dureza e módulo de elasticidade dos materiais avaliados;
- materiais de cimentação utilizados sob cerâmicas opacas com 1 mm de espessura demonstraram menor eficiência de polimerização quando o tempo de 40 segundos foi utilizado;
- o tempo de 120 segundos resultou em maior eficiência de polimerização do que o tempo de 40 segundos, independente da opacidade da cerâmica.
- o cimento resinoso dual demonstrou melhor desempenho que os materiais fotoativados, particularmente quando o tempo de 120 segundos de exposição à luz foi utilizado.

5.1.3 Referências

1. Inokoshi S, Willems G, Van Meerbeek B, Lambrechts P, Braem & Vanherle G (1993) Dual-cure luting composites: Part I: Filler particle distribution *J Oral Rehabil* **20(2)** 133-146.
2. Hekimoğlu C, Anil N, Etikan I (2000) Effect of accelerated aging on the color stability of cemented laminate veneers. *Int J Prosthodont* **13(1)** 29-33.
3. Peumans M, Van Meerbeek B, Lambrechts P, Vanherle G (2000) Porcelain veneers: a review of the literature. *J Dent* **28(3)** 163-177.
4. Tanoue N, Koishi Y, Atsuta M, Matsumura H (2003) Properties of dual-curable luting composites polymerized with single and dual curing modes. *J Oral Rehabil* **30(10)** 1015-1021.
5. Hofmann N, Papsthart G, Hugo B, Klaiber B (2001) Comparison of photo-activation versus chemical or dual-curing of resin-based luting cements regarding flexural strength, modulus and surface hardness. *J Oral Rehabil* **28(11)** 1022-1028.
6. Santos GC Jr, El-Mowafy O, Rubo JH, Santos MJ (2004) Hardening of dual-cure resin cements and a resin composite restorative cured with QTH and LED curing units. *J Can Dent Assoc* **70(5)** 323-328.
7. Park SH, Kim SS, Cho YS, Lee CK, Noh BD (2004) Curing units' ability to cure restorative composites and dual-cured composite cements under composite overlay. *Oper Dent* **29(6)** 627-635.
8. Braga RR, Cesar PF, Gonzaga CC (2002) Mechanical properties of resin cements with different activation modes. *J Oral Rehabil* **29(3)** 257-262.

9. Kumbuloglu O, Lassila LV, User A, Valttu PK (2004) A study of the physical and chemical properties of four resin composite luting cements. *Int J Prosthodont* **17(3)** 357-363.
10. Rueggeberg FA, Caughman WF (1993) The influence of light exposure on polymerization of dual-cure resin cements. *Oper Dent* **18(2)** 48-55.
11. Bayne SC, Thompson JY, Swift EJ, Stamatiades P, Wilkerson M (1998) A characterization of first-generation flowable composites. *J Am Dent Assoc* **129(5)** 567-577.
12. Barceleiro M de O, De Miranda MS, Dias KR, Sekito T Jr (2003) Shear bond strength of porcelain laminate veneer bonded with flowable composite. *Oper Dent* **28(4)** 423-428.
13. Rasetto FH, Driscoll CF, Prestipino V, Masri R, von Fraunhofer JA (2004) Light transmission through all-ceramic dental materials: a pilot study. *J Prosthet Dent* **91(5)** 441-446.
14. Soares CJ, da Silva NR, Fonseca RB (2006) Influence of the feldspathic ceramic thickness and shade on the microhardness of dual resin cement *Oper Dent* **31(3)** 384-389.
15. Meng X, Yoshida K, Atsuta M (2008) Influence of ceramic thickness on mechanical properties and polymer structure of dual-cured resin luting agents. *Dent Mater* **24(5)** 594-599.
16. Ozyesil AG, Usumez A, Gunduz B (2004) The efficiency of different light sources to polymerize composite beneath a simulated ceramic restoration. *J Prosthet Dent* **91(2)** 151-157.

17. Jung H, Friedl KH, Hiller KA, Furch H, Bernhart S, Schmalz G (2006) Polymerization efficiency of different photocuring units through ceramic discs. *Oper Dent* **31(1)** 68-77.
18. Linden JJ, Swift EJ, Boyer DB (1991) Photo-activation of resin cements through porcelain veneers. *J Dent Res* **70(2)** 154-157.
19. Uctasli S, Hasanreisoglu U, Wilson HJ (1994) The attenuation of radiation by porcelain and its effect on polymerization of resin cements. *J Oral Rehabil* **21(5)** 565-575.
20. Ceballos L, Garrido MA, Fuentes V, Rodríguez J (2007) Mechanical characterization of resin cements used for luting fiber posts by nanoindentation. *Dent Mater* **23(1)** 100-105.
21. Oliver WC, Pharr GM (2004) Measurement of hardness and elastic modulus by instrumental indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *J Mater Res* **19(1)** 3-20.
22. Blackman R, Barghi N, Duke E (1990) Influence of ceramic thickness on the polymerization of light-cured resin cement. *J Prosthet Dent* **63(3)**:295-300.
23. Koch A, Kroeger M, Hartung M, Manetsberger I, Hiller KA, Schmalz G, Friedl KH (2007) Influence of ceramic translucency on curing efficacy of different light-curing units. *J Adhes Dent* **9(5)** 449-462.
24. Meng X, Yoshida K, Atsuta M (2006) Hardness development of dual-cured resin cements through different thicknesses of ceramics. *Dent Mater J* **25(1)** 132-137.

25. Dias MC, Piva E, de Moraes RR, Ambrosano GM, Sinhoreti MA, Correr-Sobrinho L (2008) UV-Vis spectrophotometric analysis and light irradiance through hot-pressed and hot-pressed-veneered glass ceramics. *Braz Dent J* **19(3)** 197-203.
26. Pick B, Gonzaga CC, Junior WS, Kawano Y, Braga RR, Cardoso PE (2010) Influence of curing light attenuation caused by aesthetic indirect restorative materials on resin cement polymerization. *Eur J Dent* **4(3)** 314-323.
27. Borges GA, Agarwal P, Miranzi BAS, Platt JA, Valentino TA, Santos PH (2008) Influence of different ceramics on resin cement knoop hardness number. *Oper Dent* **33(6)** 622-628.
28. Ilie N, Hickel R (2008) Correlation between ceramics translucency and polymerization efficiency through ceramics. *Dent Mater* **24(7)** 908-914.
29. Ortengren U, Wellendorf H, Karlsson S, Ruyter IE (2001) Water sorption and solubility of dental composites and identification of monomers released in an aqueous environment. *J Oral Rehabil* **28(12)**:1106-1115.
30. Calheiros FC, Daronch M, Rueggeberg FA, Braga RR (2008) Degree of conversion and mechanical properties of a BisGMA:TEGDMA composite as a function of the applied radiant exposure. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* **84(2)** 503-509.
31. Soares LE, Liporoni PC, Martin AA (2007) The effect of soft-start polymerization by second generation LEDs on the degree of conversion of resin composite. *Oper Dent* **32(2)** 160-165.
32. Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G (2002) Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials* **23(8)** 1819-1829.

33. Ferracane JL (1985) Correlation between hardness and degree of conversion during the setting reaction of unfilled dental restorative resins. *Dent Mater* **1(1)** 11-4.
34. Ferracane JL, Greener EH (1986) The effect of resin formulation on the degree of conversion and mechanical properties of dental restorative resins. *J Biomed Mater Res* **20(1)** 121-131.
35. Neves AD, Discacciati JA, Orêfice RL, Jansen WC (2002) Correlation between degree of conversion, microhardness and inorganic content in composites. *Pesqui Odontol Bras* **16(4)** 349-354.
36. Rode KM, Kawano Y, Turbino ML (2007) Evaluation of curing light distance on resin composite microhardness and polymerization. *Oper Dent* **32(6)** 571-578.
37. Asmussen E (1982) Restorative resins: hardness and strength vs. quantity of remaining double bonds. *Scand J Dent Res* **90(6)** 484-489.
38. Moraes RR, Sinhoreti MA, Correr-Sobrinho L, Ogliari FA, Piva E, Petzholt CL (2010) Preparation and evaluation of dental resin luting agents with increasing content of bisphenol-A ethoxylated dimethacrylate. *J Biomater Appl.* **24(5)** 453-473.
39. Lohbauer U, Rahiotis C, Krämer N, Petschelt A, Eliades G (2005) The effect of different light-curing units on fatigue behavior and degree of conversion of a resin composite. *Dent Mater* **21(7)** 608-615.

40. Ozturk N, Usumez A, Usumez S, Ozturk B (2005) Degree of conversion and surface hardness of resin cement cured with different curing units. *Quintessence Int.* **36(10)** 771-777.
41. Rasetto FH, Driscoll CF, von Fraunhofer JA (2001) Effect of light source and time on the polymerization of resin cement through ceramic veneers. *J Prosthodont* **10(3)** 133-139.
42. Piva E, Correr-Sobrinho L, Sinhorette MA, Consani S, Demarco FF, Powers JM (2008) Influence of energy density of different light sources on Knoop hardness of a dual-cured resin cement. *J Appl Oral Sci* **16(3)** 189-193.

5.1.4 Tabelas

Tabela 1: Materiais utilizados no estudo

Material	Fabricante	Classificação	Composição	Carga
RelyX ARC (A)	3M-ESPE, St. Paul, MN, EUA	Cimento resinoso dual	Bis-GMA, TEGDMA, carga de zircônia/sílica, pigmentos, amina, fotoiniciador, peróxido de benzoíla.	67,5% peso
RelyX Veneer (V)	3M-ESPE, St. Paul, MN, EUA	Cimento resinoso fotopolimerizável	Bis-GMA, TEGDMA, carga de zircônia/sílica, dimetacrilato	66% peso
Filtek Z350 Flow (F)	3M-ESPE, St. Paul, MN, EUA	Resina tipo <i>flow</i>	Bis-GMA, Bis-EMA, TEGDMA, carga de zircônia/sílica	65% peso
Bis-GMA: Bisfenol-A glicidil metacrilato, TEGDMA: Trietilenoglicol dimetacrilato; UDMA: Uretanodimetacrilato; Bis-EMA: Bisfenol-A hidroxietil-éter dimetacrilato				

Tabela 2: Valores médios (desvios-padrão) de grau de conversão, dureza e módulo de elasticidade dos materiais avaliados com diferentes tempos de polimerização (s).

	Material	Cerâmica	40	80	120
Grau de conversão (%)	RelyX ARC	Translúcida	73,21 (1,88)	74,93 (1,15)	76,06 (1,85)
		Opaca	71,70 (1,42)	73,16 (2,18)	76,69 (2,85)
	RelyX Veneer	Translúcida	69,16 (2,37)	71,29 (2,07)	73,05 (2,40)
		Opaca	64,39 (2,20)	68,04 (1,41)	68,99 (1,79)
	Filtek Z350 Flow	Translúcida	63,91 (1,74)	66,70 (1,33)	68,25 (1,28)
		Opaca	63,86 (0,91)	65,25 (0,95)	68,36 (0,93)
Dureza (GPa)	RelyX ARC	Translúcida	0,47 (0,02)	0,49 (0,01)	0,50 (0,01)
		Opaca	0,43 (0,02)	0,48 (0,01)	0,51 (0,03)
	RelyX Veneer	Translúcida	0,37 (0,02)	0,40 (0,02)	0,43 (0,02)
		Opaca	0,36 (0,01)	0,39 (0,01)	0,41 (0,01)
	Filtek Z350 Flow	Translúcida	0,37 (0,01)	0,40 (0,01)	0,43 (0,01)
		Opaca	0,31 (0,02)	0,37 (0,01)	0,40 (0,01)
Módulo de Elasticidade (GPa)	RelyX ARC	Translúcida	9,72 (0,22)	10,00 (0,15)	10,24 (0,18)
		Opaca	8,99 (0,48)	9,75 (0,26)	10,21 (0,39)
	RelyX Veneer	Translúcida	7,86 (0,37)	8,20 (0,50)	8,61 (0,35)
		Opaca	7,73 (0,22)	8,26 (0,12)	8,50 (0,15)
	Filtek Z350 Flow	Translúcida	7,79 (0,14)	8,42 (0,17)	8,52 (0,15)
		Opaca	6,83 (0,35)	7,82 (0,16)	8,17 (0,15)

5.1.5 Figuras

Figura 1: Médias e desvios-padrão de grau de conversão dos materiais avaliados em função do tempo de polimerização

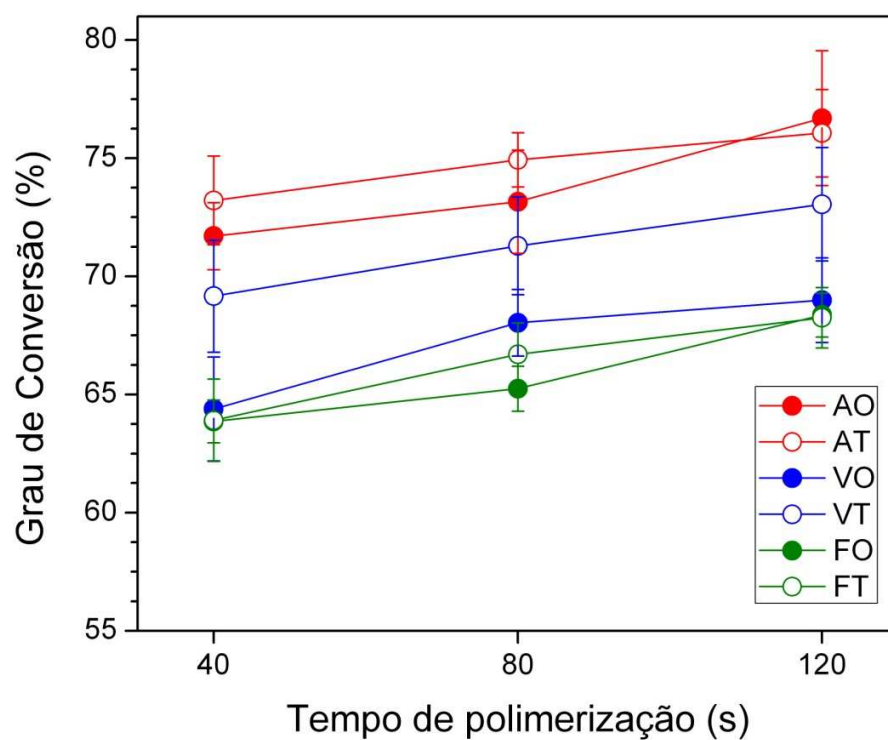


Figura 2: Médias e desvios-padrão de dureza dos materiais avaliados em função do tempo de polimerização.

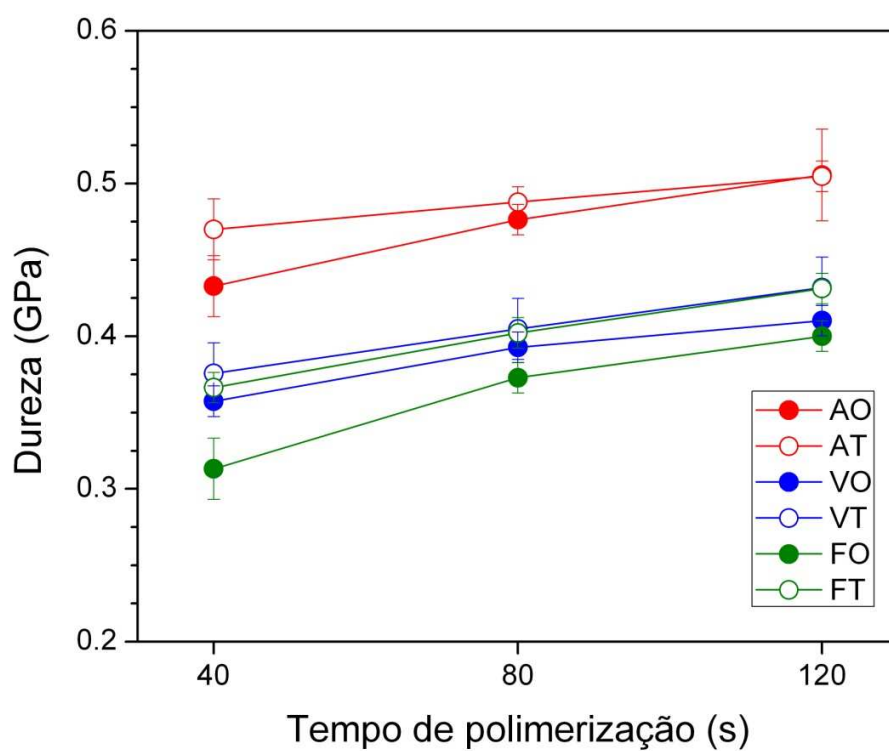
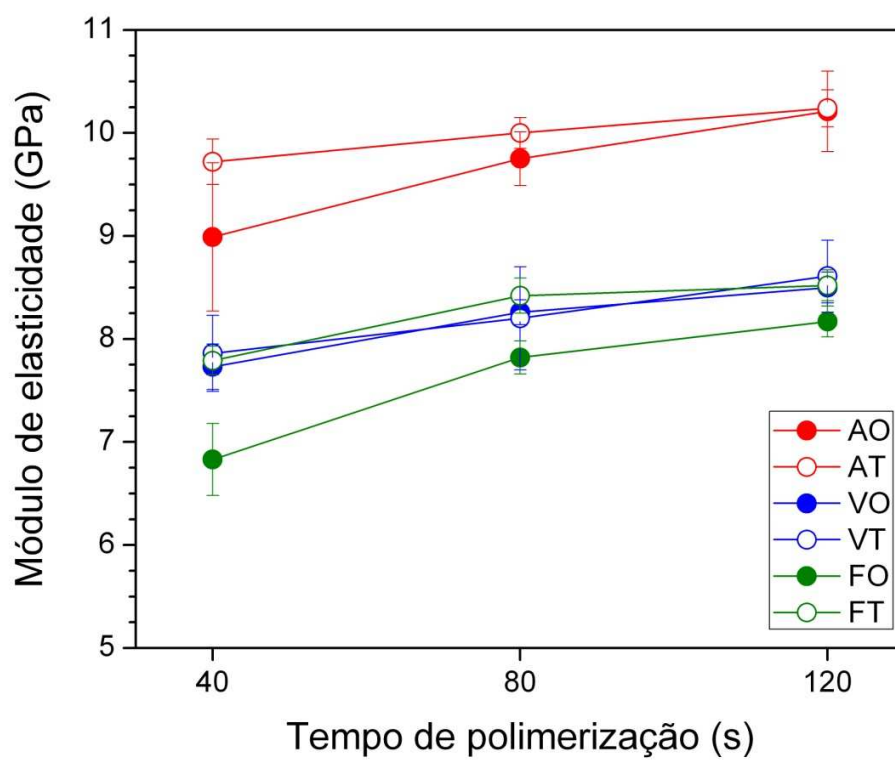


Figura 3: Médias e desvios-padrão de módulo de elasticidade dos materiais avaliados em função do tempo de polimerização



5.1.6 Anexos

5.1.6.1 Anexo 1- ILUSTRAÇÕES



Fig1: Porcelana utilizada



Fig 2: Discos de Noritake EX-3 nas cores OBA3 e BA3

Materiais avaliados:



Fig 3: cimento dual RelyX ARC, cimento fotoativado RelyX ARC e resina composta tipo *flow* Filtek Z350

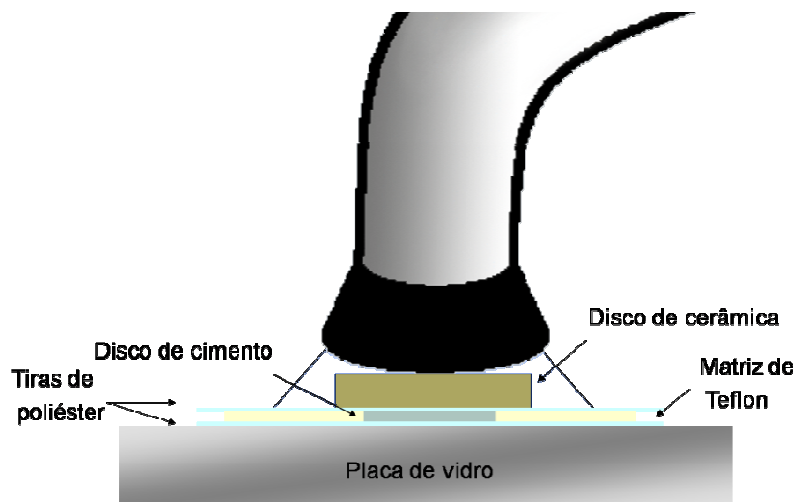


Fig 4: Ilustração da construção dos espécimes de cimentos e resina *flow* com anteparo de cerâmica.

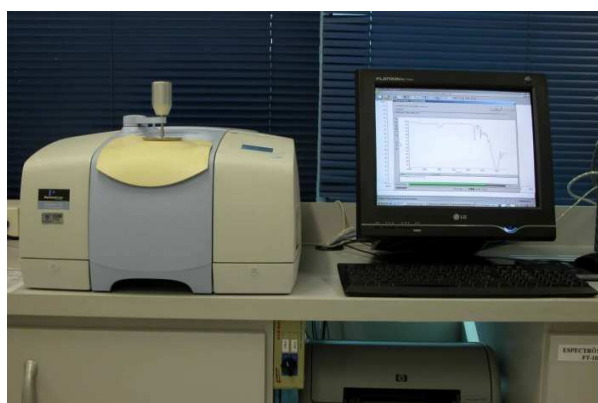


Fig 5: Espectrômetro de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)
Spectrum 100 – Perkin Elmer

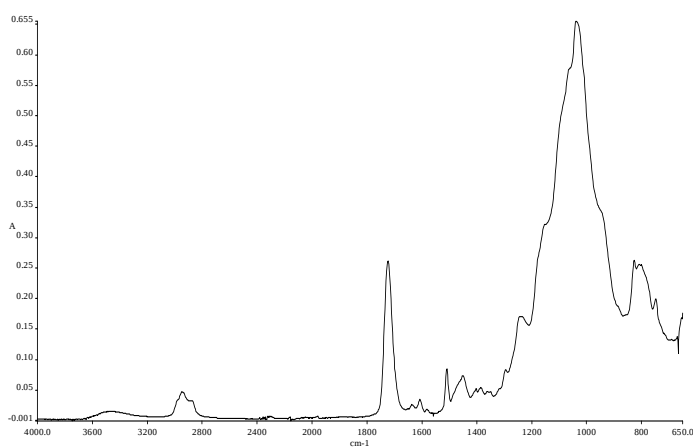


Fig 6: espectro do material RelyX ARC obtido por FTIR



Fig 7: Espécimes posicionados em bases de alumínio previamente ao teste de nanoindentação



Fig 8: Equipamento para ensaio de indentação instrumentada - Nanoindenter XP

5.1.6.2 Anexo 2 – NORMAS PARA PUBLICAÇÃO NO PERIÓDICO OPERATIVE DENTISTRY

OPERATIVE DENTISTRY



INSTRUCTIONS TO AUTHORS

New Instructions as of 20 September 2008

Operative Dentistry requires electronic submission of all manuscripts. All submissions must be sent to Operative Dentistry using the [Allen Track upload site](#). Your manuscript will only be considered officially submitted after it has been approved through our initial quality control check, and any problems have been fixed. You will have 6 days from when you start the process to submit and approve the manuscript. After the 6 day limit, if you have not finished the submission, your submission will be removed from the server. You are still able to submit the manuscript, but you must start from the beginning. Be prepared to submit the following manuscript files in your upload:

- A Laboratory or Clinical Research Manuscript file must include:
 - o a title
 - o a running (short) title
 - o a clinical relevance statement
 - o a concise summary (abstract)
 - o introduction, methods & materials, results, discussion and conclusion
 - o references (see Below)
 - o The manuscript **MUST NOT** include any:
 - identifying information such as:
 - Authors
 - Acknowledgements
 - Correspondence information
 - Figures
 - Graphs
 - Tables
- An acknowledgement, disclaimer and/or recognition of support (if applicable) must in a separate file and uploaded as supplemental material.
- All figures, illustrations, graphs and tables must also be provided as individual files. These should be high resolution images, which are used by the editor in the actual typesetting of your manuscript. Please refer to the instructions below for acceptable formats.
- All other manuscript types use this template, with the appropriate changes as listed below.

Complete the online form which includes complete author information and select the files you would like to send to Operative Dentistry. Manuscripts that do not meet our formatting and data requirements listed below will be sent back to the corresponding author for correction.

GENERAL INFORMATION

- All materials submitted for publication must be submitted exclusively to Operative Dentistry.
- The editor reserves the right to make literary corrections.
- Currently, color will be provided at no cost to the author if the editor deems it essential to the manuscript. However, we reserve the right to convert to gray scale if color does not contribute significantly to the quality and/or information content of the paper.
- The author(s) retain(s) the right to formally withdraw the paper from consideration and/or publication if they disagree with editorial decisions.
- International authors whose native language is not English must have their work reviewed by a native English speaker prior to submission.
- Spelling must conform to the American Heritage Dictionary of the English Language, and SI units for scientific measurement are preferred.
- While we do not currently have limitations on the length of manuscripts, we expect papers to be concise; Authors are also encouraged to be selective in their use of figures and tables, using only those that contribute significantly to the understanding of the research.
- Acknowledgement of receipt is sent automatically. If you do not receive such an acknowledgement, please contact us at editor@jopdent.org rather than resending your paper.
- **IMPORTANT:** Please add our e-mail address to your address book on your server to prevent transmission problems from spam and other filters. Also make sure that your server will accept larger file sizes. This is particularly important since we send page-proofs for review and correction as .pdf files.

REQUIREMENTS

• **FOR ALL MANUSCRIPTS**

1. **CORRESPONDING AUTHOR** must provide a WORKING / VALID e-mail address which will be used for all communication with the journal.
NOTE: Corresponding authors MUST update their profile if their e-mail or postal address changes. If we cannot contact authors within seven days, their manuscript will be removed from our publication queue.
2. **AUTHOR INFORMATION** must include:
 - full name of all authors
 - complete mailing address **for each author**
 - degrees (e.g. DDS, DMD, PhD)

- affiliation (e.g. Department of Dental Materials, School of Dentistry, University of Michigan)
3. **MENTION OF COMMERCIAL PRODUCTS/EQUIPMENT** must include:
 - full name of product
 - full name of manufacturer
 - city, state and/or country of manufacturer
 4. **MANUSCRIPTS AND TABLES** must be provided as Word files. Please limit size of tables to no more than one US letter sized page. (8 ½ " x 11")
 5. **ILLUSTRATIONS, GRAPHS AND FIGURES** must be provided as TIFF or JPEG files with the following parameters
 - line art (and tables that are submitted as a graphic) must be sized at approximately 5" x 7" and have a resolution of 1200 dpi.
 - gray scale/black & white figures must have a minimum size of 3.5" x 5", and a maximum size of 5" x 7" and a minimum resolution of 300 dpi and a maximum of 400 dpi.
 - color figures must have a minimum size of 2.5" x 3.5", and a maximum size of 3.5" x 5" and a minimum resolution of 300 dpi and a maximum of 400 dpi.
 - color photographs must be sized at approximately 3.5" x 5" and have a resolution of 300 dpi.

• **OTHER MANUSCRIPT TYPES**

1. **CLINICAL TECHNIQUE/CASE STUDY MANUSCRIPTS** must include:
 - a running (short) title
 - purpose
 - description of technique
 - list of materials used
 - potential problems
 - summary of advantages and disadvantages
 - references (see below)
2. **LITERATURE AND BOOK REVIEW MANUSCRIPTS** must include:
 - a running (short) title
 - a clinical relevance statement based on the conclusions of the review
 - conclusions based on the literature review...without this, the review is just an exercise
 - references (see below)

• FOR REFERENCES

REFERENCES must be numbered (superscripted numbers) consecutively as they appear in the text and, where applicable, they should appear after punctuation.

The reference list should be arranged in numeric sequence at the end of the manuscript and should include:

1. Author(s) last name(s) and initial (ALL AUTHORS must be listed) followed by the date of publication in parentheses.
2. Full article title.
3. Full journal name in italics (no abbreviations), volume and issue numbers and first and last page numbers complete (i.e. 163-168 NOT attenuated 163-68).
4. Abstracts should be avoided when possible but, if used, must include the above plus the abstract number and page number.
5. Book chapters must include chapter title, book title in italics, editors' names (if appropriate), name of publisher and publishing address.
6. Websites may be used as references, but must include the date (day, month and year) accessed for the information.
7. Papers in the course of publication should only be entered in the references if they have been accepted for publication by a journal and then given in the standard manner with "In press" following the journal name.
8. **DO NOT** include unpublished data or personal communications in the reference list. Cite such references parenthetically in the text and include a date.

EXAMPLES OF REFERENCE STYLE

- Journal article: two authors
Evans DB & Neme AM (1999) Shear bond strength of composite resin and amalgam adhesive systems to dentin *American Journal of Dentistry* **12(1)** 19-25.
- Journal article: multiple authors
Eick JD, Gwinnett AJ, Pashley DH & Robinson SJ (1997) Current concepts on adhesion to dentin *Critical Review of Oral and Biological Medicine* **8(3)** 306-335.
- Journal article: special issue/supplement
Van Meerbeek B, Vargas M, Inoue S, Yoshida Y, Peumans M, Lambrechts P & Vanherle G (2001) Adhesives and cements to promote preservation dentistry *Operative Dentistry* (**Supplement 6**)119-144.
- Abstract:
Yoshida Y, Van Meerbeek B, Okazaki M, Shintani H & Suzuki K (2003)

Comparative study on adhesive performance of functional monomers *Journal of Dental Research* **82(Special Issue B)** Abstract #0051 p B-19.

- Corporate publication:
ISO-Standards (1997) ISO 4287 Geometrical Product Specifications Surface texture: Profile method – Terms, definitions and surface texture parameters *Geneve: International Organization for Standardization* **1st edition** 1-25.
- Book: single author
Mount GJ (1990) *An Atlas of Glass-ionomer Cements* Martin Duntz Ltd, London.
- Book: two authors
Nakabayashi N & Pashley DH (1998) *Hybridization of Dental Hard Tissues* Quintessence Publishing, Tokyo.
- Book: chapter
Hilton TJ (1996) Direct posterior composite restorations In: Schwarts RS, Summitt JB, Robbins JW (eds) *Fundamentals of Operative Dentistry* Quintessence, Chicago 207-228.
- Website: single author
Carlson L (2003) Web site evolution; Retrieved online July 23, 2003 from: <http://www.d.umn.edu/~lcarlson/cms/evolution.html>
- Website: corporate publication
National Association of Social Workers (2000) NASW Practice research survey 2000. NASW Practice Research Network, 1. 3. Retrieved online September 8, 2003 from: <http://www.socialworkers.org/naswprn/default>

TITLE:

5.2 Effect of ceramic veneers opacity and exposure time on the polymerization efficiency of resin cements.

RUNNING TITLE: Polymerization efficiency of resin cements

CLINICAL RELEVANCE: Ceramic veneers can be used for the esthetic treatment of severely discolored teeth but must have high opacity if a satisfactory result is to be achieved. This study suggests that longer exposure to light and dual-cured cement should be used to ensure greater polymerization efficiency.

5.2.1 ABSTRACT: The objective of this study was to determine the degree of conversion (DC), hardness (H) and modulus of elasticity (E) of a dual-cured resin cement, a light-cured resin cement and a flowable resin cured through opaque or translucent ceramic for different exposure times. RelyX ARC (dual), RelyX Veneer (light-cured) and Filtek Z350 Flow resin specimens 0.5 mm thick were cured for 40, 80 and 120 s through 1 mm thick translucent or opaque feldspathic ceramic disks (n=10). The specimens were stored at 37°C for 24 h. Half of each specimen was used to test the DC and the other half to test H and E. The DC was determined in an FTIR spectrometer in absorbance mode at peaks of 1638 cm⁻¹ and 1610 cm⁻¹. H and E were determined using instrumented indentation with one loading cycle and a maximum load of 400 mN. The data were analyzed with three-way ANOVA, the Games-Howell test and the Pearson correlation test ($\alpha=5\%$). Statistically significant differences were found for all three factors (material, opacity and exposure time), as well as interaction

between them. The opaque ceramic resulted in lower DC, H and E than the translucent ceramic for an exposure time of 40 s. An exposure time of 120 s resulted in a similar DC for all materials, irrespective of the opacity of the ceramic. Materials cured for 120 s had higher H and E than those cured for 40 s. The exposure time and opacity of the ceramic exerted an influence on the DC, H and E of the materials evaluated.

5.2.2 COMPLETE MANUSCRIPT 3

INTRODUCTION

The materials used for luting ceramic restorations are composed by hybrid resins with a large amount of small filler particles (from 36 to 77 % by weight) and a Bis-GMA matrix.¹ Commercially available cements for luting laminate veneers are usually activated by visible light or dual-cured. The main advantages of light-cured cements are their greater color stability and working time compared with chemically cured and dual-cured systems.² Use of this type of cement makes it easier to remove excess of material before light curing and reduces the time needed for finishing after the restorations have been luted.³ In addition to their ease of use, light-cured resin cements for ceramic veneer luting have the further advantage that they do not use amine as a chemical initiator, which could cause the color of the material to change over time.⁴ Dual-cured cements have the advantage that additional, chemical curing can take place in deeper areas where light cannot penetrate.⁵⁻⁷ Various studies have shown that dual-cured resin cements have superior mechanical properties, such as flexural strength, modulus of elasticity, hardness and degree of conversion, to those of

cements that are exclusively light-cured or chemically activated.^{5,6,8,9} However, dual-cured cements depend on light curing to achieve an optimal degree of conversion.¹⁰

In order to take advantage of the properties of light-cured composite resins and their greater cost-effectiveness compared to resin cements, some dental practitioners have started using flowable resin composite to lute veneers. These materials developed in 1996, present the same particle size of hybrid composites but with a reduction in the viscosity of the mixture and improved handling properties.¹¹ However, to date only one study has investigated the use of flowable resins as luting agents for laminate veneers.¹²

Studies have shown that various factors, such as the type, thickness and color of the ceramic,¹³⁻¹⁵ as well as the type of curing light, curing mode and light intensity,^{13,16-17} can affect the polymerization of resin cements. There are fewer studies in the literature into the effects of the opacity of the ceramic restoration on the properties of resin cements.^{18,19} Nevertheless, esthetic treatment of severely darkened teeth requires the use of more opaque ceramics, which can attenuate the curing light before it reaches the luting agent.

Traditionally, the degree of conversion of dental materials has been determined by either direct methods, such as FTIR or Raman spectroscopy, or indirect methods, such as microhardness testing. More recently, instrumented indentation testing has become very popular in a variety of areas, primarily because it allows the mechanical behavior of materials to be characterized on a nanoscale, a process known as nanoindentation.²⁰ This type of testing measures the hardness and modulus of elasticity of the material directly from indentation load and displacement measurements. Another advantage of the technique is that it eliminates operator-induced error as there is no need to measure the indentation area with the aid of an image.²¹

The aim of this study were therefore to investigate the influence of the opacity of a feldspathic ceramic and the exposure time on the polymerization efficiency of a dual-cured resin cement, a light-cured resin cement and a flowable composite by Fourier transform (FTIR) spectroscopy and nanoindentation. The hypotheses investigated in the study were (1) that the opacity of the ceramic and the exposure time would not affect the polymerization efficiency of the luting cements and (2) that the polymerization efficiency of the flowable composite would be similar to that of the dual-cured and light-cured cements.

MATERIALS AND METHODS

To simulate the ceramic veneers, Noritake EX-3 feldspathic porcelain disks (Noritake Dental Supply Co. Limited, Tokyo, Japan) 10 mm in diameter and 1.0 mm thick were made with an opaque ceramic (O), in shade OBA3 and a translucent ceramic (T), in shade BA3.

Table 1 presents the materials that were used in the study, all in shade A3. The resin cements were handled in accordance with the manufacturer's instructions for luting ceramic veneers.

The specimens were produced using a polytetrafluoroethylene (Teflon) mold 8 mm in diameter and 0.5 mm thick. The mold was placed on a glass plate with a black adhesive paper to reduce the amount of light reflected from the benchtop surface onto the specimens. After the material had been inserted, a mylar strip was positioned on top of it to ensure a smooth surface. A glass slide was pressed onto the strip for 15 seconds with a pair of locking pliers to allow the material to flow out and keep a standard specimen thickness.

The glass slide was then removed and the ceramic disk positioned over the assembly. In half of the specimens the opaque ceramic disk was used as a spacer, and in the other half the translucent ceramic disk. Light curing was carried out with a conventional halogen curing light (Optilux 501, Demetron Corp, Orange CA, USA) with a 550 mW/cm² irradiance for 40, 80 and 120 seconds. Ten specimens were prepared for each of the experimental conditions.

Immediately after light curing the specimens were stored in lightproof containers in a relative high humidity condition at 37°C for 24 hours to avoid additional exposure to light. Each specimen was cut down the middle with a diamond disk to form two halves; one half was used to determine the degree of conversion, and the other for nanoindentation tests.

The degree of conversion was measured using a Fourier Transformed Infrared Spectrometer (Spectrum 100, Perkin-Elmer Corp., Norwalk, CT, USA) with an attenuated total reflectance (ATR) accessory. The spectra were recorded with 20 scans at a resolution of 2 cm⁻¹ in the 1500 to 1800 cm⁻¹ band. Monomer conversion for all the materials was calculated using the standard method for monitoring the change in the ratios of the aliphatic to aromatic C=C absorption peaks at 1636 and 1610 cm⁻¹, respectively, in the uncured and cured forms in accordance with the following equation:

$$GC = 100 \times \left[1 - \frac{(C=C \text{ 1636 C} / C=C \text{ 1610 C})}{(C=C \text{ 1636 U} / C=C \text{ 1610 U})} \right]$$

where C is the absorption peak of the cured material and U the absorption peak of the uncured material.

The data were recorded in a spreadsheet (Excel 4.0, Microsoft Corp., Redmond, WA, EUA) and used to calculate the descriptive statistics.

The nanoindentation tests were carried out on the other halves of the disks with an XP Nanoindenter (MTS Systems Corporation, Oakridge, OK, USA) using a matrix with 9 indentations, one loading cycle, a maximum load of 400 mN and a Berkovich tip. The hardness and moduli of elasticity of the materials were determined from the curves of the applied load vs. penetration depth at the surface of the sample according to the method described by Oliver & Pharr²¹.

Statistical analysis was performed with the SPSS 15.0 statistics program (SPSS Inc., Chicago, IL, USA) using three-way ANOVA (material, opacity and exposure time), the Tukey test and the Pearson correlation test with a significance level of 5%.

RESULTS

Degree of conversion, hardness and modulus of elasticity were found to differ significantly with material, opacity of the ceramic and curing time, and there was significant interaction between material and opacity ($p < 0.05$). The Pearson correlation test revealed a strong correlation between DC and H ($r^2 = 0.83$) and between DC and E ($r^2 = 0.82$) and a very strong correlation between H and E ($r^2 = 0.97$).

Table 2 and Figures 1 to 3 show the mean and standard deviations of the degree of conversion, hardness and modulus of elasticity for the luting cements investigated.

Degree of conversion

RelyX ARC cement cured for 120 seconds had a higher mean hardness than all the other materials cured for the same time, irrespective of the opacity of the ceramic.

There was no statistically significant difference between curing times for RelyX ARC cement when it was cured through a translucent ceramic. However, when this cement was cured through the opaque ceramic, a curing time of 120 seconds produced a significantly higher DC than the other times ($p < 0.05$).

The results for RelyX Veneer cured through a translucent ceramic differed between 40 and 120 seconds, with superior results achieved by the latter. With an opaque ceramic, the DC for this cement was significantly lower with a 40 second curing time ($p < 0.05$).

The degree of conversion of Filtek Z350 Flow was similar for a given curing time irrespective of the opacity of the ceramic. A curing time of 120 seconds resulted in a DC significantly higher than that obtained with other exposure times but similar to the DC obtained using an exposure time of 80 seconds and translucent ceramic ($p < 0.05$).

Hardness

RelyX ARC cement had a significantly higher hardness than the other materials with the exception of the group cured for 40 seconds through an opaque ceramic.

There were statistically significant differences between the results with 40 and 120 second curing times for RelyX ARC and RelyX Veneer, irrespective of the opacity of the ceramic ($p < 0.05$).

For Filtek Z350 Flow there were statistically significant differences between different opacities ($p < 0.05$) with the same exposure time. The hardness of specimens light-

cured through translucent ceramic for 120 seconds was statistically superior to the other specimens of this material ($p<0.05$). The lowest mean hardness recorded in this study was for Filtek Z350 Flow resin specimens light-cured through opaque ceramic for 40 seconds ($p<0.05$).

Modulus of elasticity

As with the hardness, the highest mean moduli of elasticity were found in all the groups of RelyX ARC cement, with the exception of the group cured for 40 seconds through opaque ceramic ($p<0.05$).

When cured through an opaque ceramic, both RelyX Veneer and Filtek Z350 Flow had significantly lower values with a curing time of 40 seconds. With a translucent ceramic, the difference between 40 and 120 second curing times was significant for RelyX Veneer, as was the difference between 40 seconds and the other curing times for Filtek Z350 Flow.

The lowest mean modulus of elasticity corresponded to Filtek Z350 Flow light-cured for 40 seconds using an opaque ceramic and was statistically different from all the other groups evaluated in this study ($p<0.05$).

DISCUSSION

The purpose in using a ceramic disk was to simulate a clinical situation, as the materials used as luting agents are always used underneath a restoration, leading to some attenuation of the light.^{15,22-25} With this in mind, feldspathic ceramic disks were used in the present study for two different situations: a) severe discolored teeth that require the use of a

more opaque ceramic to mask the darkened tooth structure; and b) teeth whose color is unaltered or only slightly altered, for which a translucent ceramic can be used.

When visible light reaches the restorative material, part of it is transmitted through the material, part is absorbed and part is reflected at the surface. The greater the transmittance of the indirect restorative material used as a spacer, the greater the irradiance that will reach the resin cement and the greater the degree of conversion.²⁶ A previous study found better polymerization in light-cured and dual-cured cements when a translucent ceramic was placed between the cement and the light source.²² In recent studies^{27,28} more opaque ceramics were shown to result in lower hardness in resin cements than more translucent ceramics when the same curing mode was used. In the present study, the opacity of the ceramic influenced the hardness of RelyX ARC and Filtek Z350 Flow when they were cured for 40 seconds.

The amount of light incident on dual-cured and light-cured cements is an extremely important factor in ensuring effective polymerization. Dual-cured resin cements need to be light-cured to ensure satisfactory polymerization, although they have a chemical activator to complete the reaction.⁸ Studies of the mechanical properties of resin cements cured in different modes have shown that dual-cured cements are superior to light-cured and chemically activated cements.^{5,6,8,17,18} The dual-cured resin cement investigated in this study had better performance than the light-cured materials, particularly when exposed to 120 seconds of light exposure.

The irradiance of the light that reaches the cement is drastically reduced when the light is transmitted across a ceramic restoration because of the effects of absorption, reflection or transmission.²⁸ Longer exposure times are therefore recommended to

counteract these effects.¹⁰ The results of the present study support this recommendation, as all the materials cured for 120 seconds had greater polymerization efficiency than those cured for 40 seconds, a finding observed for all three properties investigated.

The consequences of incomplete polymerization of resin materials are reflected in a low degree of conversion and large amounts of residual monomers, which can adversely affect mechanical properties and increase water sorption and solubility.²⁹⁻³¹ The degree of conversion of a resin material depends on factors such as the chemical structure of the monomers and the curing conditions, including light intensity and photoinitiator concentration, as well as the ambient conditions, such as atmosphere and temperature.³² Furthermore, it has been reported that inadequate conversion as a result of low light intensity during cement curing can adversely affect the clinical performance of the restoration.¹⁶

In the present study it was observed a strong correlation between the degree of conversion and nanohardness of the materials evaluated. This finding is in agreement with those of other studies that also demonstrated positive correlation between degree of conversion and microhardness of composite resins.³³⁻³⁶ Nevertheless, this correlation can only be validated when materials of the same composition are compared.³³ Because other factors, such as the type and the amount of filler particles, can also affect the mechanical properties of resin-based materials.³⁷ In this respect, the materials investigated differed little in terms of their organic composition, as all are produced by the same manufacturer and have the same type of load particles (silica and zirconia) and very similar filler loads by weight (65% to 67.5%). However, the composition of the organic matrix of the flowable composite differs from that of the other materials as it contains Bis-EMA as well as Bis-

GMA and TEGDMA. A recent study³⁸ of experimental resin cements showed that replacement of TEGDMA/Bis-GMA by various quantities of Bis-EMA does not necessarily imply significant improvements in particular mechanical properties.

The concept of energy density was used in the present study, as different exposure times were used but with the same irradiance (550 mW/cm²). Other studies that investigated the effects of energy density on the properties of resin cements found that the flexural strength³⁹, degree of conversion^{16,39,40} and hardness^{6,40-42} of dual-cured and light-cured cements were strongly dependent on this factor.

The first hypothesis in this study was rejected since both the opacity of the ceramic and exposure time affected the properties investigated. The second hypothesis was partially rejected as the flowable composite proved to be inferior to the dual-cured cement, although some of the properties of the former were similar to those of the light-cured cement.

Although curing times of 40 seconds are recommended by most manufacturers of luting agents, a longer exposure time or increased irradiance should be considered to ensure sufficient conversion in cases involving restorations in which more opaque ceramics need to be used. In addition, dual-cured cements should be considered luting agents of choice, as the presence of a chemical activator minimizes the effects of light attenuation caused by opaque ceramics.

CONCLUSIONS

Notwithstanding the limitations of this study, it can be concluded that:

- the opacity of the ceramic and the exposure time exerted an influence on the degree of conversion, hardness and modulus of elasticity of the luting materials evaluated;

- the luting materials used under 1 mm thick opaque ceramics had lower polymerization efficiency when cured for 40 seconds;
- a curing time of 120 seconds resulted in greater polymerization efficiency than a curing time of 40 seconds, irrespective of the opacity of the ceramic;
- the dual-cured resin cement had better performance than the light-cured materials, particularly when a curing time of 120 seconds was used.

5.2.3 REFERENCES

1. Inokoshi S, Willems G, Van Meerbeek B, Lambrechts P, Braem & Vanherle G (1993) Dual-cure luting composites: Part I: Filler particle distribution *J Oral Rehabil* **20(2)** 133-146.
2. Hekimoğlu C, Anil N, Etikan I (2000) Effect of accelerated aging on the color stability of cemented laminate veneers. *Int J Prosthodont* **13(1)** 29-33.
3. Peumans M, Van Meerbeek B, Lambrechts P, Vanherle G (2000) Porcelain veneers: a review of the literature. *J Dent* **28(3)** 163-177.
4. Tanoue N, Koishi Y, Atsuta M, Matsumura H (2003) Properties of dual-curable luting composites polymerized with single and dual curing modes. *J Oral Rehabil* **30(10)** 1015-1021.
5. Hofmann N, Papsthart G, Hugo B, Klaiber B (2001) Comparison of photo-activation versus chemical or dual-curing of resin-based luting cements regarding flexural strength, modulus and surface hardness. *J Oral Rehabil* **28(11)** 1022-1028.
6. Santos GC Jr, El-Mowafy O, Rubo JH, Santos MJ (2004) Hardening of dual-cure resin cements and a resin composite restorative cured with QTH and LED curing units. *J Can Dent Assoc.* **70(5)** 323-328.
7. Park SH, Kim SS, Cho YS, Lee CK, Noh BD (2004) Curing units' ability to cure restorative composites and dual-cured composite cements under composite overlay. *Oper Dent* **29(6)** 627-635.
8. Braga RR, Cesar PF, Gonzaga CC (2002) Mechanical properties of resin cements with different activation modes. *J Oral Rehabil* **29(3)** 257-262.

9. Kumbuloglu O, Lassila LV, User A, Valttu PK (2004) A study of the physical and chemical properties of four resin composite luting cements. *Int J Prosthodont* **17(3)** 357-363.
10. Rueggeberg FA, Caughman WF (1993) The influence of light exposure on polymerization of dual-cure resin cements. *Oper Dent* **18(2)** 48-55.
11. Bayne SC, Thompson JY, Swift EJ, Stamatiades P, Wilkerson M (1998) A characterization of first-generation flowable composites. *J Am Dent Assoc* **129(5)** 567-577.
12. Barceleiro M de O, De Miranda MS, Dias KR, Sekito T Jr (2003) Shear bond strength of porcelain laminate veneer bonded with flowable composite. *Oper Dent* **28(4)** 423-428.
13. Rasetto FH, Driscoll CF, Prestipino V, Masri R, von Fraunhofer JA (2004) Light transmission through all-ceramic dental materials: a pilot study. *J Prosthet Dent* **91(5)** 441-446.
14. Soares CJ, da Silva NR, Fonseca RB (2006) Influence of the feldspathic ceramic thickness and shade on the microhardness of dual resin cement *Oper Dent* **31(3)** 384-389.
15. Meng X, Yoshida K, Atsuta M (2008) Influence of ceramic thickness on mechanical properties and polymer structure of dual-cured resin luting agents. *Dent Mater* **24(5)** 594-599.
16. Ozyesil AG, Usumez A, Gunduz B (2004) The efficiency of different light sources to polymerize composite beneath a simulated ceramic restoration. *J Prosthet Dent* **91(2)** 151-157.

17. Jung H, Friedl KH, Hiller KA, Furch H, Bernhart S, Schmalz G (2006) Polymerization efficiency of different photocuring units through ceramic discs. *Oper Dent* **31(1)** 68-77.
18. Linden JJ, Swift EJ, Boyer DB (1991) Photo-activation of resin cements through porcelain veneers. *J Dent Res* **70(2)** 154-157.
19. Uctasli S, Hasanreisoglu U, Wilson HJ (1994) The attenuation of radiation by porcelain and its effect on polymerization of resin cements. *J Oral Rehabil* **21(5)** 565-575.
20. Ceballos L, Garrido MA, Fuentes V, Rodríguez J (2007) Mechanical characterization of resin cements used for luting fiber posts by nanoindentation. *Dent Mater* **23(1)** 100-105.
21. Oliver WC, Pharr GM (2004) Measurement of hardness and elastic modulus by instrumental indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *J Mater Res* **19(1)** 3-20.
22. Blackman R, Barghi N, Duke E (1990) Influence of ceramic thickness on the polymerization of light-cured resin cement. *J Prosthet Dent* **63(3)**:295-300.
23. Koch A, Kroeger M, Hartung M, Manetsberger I, Hiller KA, Schmalz G, Friedl KH (2007) Influence of ceramic translucency on curing efficacy of different light-curing units. *J Adhes Dent* **9(5)** 449-462.
24. Meng X, Yoshida K, Atsuta M (2006) Hardness development of dual-cured resin cements through different thicknesses of ceramics. *Dent Mater J.* **25(1)** 132-137.

25. Dias MC, Piva E, de Moraes RR, Ambrosano GM, Sinhoreti MA, Correr-Sobrinho L (2008) UV-Vis spectrophotometric analysis and light irradiance through hot-pressed and hot-pressed-veneered glass ceramics. *Braz Dent J* **19(3)** 197-203.
26. Pick B, Gonzaga CC, Junior WS, Kawano Y, Braga RR, Cardoso PE (2010) Influence of curing light attenuation caused by aesthetic indirect restorative materials on resin cement polymerization. *Eur J Dent* **4(3)** 314-323.
27. Borges GA, Agarwal P, Miranzi BAS, Platt JA, Valentino TA, Santos PH (2008) Influence of different ceramics on resin cement knoop hardness number. *Oper Dent* **33(6)** 622-628.
28. Ilie N, Hickel R (2008) Correlation between ceramics translucency and polymerization efficiency through ceramics. *Dent Mater* **24(7)** 908-914.
29. Ortengren U, Wellendorf H, Karlsson S, Ruyter IE (2001) Water sorption and solubility of dental composites and identification of monomers released in an aqueous environment. *J Oral Rehabil* **28(12)**:1106-1115.
30. Calheiros FC, Daronch M, Rueggeberg FA, Braga RR (2008) Degree of conversion and mechanical properties of a BisGMA:TEGDMA composite as a function of the applied radiant exposure. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* **84(2)** 503-509.
31. Soares LE, Liporoni PC, Martin AA (2007) The effect of soft-start polymerization by second generation LEDs on the degree of conversion of resin composite. *Oper Dent* **32(2)** 160-165.
32. Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G (2002) Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials* **23(8)** 1819-1829.

33. Ferracane JL (1985) Correlation between hardness and degree of conversion during the setting reaction of unfilled dental restorative resins. *Dent Mater* **1(1)** 11-4.
34. Ferracane JL, Greener EH (1986) The effect of resin formulation on the degree of conversion and mechanical properties of dental restorative resins. *J Biomed Mater Res* **20(1)** 121-131.
35. Neves AD, Discacciati JA, Orêfice RL, Jansen WC (2002) Correlation between degree of conversion, microhardness and inorganic content in composites. *Pesqui Odontol Bras* **16(4)** 349-354.
36. Rode KM, Kawano Y, Turbino ML (2007) Evaluation of curing light distance on resin composite microhardness and polymerization. *Oper Dent* **32(6)** 571-578.
37. Asmussen E (1982) Restorative resins: hardness and strength vs. quantity of remaining double bonds. *Scand J Dent Res* **90(6)** 484-489.
38. Moraes RR, Sinhorette MA, Correr-Sobrinho L, Ogliari FA, Piva E, Petzholt CL (2010) Preparation and evaluation of dental resin luting agents with increasing content of bisphenol-A ethoxylated dimethacrylate. *J Biomater Appl.* **24(5)** 453-473.
39. Lohbauer U, Rahiotis C, Krämer N, Petschelt A, Eliades G (2005) The effect of different light-curing units on fatigue behavior and degree of conversion of a resin composite. *Dent Mater* **21(7)** 608-615.
40. Ozturk N, Usumez A, Usumez S, Ozturk B (2005) Degree of conversion and surface hardness of resin cement cured with different curing units. *Quintessence Int.* **36(10)** 771-777.

41. Rasetto FH, Driscoll CF, von Fraunhofer JA (2001) Effect of light source and time on the polymerization of resin cement through ceramic veneers. *J Prosthodont* **10(3)** 133-139.
42. Piva E, Correr-Sobrinho L, Sinhoreti MA, Consani S, Demarco FF, Powers JM (2008) Influence of energy density of different light sources on Knoop hardness of a dual-cured resin cement. *J Appl Oral Sci* **16(3)** 189-193.

5.2.4 TABLES

Table 1: Materials used in the study.

Material	Manufacturer	Type	Composition	Filler
RelyX ARC (A)	3M-ESPE, St. Paul, MN, USA	Dual-cured resin cement	Bis-GMA, TEGDMA, zirconia/silica filler, pigments, benzoyl peroxide, amine and photoinitiator.	67.5 wt%
RelyX Veneer (V)	3M-ESPE, St. Paul, MN, USA	Light-cured resin cement	Bis-GMA, TEGDMA, zirconia/silica filler	66 wt%
Filtek Z350 Flow (F)	3M-ESPE, St. Paul, MN, USA	Flowable composite	Bis-GMA, Bis-EMA, TEGDMA, zirconia/silica filler	65 wt%
Bis-GMA: Bisphenol-A glycidyl dimethacrylate; TEGDMA: Triethyleneglycol dimethacrylate; UDMA: Urethane dimethacrylate; Bis-EMA: Bisphenol-A ethoxylated dimethacrylate				

Table 2: Mean values (SD) of the degree of conversion, hardness and modulus of elasticity of the materials evaluated using different exposure times.

	Material	Ceramic	40	80	120
Degree of conversion (%)	RelyX ARC	Translucent	73.21 (1.88)	74.93 (1.15)	76.06 (1.85)
		Opaque	71.70 (1.42)	73.16 (2.18)	76.69 (2.85)
	RelyX Veneer	Translucent	69.16 (2.37)	71.29 (2.07)	73.05 (2.40)
		Opaque	64.39 (2.20)	68.04 (1.41)	68.99 (1.79)
	Filtek Z350 Flow	Translucent	63.91 (1.74)	66.70 (1.33)	68.25 (1.28)
		Opaque	63.86 (0.91)	65.25 (0.95)	68.36 (0.93)
Hardness (GPa)	RelyX ARC	Translucent	0.47 (0.02)	0.49 (0.01)	0.50 (0.01)
		Opaque	0.43 (0.02)	0.48 (0.01)	0.51 (0.03)
	RelyX Veneer	Translucent	0.37 (0.02)	0.40 (0.02)	0.43 (0.02)
		Opaque	0.36 (0.01)	0.39 (0.01)	0.41 (0.01)
	Filtek Z350 Flow	Translucent	0.37 (0.01)	0.40 (0.01)	0.43 (0.01)
		Opaque	0.31 (0.02)	0.37 (0.01)	0.40 (0.01)
Modulus of elasticity (GPa)	RelyX ARC	Translucent	9.72 (0.22)	10.00 (0.15)	10.24 (0.18)
		Opaque	8.99 (0.48)	9.75 (0.26)	10.21 (0.39)
	RelyX Veneer	Translucent	7.86 (0.37)	8.20 (0.50)	8.61 (0.35)
		Opaque	7.73 (0.22)	8.26 (0.12)	8.50 (0.15)
	Filtek Z350 Flow	Translucent	7.79 (0.14)	8.42 (0.17)	8.52 (0.15)
		Opaque	6.83 (0.35)	7.82 (0.16)	8.17 (0.15)

5.2.5 FIGURES

Figure 1: Mean and standard deviations of the degree of conversion of the materials evaluated as a function of exposure time.

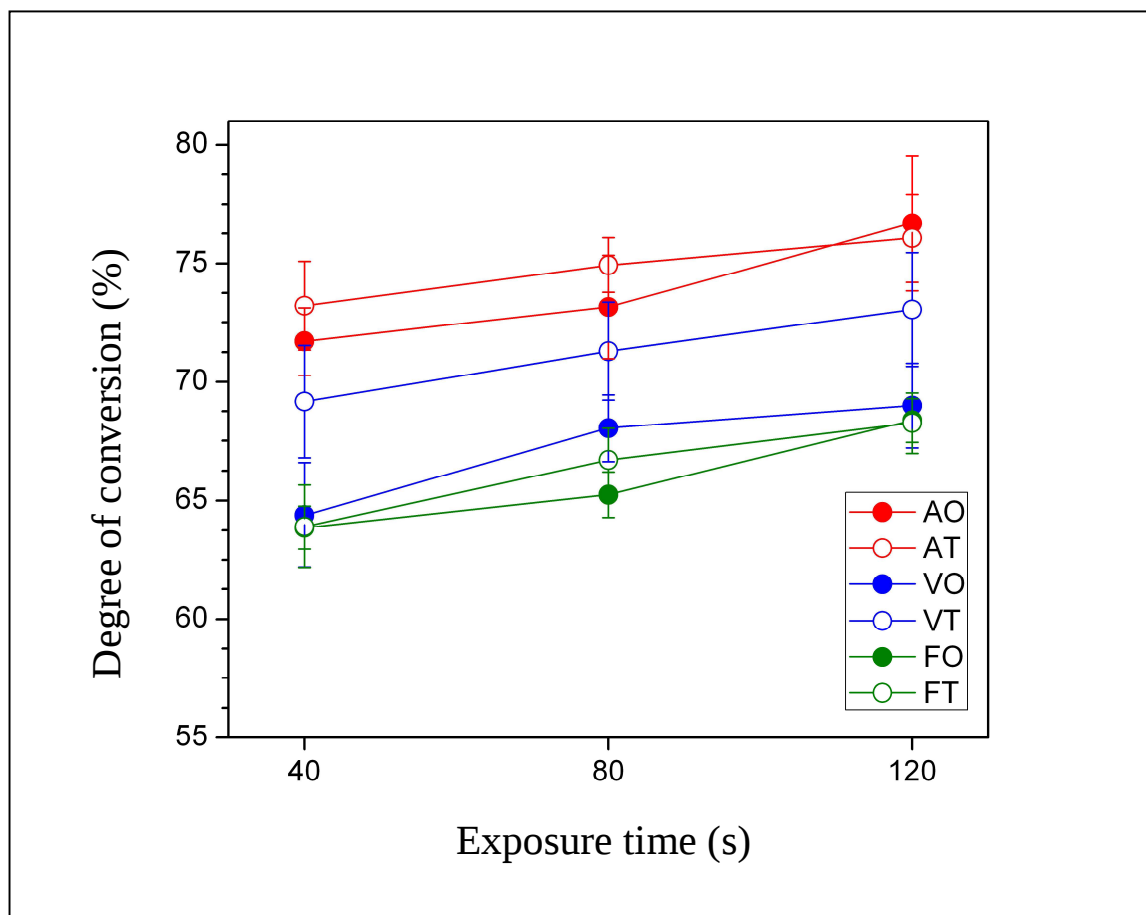


Figure 2: Mean and standard deviations of the hardness of the materials evaluated as a function of exposure time.

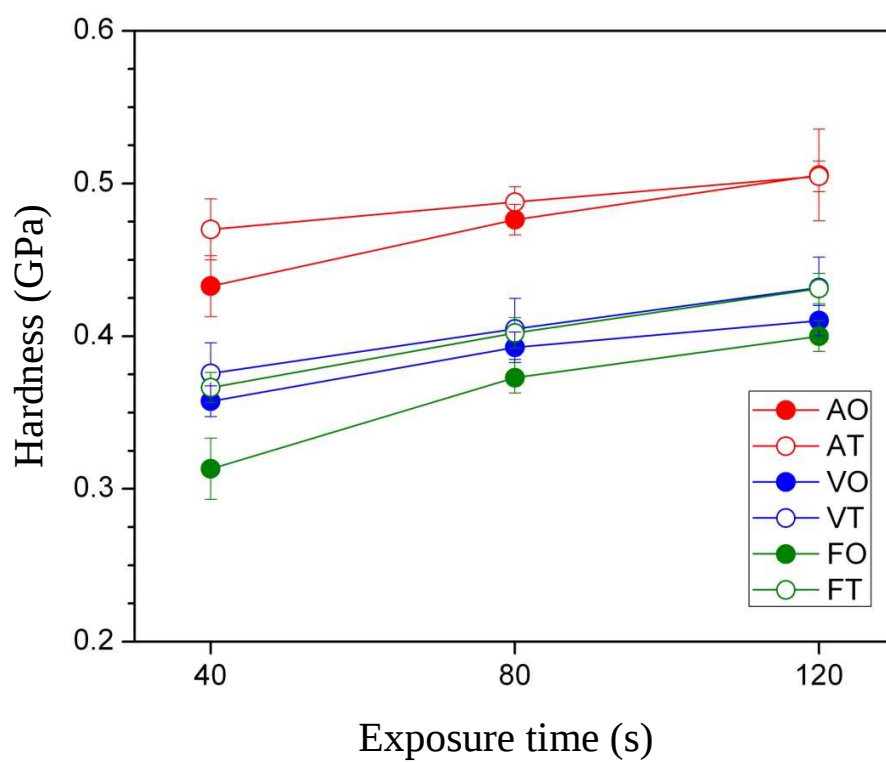
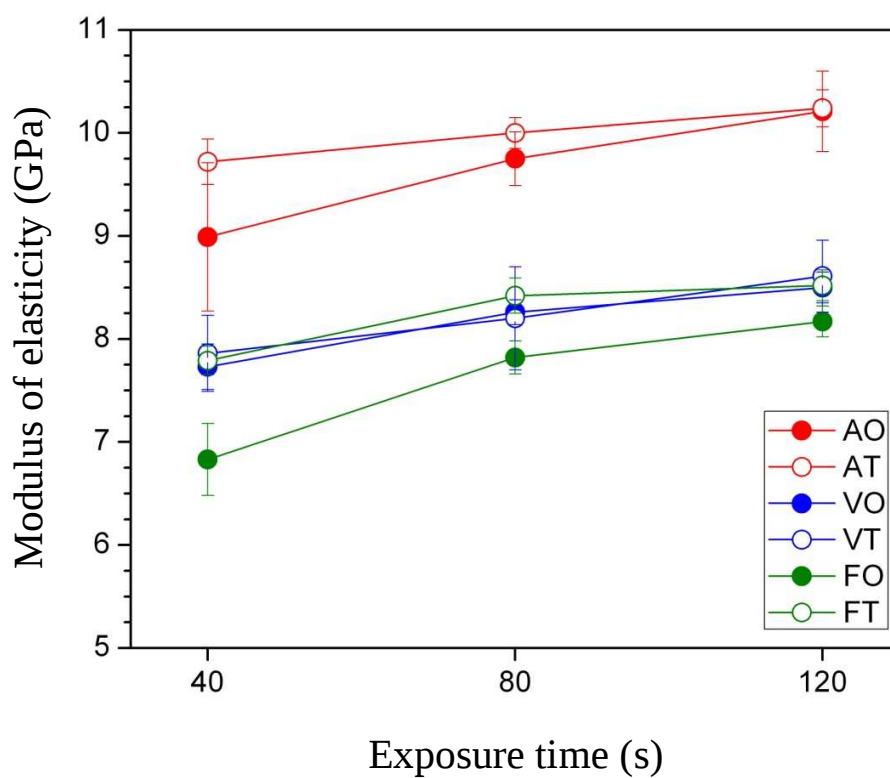


Figure 3: Mean and standard deviations of the modulus of elasticity of the materials evaluated as a function of exposure time.



6. CONCLUSÕES GERAIS:

A utilização de diferentes padrões internos de referência para o cálculo do grau de conversão implicou em diferentes resultados e, portanto, não deve ser utilizada para comparações no mesmo estudo. Concluiu-se que o pico da carbonila ($\sim 1720\text{ cm}^{-1}$) se mostrou uma alternativa viável de padrão interno de referência para materiais a base de metacrilatos

Com relação à estabilidade de cor, o envelhecimento acelerado resultou em alterações de cor para todos os materiais cimentantes avaliados, porém com valores de variação clinicamente aceitáveis para todos ($\Delta E < 3$). Após o processo de envelhecimento, foi observado um aumento da opacidade para a maioria dos materiais, porém, com níveis de variação muito baixos. Variolink Veneer, Filtek Z350 Flow e Tetric Flow mostraram melhor estabilidade de cor que os demais materiais. Entre os cimentos resinosos duais, Variolink II demonstrou a maior estabilidade de cor ($\Delta E < 1$). Todas as resinas *flow* mostraram adequada estabilidade de cor para cimentação de facetas cerâmicas.

A avaliação da influência da cerâmica opaca mostrou que o tempo de exposição e a opacidade da cerâmica exerceram influência sobre o grau de conversão, dureza e módulo de elasticidade dos materiais avaliados. Materiais de cimentação utilizados sob cerâmicas opacas com 1 mm de espessura demonstraram menor eficiência de polimerização quando o tempo de 40 segundos foi utilizado. O tempo de 120 segundos resultou em maior eficiência de polimerização do que o tempo de 40 segundos, independente da opacidade da cerâmica. O cimento resinoso dual demonstrou melhor desempenho que os materiais fotoativados, particularmente quando o tempo de 120 segundos de exposição à luz foi utilizado.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS*

1. Peumans M, Van Meerbeek B, Lambrechts P, Vanherle G. Porcelain veneers: a review of the literature. *J Dent*. 2000 Mar; 28(3):163-177. Review.
2. Della Bona A, Kelly JR. The clinical success of all-ceramic restorations. *J Am Dent Assoc*. 2008 Sep; 139 Suppl:8S-13S. Review.
3. Walls AW. The use of adhesively retained all-porcelain veneers during the management of fractured and worn anterior teeth: Part 2. Clinical results after 5 years of follow-up. *Br Dent J*. 1995 May; 178(9):337-340.
4. Fradeani M. Six-year follow-up with Empress veneers. *Int J Periodontics Restorative Dent*. 1998 Jun; 18(3):2162-2125.
5. Fradeani M, Redemagni M, Corrado M. Porcelain laminate veneers: 6- to 12-year clinical evaluation--a retrospective study. *Int J Dent*. 2005 Feb; 25(1):9-17.
6. Rosenstiel SF, Land MF, Crispin BJ. Dental luting agents: A review of the current literature. *J Prosthet Dent*. 1998 Sep; 80(3):280-301. Review.
7. Asmussen E. Factors affecting the color stability of restorative resins. *Acta Odontol Scand*. 1983; 41(1):11-8.
8. Hekimoğlu C, Anil N, Etikan I. Effect of accelerated aging on the color stability of cemented laminate veneers. *Int J Prosthodont*. 2000 Jan-Feb; 13(1):29-33.
9. Nathanson D, Banasr F. Color stability of resin cements--an in vitro study. *Pract Proced Aesthet Dent*. 2002 Aug; 14(6):449-55; quiz 456.

*Referências pertinentes à Introdução Geral do trabalho.

10. Braga RR, Cesar PF, Gonzaga CC. Mechanical properties of resin cements with different activation modes. *J Oral Rehabil.* 2002 Mar; 29(3):257-262.
11. Hofmann N, Papsthart G, Hugo B, Klaiber B. Comparison of photo-activation versus chemical or dual-curing of resin-based luting cements regarding flexural strength, modulus and surface hardness. *J Oral Rehabil.* 2001 Nov; 28(11):1022-1028.
12. Kumbuloglu O, Lassila LV, User A, Valttu PK. A study of the physical and chemical properties of four resin composite luting cements. *Int J Prosthodont.* 2004 May-Jun; 17(3):357-363.
13. Santos GC Jr, El-Mowafy O, Rubo JH, Santos MJ. Hardening of dual-cure resin cements and a resin composite restorative cured with QTH and LED curing units. *J Can Dent Assoc.* 2004 May; 70(5):323-328.
14. Bayne SC, Thompson JY, Swift EJ Jr, Stamatiades P, Wilkerson M. A characterization of first-generation flowable composites. *J Am Dent Assoc.* 1998 May; 129(5):567-577.
15. Barceleiro M de O, De Miranda MS, Dias KR, Sekito T Jr. Shear bond strength of porcelain laminate veneer bonded with flowable composite. *Oper Dent.* 2003 Jul-Aug; 28(4):423-428.
16. Moraes RR, Sinhoreti MA, Correr-Sobrinho L, Ogliari FA, Piva E, Petzhold CL. Preparation and evaluation of dental resin luting agents with increasing content of bisphenol-A ethoxylated dimethacrylate. *J Biomater Appl.* 2010 Jan; 24(5):453-473.
17. Rueggeberg FA, Caughman WF, Curtis JW Jr, Davis HC. Factors affecting cure at depths within light-activated resin composites. *Am J Dent.* 1993 Apr; 6(2):91-95.

18. Kawaguchi M, Fukushima T, Miyazaki K. The relationship between cure depth and transmission coefficient of visible-light-activated resin composites. *J Dent Res*. 1994 Feb; 73(2):516-521.
19. Rasetto FH, Driscoll CF, Prestipino V, Masri R, von Fraunhofer JA. Light transmission through all-ceramic dental materials: a pilot study. *J Prosthet Dent*. 2004 May; 91(5):441-446.
20. Soares CJ, da Silva NR, Fonseca RB. Influence of the feldspathic ceramic thickness and shade on the microhardness of dual resin cement. *Oper Dent*. 2006 May-Jun; 31(3):384-389.
21. Meng X, Yoshida K, Atsuta M. Influence of ceramic thickness on mechanical properties and polymer structure of dual-cured resin luting agents. *Dent Mater*. 2008 May; 24(5):594-599.
22. Ozyesil AG, Usumez A, Gunduz B. The efficiency of different light sources to polymerize composite beneath a simulated ceramic restoration. *J Prosthet Dent*. 2004 Feb; 91(2):151-157.
23. Jung H, Friedl KH, Hiller KA, Furch H, Bernhart S, Schmalz G. Polymerization efficiency of different photocuring units through ceramic discs. *Oper Dent*. 2006 Jan-Feb; 31(1):68-77.
24. Lloyd CH, Scrimgeour SN, Chudek JA, Mackay RL, Hunter G, Pananakis D, Abel EW. Determination of the depth of cure for VLC composites by nuclear magnetic resonance microimaging. *Dent Mater*. 1994 Mar; 10(2):128-33.
25. Cadenaro M, Navarra CO, Antoniolli F, Mazzoni A, Di Lenarda R, Rueggeberg FA, Breschi L. The effect of curing mode on extent of polymerization and

- microhardness of dual-cured, self-adhesive resin cements. *Am J Dent*. 2010 Feb; 23(1):14-8.
26. Gauthier MA, Stangel I, Ellis TH, Zhu XX. A new method for quantifying the intensity of the C=C band of dimethacrylate dental monomers in their FTIR and Raman spectra. *Biomaterials*. 2005 Nov; 26(33):6440-6448.
27. Vieno S, Madini L, Barabanti N, Alessandri I, Gagliani M, Cerutti A. Indirect resin composite restorations: evaluation of polymerization of luting agents by means of micro-Raman spectrophotometry. *Minerva Stomatol*. 2009 Jan-Feb; 58(1-2):1-8.
28. Asmussen E. Factors affecting the quantity of remaining double bonds in restorative resin. *Scand J Dent Res*. 1982 Dec; 90(6):490-496.
29. Ferracane JL, Greener EH. The effect of resin formulation on the degree of conversion and mechanical properties of dental restorative resins. *J Biomed Mater Res*. 1986 Jan; 20(1):121-131.
30. Imazato S, McCabe JF, Tarumi H, Ehara A, Ebisu S. Degree of conversion of composites measured by DTA and FTIR. *Dent Mater*. 2001 Mar; 17(2):178-183.
31. Turssi CP, Ferracane JL, Vogel K. Filler features and their effects on wear and degree of conversion of particulate dental resin composites. *Biomaterials*. 2005 Aug; 26(24):4932-4937.
32. Arrais CA, Rueggeberg FA, Waller JL, de Goes MF, Giannini M. Effect of curing mode on the polymerization characteristics of dual-cured resin cement systems. *J Dent*. 2008 Jun; 36(6):418-426.

33. Arrais CA, Giannini M, Rueggeberg FA. Kinetic analysis of monomer conversion in auto- and dual-polymerizing modes of commercial resin luting cements. *J Prosthet Dent*. 2009 Feb; 101(2):128-136.
34. Asmussen E. Restorative resins: hardness and strength vs. quantity of remaining double bonds. *Scand J Dent Res*. 1982 Dec; 90(6):484-489.
35. Rueggeberg FA, Craig RG. Correlation of parameters used to estimate monomer conversion in a light-cured composite. *J Dent Res*. 1988 Jun; 67(6):932-937.
36. Darr AH, Jacobsen PH. Conversion of dual cure luting cements. *J Oral Rehabil*. 1995 Jan; 22(1):43-47.
37. Yan YL, Kim YK, Kim KH, Kwon TY. Changes in degree of conversion and microhardness of dental resin cements. *Oper Dent*. 2010 Mar-Apr; 35(2):203-210.
38. Ceballos L, Garrido MA, Fuentes V, Rodríguez J. Mechanical characterization of resin cements used for luting fiber posts by nanoindentation. *Dent Mater*. 2007 Jan; 23(1):100-105.