

**UNIVERSIDAD DE GRANADA**  
**FACULTAD DE ODONTOLOGIA**  
**Departamento de Estomatología**



**Estudio *in vitro* de la eficacia de unión de  
cementos autoadhesivos a sustratos  
biológicos y no biológicos en Odontología:  
Efecto de pretratamientos de superficie**

*In vitro* bond strength evaluation of auto-adhesive resin  
cements to biological and non-biological substrates in  
dentistry: Effect of surface pretreatment.

**Tesis Doctoral**

Presentada por **Jatyr Pisani Proença** para optar  
al título de Doctor en Odontología.

**Directores:**

Dr. Ramón del Castillo Salmerón  
Dr. Marco Antonio Bottino  
Dra. Maria Carolina Guilherme Erhardt

**2010**

Editor: Editorial de la Universidad de Granada  
Autor: Jatyr Pisani Proença  
D.L.: GR 2993-2010  
ISBN: 978-84-693-2575-9

Ramón del Castillo Salmerón, Prof. Titular del Departamento de Estomatología de la Universidad de Granada.

**CERTIFICA**

Que el trabajo de investigación titulado: "Estudio *in vitro* de la eficacia de unión de cementos autoadhesivos a sustratos biológicos y no biológicos en Odontología: Efecto de pretratamientos de superficie". del que es autor D. Jatyr Pisani Proença, ha sido realizado bajo mi dirección y supervisión, y reúne en su introducción, objetivos y justificación, artículos, discusión, conclusión y resumen los requisitos para su defensa.

Y para que conste y surta efectos en el expediente correspondiente, expido la presente en Granada a 13 de enero de 2010.

Fdo. Prof. Ramón Del Castillo Salmerón

Marco Antonio Bottino, Prof. Titular del Departamento de Prótesis Fija de la Facultad de Odontología de la Universidad Estadual de Sao Paulo.

### **CERTIFICA**

Que el trabajo de investigación titulado: "Estudio *in vitro* de la eficacia de unión de cementos autoadhesivos a sustratos biológicos y no biológicos en Odontología: Efecto de pretratamientos de superficie." del que es autor D. Jatyr Pisani Proença, ha sido realizado bajo mi dirección y supervisión, y reúne en su introducción, objetivos y justificación, artículos, discusión, conclusión y resumen los requisitos para su defensa.

Y para que conste y surta efectos en el expediente correspondiente, expido la presente en Granada a a 13 de enero de 2010.

Fdo. Prof. Marco Antonio Bottino

Maria Carolina Guilherme Erhardt, Doctora e Investigadora de la Universidad de Granada.

**CERTIFICA**

Que el trabajo de investigación titulado: "Estudio *in vitro* de la eficacia de unión de cementos autoadhesivos a sustratos biológicos y no biológicos en Odontología: Efecto de pretratamientos de superficie." del que es autor D. Jatyr Pisani Proença, ha sido realizado bajo mi dirección y supervisión, y reúne en su introducción, objetivos y justificación, artículos, discusión, conclusión y resumen los requisitos para su defensa.

Y para que conste y surta efectos en el expediente correspondiente, expido la presente en Granada a a 13 de enero de 2010.

Fdo. Profa. Maria Carolina G. Erhardt

# AGRADECIMIENTOS

En primer lugar un agradecimiento especial a los directores de la tesis:

Al **Prof. Ramón del Castillo Salmerón** quien fue el primer en apoyarme para la realización de esta tesis.

Al **Prof. Marco Antonio Bottino**, quien me motivo y apunto el camino a seguir.

A la **Profa. Maria Carolina Guilherme Erhardt**, quien siempre estuvo a mi lado incentivando y señalando el camino.

A los Profesores y Colegas que fueron participes e imprescindibles para la realización de esta tesis: **Prof. Luiz Felipe Valandro, Regina Amaral, Prof. Guilherme Gutierrez Aceves, Emilia Prochnow y Profa. Maria Victoria Bolaños-Carmona.**

Al **Prof. Manuel Toledano** y a la **Profa. Raquel Osorio** por recibirme con una beca en su grupo y quienes fueron importantísimos en mi formación investigadora. A la **Profa. Fátima Sánchez Aguilera** por su amistad.

A **Gertrudis Gómez Villaescusa**, por su ayuda y compañerismo en el laboratorio de Granada. A **Isabel Guerra Tschuschke** por su labor en el Centro de Microscopia de la Universidad de Granada. A **Rafael Jesús Olivares Castillo**, por su amabilidad y saber hacer en la biblioteca.

A mis padres y hermana por su incentivo e impulso a la realización de este proyecto y su amor que mismo a distancia, siempre estuvo muy cerca.

## **DEDICATORIA**

**A Carolina, a mis padres Jaty y Gladis a mi hermana Martha, y al Gran Arquitecto del Universo, porque sin ellos ese logro no hubiera sido posible.**

# INDICE

	PÁGINA
<b>1. RESUMEN</b>	<b>9</b>
<b>2. INTRODUCCIÓN GENERAL</b>	<b>12</b>
<b>3. REVISIÓN DE LA LITERATURA</b>	
<b>3.1. Sustratos de unión en Odontología</b>	<b>17</b>
<b>3.1.1. Esmalte</b> (Histología, morfología y propiedades adhesivas)	<b>17</b>
<b>3.1.2. Dentina</b> (Histología, morfología y propiedades adhesivas)	<b>22</b>
<b>3.1.3. Cerámica</b> (Características generales y propiedades adhesivas)	<b>28</b>
<b>3.2. Pretratamientos de superficie en sustratos de unión</b>	<b>32</b>
<b>3.2.1. Ácido ortofosfórico</b>	<b>32</b>
<b>3.2.2. EDTA</b>	<b>36</b>
<b>3.2.3. Primers autograbadores</b>	<b>37</b>
<b>3.2.4. Ácido hidrofluorhídrico / Silanos</b>	<b>40</b>
<b>3.3. Cementos Odontológicos</b>	<b>43</b>
<b>3.3.1. Cementos Convencionales</b>	<b>43</b>
<b>3.3.2. Cementos Autoadhesivos</b>	<b>46</b>
<b>3.4. Ensayos mecánicos de adhesión y evaluaciones microestructurales</b>	<b>49</b>
<b>4. JUSTIFICACIÓN y OBJETIVOS</b>	<b>51</b>
<b>5. MATERIALES y MÉTODOS:</b> Eficacia de la unión de cementos autoadhesivos en diferentes sustratos de unión.	<b>53</b>
<b>5.1. Esmalte:</b> <i>Influence of different surface conditioning protocols on microtensile bond strength of self-adhesive resin cements to enamel.</i> (Influencia de distintas estrategias de grabado ácido en la fuerza de unión de sistemas de cementado autoadhesivo al esmalte dental) Enviado a Journal of Prosthetic Dentistry.	<b>53</b>



<b>5.2. Dentina:</b> <i>Influence of different surface conditioning protocols on microtensile bond strength of self-adhesive resin cements to dentin.</i> (Influencia de distintas estrategias de grabado ácido en la fuerza de unión de sistemas de cementado autoadhesivo a la dentina) Enviado a Journal of Prosthetic Dentistry (pasado por primera revisión de los “referees”).	<b>78</b>
<b>5.3. Cerámica:</b> <i>Influence of ceramic surface conditioning and resin cements on microtensile bond strength to a glass ceramic.</i> (Efecto de tratamientos de superficie y cementos de resina en la fuerza de unión de una cerámica vítrea) Journal of Prosthetic Dentistry 2006 Dec; 96(6):412-417.	<b>108</b>
<b>6. DISCUSIÓN</b>	<b>131</b>
<b>7. CONCLUSIONES</b>	<b>150</b>
<b>8. REFERENCIAS</b>	<b>152</b>

# 1. RESUMEN

En la actualidad, la industria odontológica no deja de lanzar al mercado materiales que abogan ser más fáciles de emplear, más rápidos y mejores. No obstante, esas ventajas pueden darse a expensas de la calidad final de los tratamientos practicados a diario en la clínica. Por lo tanto el objetivo de nuestro trabajo fue evaluar el comportamiento de algunos de los nuevos cementos de resina autoadhesivos a las principales superficies de unión empleadas en Odontología: esmalte y dentina humana, y una cerámica. Con el fin de organizar su elaboración el estudio fue dividido en tres artículos.

El primer artículo, con el título *“Influence of different surface conditioning protocols on microtensile bond strength of self-adhesive resin cements to enamel”* tuvo la intención de cuantificar la eficacia adhesiva, a través de testes de microtensión, de tres cementos autoadhesivos al esmalte dental humano sin condicionamiento, o previamente al condicionamiento con ácido ortofosfórico, EDTA o al Primer autograbador del sistema adhesivo Clearfil SE Bond<sup>®</sup>. Las superficies de esmalte fueron tratadas según los protocolos: 1. Control (ningún tratamiento); 2. Aplicación de ácido fosfórico por 15 segundos; 3. Aplicación del Primer del adhesivo Clearfil SE Bond<sup>®</sup>; 4. Aplicación de EDTA por 60 segundos. Los cementos utilizados fueron el RelyX Unicem<sup>®</sup>, MaxCem<sup>®</sup> y Multilink Sprint<sup>®</sup>. Los valores de microtensión de la unión cemento-esmalte fueron afectados por todos los cementos y por el protocolo de condicionamiento del esmalte. Los mayores valores de  $\mu$ TBS fueron obtenidos tras la aplicación de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y del imprimador del adhesivo Clearfil SE Bond<sup>®</sup>. Multilink

Sprint<sup>®</sup> alcanzó los valores más altos, Maxcem<sup>®</sup> presentó valores intermedios, seguido por el RelyX Unicem<sup>®</sup>.

El segundo artículo, intitulado *“Influence of different surface conditioning protocols on microtensile bond strength of self-adhesive resin cements to dentin”*, tuvo como objetivo cuantificar la eficacia adhesiva, también a través de testes de microtensión, de tres cementos autoadhesivos al sustrato dentinario sin condicionamiento, o previamente al condicionamiento con ácido ortofosfórico, EDTA o al Primer autograbadador del sistema adhesivo Clearfil SE Bond<sup>®</sup>, además de evaluar la interacción de estos materiales con el sustrato dentinario a través de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB). Superficies planas de dentina recubiertas de barrillo dentinario fueron tratadas según los protocolos: 1. Control (ningún tratamiento); 2. Aplicación de ácido fosfórico por 15 segundos; 3. Aplicación del Primer del adhesivo Clearfil SE Bond<sup>®</sup>; 4. Aplicación de EDTA por 60 segundos. Los cementos utilizados fueron el RelyX Unicem<sup>®</sup>, MaxCem<sup>®</sup> y Multilink Sprint<sup>®</sup>. Los resultados demostraron que el tipo de cemento no fue determinante en la unión a la dentina, no obstante, los tratamientos de superficie afectaron los valores de resistencia de unión para los tres cementos evaluados. Los análisis morfológicos en MEB demostraron diferencias notables en las interfases, cuando comparados los distintos tratamientos de superficie.

El tercer trabajo *“Influence of ceramic surface conditioning and resin cements on microtensile bond strength to a glass ceramic”* tuvo como objetivo cuantificar la eficacia adhesiva, a través de testes de microtensión, de un cemento autoadhesivo y dos cementos de resina convencionales a la cerámica de disilicato de litio (IPS Empress 2<sup>®</sup>), sin condicionamiento de la superficie de la cerámica, o previamente al condicionamiento con ácido fluorhídrico + silano. Se utilizaron bloques de IPS

Empress 2<sup>®</sup> que fueron cementados a bloques de composite, variando el tratamiento de superficie (ácido hidrofluorhídrico+silano o ningún tratamiento) y los cementos empleados (RelyX Unicem<sup>®</sup>, Panavia F<sup>®</sup> y Multilink<sup>®</sup>). Las barritas fueron sometidas a un ciclo térmico (5000 ciclos, 5 °C - 55 °C). Este trabajo demostró que el grabado previo asociado a la silanización posibilitó valores de  $\mu$ TBS estadísticamente más altos para RelyX Unicem<sup>®</sup> y Multilink<sup>®</sup>, si comparados al Panavia F<sup>®</sup>. Una gran pérdida adhesiva espontánea tras el termociclado fue detectada cuando los agentes de cementación fueron aplicados a las superficies de cerámica no tratadas con el ácido hidrofluorhídrico+silano.

En conclusión, los tres trabajos realizados pusieron de manifiesto que algunos pretratamientos condicionadores de los sustratos, al contrario de lo que preconizan los fabricantes, son completamente necesarios para obtener mejores resultados de unión al esmalte y a la dentina humana, así como a una cerámica de disilicato de litio. El cementado como prescribe las instrucciones del fabricante (sin tratamiento de las superficies) o con la aplicación de ácidos débiles reveló un sorprendente aumento del número de fallos espontáneos pre-test. Los cementos autoadhesivos han caracterizarse por una baja capacidad adhesiva a las estructuras de unión, lo que ciertamente no nos asegurará un mejor desempeño adhesivo a lo largo del tiempo.

## 2. INTRODUCCIÓN

En la mayor parte del siglo XX el único material disponible para la retención de prótesis fijas como carillas, *inlays*, coronas y puentes era el óxido de zinc-eugenol y los cementos de fosfato de zinc (Burke, 2005). No obstante, en el último cuarto del siglo pasado el panorama empezó a cambiar con la introducción de nuevos sistemas y procedimientos adhesivos (Diaz-Arnold y cols., 1999). Una gran variedad de cementos surgieron como los cementos a base de policarboxilato, cementos a base de ionómero de vidrio y los cementos de ionómero de vidrio modificados por resina.

Los procedimientos adhesivos se han incrementado en sus indicaciones a las restauraciones indirectas, lo que ha permitido el desarrollo de nuevas posibilidades terapéuticas adhesivas alternativas (Braga y cols., 2002; Yang y cols., 2006). Como consecuencia de ello se han desarrollado distintos agentes cementantes, cada uno con indicaciones y limitaciones. En general, los cementos deben cumplir con las siguientes propiedades: biocompatibilidad, adhesividad, resistencia traccional, radiopacidad, baja o nula solubilidad, espesor de película adecuado, baja viscosidad, capacidad anticariogénica, alta resistencia a la erosión y fácil manipulación (Nicholson y cols., 1999; Fraga y cols., 2000).

Los agentes cementantes se pueden clasificar en fosfato de zinc, ionómeros de vidrio, ionómeros de vidrio modificados con resina, compómeros cementantes (prácticamente en desuso) y los cementos de resina (Diaz-Arnold y cols., 1999). Pero hoy día la mayoría de las investigaciones y el foco de la industria odontológica esta volcado para los cementos de resina. Dichos cementos han sido clasificados de acuerdo

al modo de activación en tres grupos: 1) Químicamente activados (auto-curado); 2) Fotoactivados; y 3) Cementos duales (Braga y cols., 2002).

Los sistemas de cementado duales fueron desarrollados para conciliar las propiedades de los cementos de resina de autocurado y fotocurado, con el objetivo de tener un material que brinde un tiempo de trabajo más amplio y que sea capaz de reaccionar con un alto grado de conversión en ausencia o presencia de luz (Braga y cols., 2002). Por otro lado, estos cementos han mostrado tener una mayor resistencia frente a la carga oclusal (Shimada y cols., 2002).

Los cementos de resina son teóricamente más deseables como agentes de fijación (cementación), porque son insolubles a los fluidos orales y producen una fuerza de unión mucho más alta en esmalte y dentina (Mak y cols., 2002). Para adherir en esmalte o dentina deben de ser capaces de penetrar estos tejidos y polimerizarse. Para la formación de esta “unión” el cemento en cuestión debe de tener la propiedad de permitir la infiltración de los monómeros a través de un sustrato condicionado para formar lo que se conoce como capa híbrida (Nakabayashi y cols., 1982).

La capa híbrida (o dentina hibridizada) es una mezcla a nivel molecular de colágeno y polímeros de resina (Nakabayashi y cols., 1982). Dicha estructura es preparada en la subsuperficie de la dentina condicionada por la polimerización de los monómeros de resina impregnados en la matriz de la dentina desmineralizada (Nakabayashi y Pashley, 2000). Como el propio nombre dice, la estructura resultante no es resina y tampoco diente, mas un híbrido de los dos. La capa híbrida no está localizada en la superficie, pero sí creada dentro del sustrato. La hibridización cambia completamente las propiedades físico-químicas de las superficies y subsuperficies

dentales, y puede ser considerada una forma de ingeniería tisular (Nakabayashi y Pashley, 2000).

Tras el procedimiento de cementado por lo menos dos interfaces son producidas. La primera esta localizada entre las estructuras dentales y el cemento de resina y la segunda entre el cemento de resina y la superficie interna de la pieza protésica. El establecimiento de una resistente y durable unión entre el remanente dental y la restauración es importante para el aspecto biomecánico del conjunto diente-restauración. Para eso es necesario un tratamiento apropiado de las respectivas superficies (esmalte y/o dentina y composite o cerámica) envueltas en la unión. (Hikita y cols., 2007). De la misma manera, la capa intermedia formada por el cemento de resina, cuya función es unir e interrelacionar el diente con la restauración, debe ser considerada (Komine y cols., 2004, Hikita y cols., 2007).

Ya que el empleo de cementos de resina requiere un procedimiento adhesivo, se hace necesaria la aplicación de una serie de procedimientos condicionantes sobre la estructura dentaria (Van Meerbeek y cols., 2003). Esto convierte el cementado en un procedimiento complicado debido al número de pasos a realizar, lo que le convierte en una técnica muy sensible (De Munck y cols, 2004; Van Meerbeek y cols., 2003).

En 2002 se lanzó en el mercado odontológico un cemento adhesivo que produce adhesión en una simple aplicación, eliminando la necesidad del pretratamiento del esmalte o de la dentina y simplificando la técnica de cementado. Estos materiales han sido introducidos con el fin de mejorar la calidad de la adhesión y a la vez reducir el número de pasos clínicos (De Munck y cols, 2004; Pisani-Proença y cols., 2006; Hikita y cols., 2007). La principal meta es combinar el fácil manejo y la autoadhesión de los cementos convencionales con las propiedades mecánicas, adhesivas y estéticas

superiores de los cementos de resina (De Munck y cols, 2004). Denominado de autoadhesivo, el cemento RelyX Unicem<sup>®</sup> (3M ESPE, Alemania) posee propiedades de unión basadas en un monómero ácido (éster del ácido fosfórico metacrilato). (De Munck y cols., 2004, Gerth y cols., 2006). Además, también ha sido sugerida una posible reacción química con la hidroxiapatita de los tejidos del diente y con las partículas vítreas de flúor aluminio silicato, propiedad comprobada hasta ahora para los ionómeros de vidrio (Wilson y cols., 1983, Yoshida y cols., 2000). La reacción de presa ocurre por medio de la polimerización de radicales libres que puede ser iniciada por la acción de la luz visible o por oxi-reducción.

De acuerdo con De Munck, y cols., (2004), el RelyX Unicem<sup>®</sup> interacciona con la superficie de la dentina sin formar una verdadera capa híbrida o prolongamientos de resina. A pesar de eso, los valores de resistencia de unión a la dentina fueran similares aquellos obtenidos para el cemento Panavia F<sup>®</sup>. Cuando se comparó dentina coronaria y dentina radicular de dientes bovinos, los valores de resistencia de unión no fueron diferentes entre sí, independientemente del material utilizado (Walter y cols., 2005). Entre tanto, el RelyX Unicem<sup>®</sup> presentó valores estadísticamente superiores cuando comparado con el cemento de resina Panavia F<sup>®</sup> y el cemento de ionómero de vidrio FujiCEM<sup>®</sup>.

El material autoadhesivo viene siendo recomendado tanto para la cementación de coronas metálicas, cerámicas, bien como restauraciones de tipo indirectas *inlay/onlay* en cerámica y composite. En coronas cerámicas el cemento autoadhesivo tiene mostrado calidad en la adaptación marginal, produciendo sellado de la dentina y esmalte comparables a los adhesivos (Behr y cols., 2004, Rosentritt y cols., 2004, Ibarra y cols., 2006).



Entretanto, la cualidad de la resistencia de unión producida entre distintas superficies en odontología y los cementos autoadhesivos recientemente desarrollados aun continua indeterminada. Además, permanece la duda sobre la real necesidad de la omisión de pasos previos (como las etapas de grabado ácido, imprimación, silanización, etc), con una simplificada técnica de aplicación (De Munck y cols, 2004; Hikita y cols., 2007).

## **3. REVISIÓN DE LA LITERATURA**

La revisión de la literatura fue didácticamente subdividida en: 1) Sustratos de unión en Odontología; 2) Pretratamientos de superficie en sustratos de unión; 3) Cementos odontológicos; y 4) Ensayos mecánicos de adhesión y evaluaciones microestructurales.

### **3.1. SUSTRATOS DE UNIÓN EN ODONTOLOGÍA**

#### **3.1.1. ESMALTE (Histología, morfología y propiedades adhesivas)**

El esmalte es el tejido más denso del organismo humano, y es único debido a su formación extracelular. Es una estructura heterogénea, el esmalte maduro está formado de un 96% en peso de estructura mineral, el 1% de materia orgánica y un 3% de agua. La parte mineral es compuesta de millones de diminutos cristales de apatita que se presenta en las formas de hidroxiapatita, fluoroapatita y carbonatoapatita (Gwinnett, 1992). Los elementos químicos que componen la base de este tejido son el calcio y el fósforo (Brudevold y cols., 1960).

Los cristales del esmalte son empaquetados juntos dando lugar a los prismas que son mantenidos juntos por una matriz orgánica. Los prismas de esmalte cuando visualizados de una sección transversal tienen la forma de un agujero de cerradura (Meckel y cols., 1965). Estos prismas miden aproximadamente 5  $\mu\text{m}$  de ancho en media correspondiente a la parte central denominada “cuerpo” del prisma, y 9  $\mu\text{m}$  de largo, que se extiende del “cuerpo” hasta la región más inferior del prisma denominada “cola”. La porción del cuerpo del prisma está más próxima de la superficie oclusal o incisal del

esmalte, mientras la “cola” apunta mas cervicalmente (Meckel y cols., 1965). El diámetro de los prismas aumenta, desde la superficie amelo-dentinaria hasta la porción más externa, en una relación de 1:2 (Sharawy & Yaeger, 1989). Una sustancia interprismática puede ser observada en algunas regiones.

Una capa de esmalte destituida de prismas midiendo aproximadamente 30µm fue descrita en un 70% de los dientes permanentes y en todos los dientes deciduos. Esto ocurre debido al hecho que ni todos los prismas consiguen la superficie del esmalte (Gwinnett, 1967). Esta capa aprismática se encuentra con mayor frecuencia en fósas, fisuras y la región cervical de la dentición permanente, mientras que en la dentición decidua recubre toda la corona dental (Ripa y cols., 1966). Las características morfológicas de esta capa también difieren entre los dientes permanentes y deciduos. En los últimos aparece con una franja laminada y, en los dientes permanentes, como zonas sobrepuestas que son referidas como un patrón incremental de crecimiento del tejido (Gwinnett, 1992).

La capa aprismática también esta constituida por cristalitos, a pesar de no presentar prismas de esmalte. Una variación brusca en la organización de los cristalitos es observada, donde las unidades inorgánicas están dispuestas paralelamente unas con las otras y perpendiculares a la superficie externa. La densidad de los cristalitos también confiere un aumento en el grado de mineralización observado radiográficamente como una banda radiopaca (Gwinnett, 1992). La variación en la orientación cristalina entre esmalte prismático y aprismatico puede ser explicada con base en la alteración de la posición de los ameloblastos relativos a su frente secretora (Gwinnett, 1992).

La composición y estructura del esmalte proporcionan propiedades físicas particulares a este tejido. Debido al alto contenido inorgánico, la dureza del esmalte,

expresa en relación a la deformación, varía entre 200 a 500 Knoop (Caldwell y cols., 1957).

El esmalte posee un alto módulo de elasticidad y una resistencia a la tracción relativamente baja, le confiriendo características de friabilidad (Tyldesley, 1970). Las fuerzas complejas que actúan sobre el esmalte durante la acción fisiológica de la masticación son disipadas en dirección a la dentina a través de la forma y de la naturaleza de la unión amelodentinaria. Esta inter-relación estructural y física entre un tejido friable (esmalte) y un tejido resiliente (dentina), a través de la unión amelodentinaria, proporciona al diente un comportamiento biomecánico característico en que la dentina protege al esmalte. De esta manera, los dientes son capaces de absorber y disipar las fuerzas provenientes de la acción fisiológica de la masticación y de la fluctuación térmica a que la estructura dental es sometida durante toda la vida (Tem Cate, 1994).

Para que una buena adhesión sea alcanzada, se hace necesario la creación de microporosidades en su estructura de una manera adecuada. Buonocore tenía conocimientos de las aplicaciones industriales de agentes condicionantes utilizados para modificar superficies de modo a facilitar interacciones óptimas de materiales. El postulo era que el ácido fosfórico, un ácido usado en odontología en cementos de fosfato de silicato, removería material antiguo y totalmente reaccionado del esmalte. Su teoría se quedó demostrada más tarde, cuando en estudios de tensión superficial se comprobó que los valores aumentaban tres veces para esmalte grabado en comparación con esmalte no grabado. Este aumento en la tensión superficial es debido a los cambios microscópicos que el grabado ácido crea en la superficie del esmalte, aumentando la rugosidad y por consiguiente la humectabilidad. Esta modificación que ocurre en la superficie permite la

formación de un íntimo contacto entre el adhesivo y la estructura del esmalte, lo que se denomina adhesión micromecánica. Este descubrimiento revolucionó la odontología y permitió la introducción gradual de una amplia variedad de técnicas restaurativas que antes no eran posibles, como sellado de surcos, adhesión de brackets y el desarrollo de cementos adhesivos.

Originalmente, había un patrón en cuanto al tiempo de grabado en esmalte de 60 segundos. Entretanto, estudios utilizando microscopia electrónica de barrido mostraron que el grabado con ácido fosfórico por 15 segundos promovía esencialmente la misma alteración superficial, cuando se comparó con tiempos de 60 segundos (Barkmeier y cols., 1986). También comprobaron que a esas concentraciones los valores de resistencia de unión al cisallamiento y la microinfiltración son similares (Barkmeier y cols., 1986; Gilpatrick y cols., 1991). De esa manera quedó demostrado que la reducción en el tiempo de grabado del esmalte con el ácido fosfórico promueve alteraciones morfológicas efectivas para la retención de materiales restauradores a ese sustrato, además de producir menor destrucción del tejido.

Con el desarrollo de la microscopia electrónica se torno posible visualizar las características micromorfológicas de la estructura del esmalte tras recibir grabados ácidos. Gwinnett en 1971 y Silverstone en 1975 describieron tres patrones de grabado:

- Tipo I: (más común) envuelve principalmente la disolución de los centros de los prismas de esmalte, preservando la región periférica.
- Tipo II: envuelve principalmente la disolución de la periferia de los prismas del esmalte quedando el centro preservado.
- Tipo III: este patrón es una mezcla de los dos patrones de grabado.

El grabado ácido de la superficie del esmalte no determina un patrón micromorfológico específico en el tejido, con exclusión de las regiones de esmalte aprismático, en que ocurre preferiblemente un patrón tipo III (Retief, 1978). Estas regiones son menos susceptibles a la acción del grabado ácido (Ripa y cols., 1966; Whittaker, 1982). Por otro lado, cuando la superficie del esmalte es desgastada exponiendo sus prismas, la calidad de la desmineralización se ve favorecida (Meola y Papaccio, 1986). El plano en que los prismas son desgastados ejerce influencia sobre las características del grabado. Las superficies preparadas en planos perpendiculares a la dirección de los prismas del esmalte son más severamente atacadas en comparación con las superficies cortadas en planos paralelos a los prismas (Retief, 1978).

El patrón del grabado del esmalte recibe también influencia de la orientación de los cristalitas de hidroxiapatita en el interior de los prismas (Retief, 1978). En un experimento realizado por Scott y cols. (1974) se observó que la porción interna de los prismas de esmalte reacciona de forma diferente en relación a la periférica, cuando son sometidas a un grabado ácido. Esa variación fue explicada con base en las orientaciones distintas de los cristalitas de hidroxiapatita presentes entre estas dos regiones. Los cristalitas de hidroxiapatita son más vulnerables cuando están posicionados de forma paralela al grabado ácido, debido al hecho de que su región central, considerada más vulnerable, se queda expuesta en su eje largo.

Los objetivos del grabado ácido son limpiar el esmalte, remover el barrillo dentinario, aumentar microscópicamente la rugosidad (Retief y cols., 1986) por la remoción de los cristales prismáticos e interprismáticos, y aumentar la energía libre de superficie del esmalte (Busscher y cols., 1987) para producir suficiente infiltración de monómero y sellar la superficie del esmalte con resina. Con este tratamiento, son

creadas condiciones que contribuyen para que el esmalte pueda ser infiltrado con éxito por los monómeros de resina.

### **3.1.2. DENTINA (Histología, morfología y propiedades adhesivas)**

La dentina es caracterizada como un compuesto biológico de una matriz de colágeno rellena con cristalitas de apatita con tamaños submicrométricos calcio-deficientes y rico en carbonato (dentina intertubular), dispersos entre cilindros paralelos, denominados túbulos dentinarios, los cuales son hipermineralizados (dentina peritubular) y más pobres en colágeno en relación a la dentina intertubular (Marshall y cols., 1997).

La composición química de la dentina es aproximadamente de un 50% de volumen mineral, 20% de agua y 30% matriz orgánica (Marshall y cols., 1997), aunque la composición puede cambiar con la posición del diente en la arcada y hasta mismo dentro de un mismo diente (Panighi y G'Seel, 1993).

El principal componente inorgánico encontrado en la dentina es la hidroxiapatita, así como el mayor componente orgánico es el colágeno. No obstante, el colágeno, que es una proteína estructural, se presenta ausente en la dentina intratubular o peritubular. Existen por lo menos 27 diferentes tipos de colágeno con más de 42 cadenas distintas (Pereira y cols., 2007). El colágeno del tipo I es la forma predominante encontrada en la dentina. La presencia del colágeno del tipo III es más controvertida y parece estar ausente en la predentina y dentina normal, todavía puede ser encontrada en algunas condiciones patológicas poco frecuentes, como la dentinogénesis imperfecta (opalescencia dentinaria hereditaria). Encontramos el colágeno del tipo IV apenas en el

inicio de la dentinogénesis. En cuanto el tipo VI ha sido identificado como un componente minoritario de la predentina. El colágeno del tipo V ha sido identificado en el cultivo de odontoblastos y germs dentários, constituyendo apenas 3% de la producción colágena de odontoblastos secretados en la predentina (Goldberg y cols., 1995).

Es importante resaltar que una fracción significativa del agua presente en la dentina esta confinada a los túbulos dentinarios y como el contenido de la dentina varia con la profundidad de la misma, el volumen de agua es menor en la dentina superficial y mayor en la dentina profunda (Pashley,1991). Por otro lado, la composición mineral parece ser relativamente constante, independiente de la profundidad dentinaria.

La estructura espacial de la dentina es caracterizada por una distribución tubular, de manera radial a partir de la cámara pulpar hasta la unión amelo-dentinaria (Marshall, 1993). Cada túbulo tiene la forma de un cono, en que el menor diámetro se localiza en la periferia, y el mayor junto a la pulpa (Marshall y cols., 1997). Los túbulos dentinarios presentan, circundando su luz, un anillo de dentina altamente mineralizada, denominada dentina peritubular, cuyo espesor también varía de acuerdo con la proximidad a la pulpa, siendo mayor en la periferia y menor junto a este órgano (Marshall, 1993). Llenando los espacios por entre los túbulos, se encuentra la dentina intertubular, rica en colágeno, cuyo volumen varia de manera inversamente proporcional a la concentración de túbulos de acuerdo con la distancia a la pulpa (Perinka y cols.,1992).

Garberoglio y Bronnstom (1976) observaron un aumento en el número de túbulos dentinários de la dentina coronaria adyacente a la unión amelo-dentinaria ( $29.500/\text{mm}^2$ ) para la dentina coronaria profunda ( $45.000/\text{mm}^2$ ). Ya Carrigan y cols. (1984) observaron que el número medio de túbulos presentes tanto en la dentina



coronaria como en la dentina cervical y media de la raíz se presenta relativamente similar (coronaria profunda =  $44.243/\text{mm}^2$ ; cervical =  $42.360/\text{mm}^2$ ; media =  $39.010/\text{mm}^2$ ). Por otro lado, en ese mismo estudio la densidad de túbulos dentinarios presentes en la dentina apical fue significativamente menor (media de  $8.190/\text{mm}^2$ ).

Considerando que, en condiciones normales, esos túbulos dentinarios se encuentran llenos por el fluido tisular proveniente de la pulpa dentaria, cuya composición presenta cerca de 80% de agua, además de los prolongamientos citoplasmáticos de los odontoblastos, es aceptable admitir que la permeabilidad, y consecuentemente, la humedad regional de la dentina, también varíe en función de su morfología (Watanabe y cols., 1996; Pashley y Carvalho, 1997).

La heterogeneidad de la composición de la dentina hace con que este sustrato sea particularmente difícil a la adhesión por los materiales de resina. Además, tras la preparación con fresas, la superficie dentinaria posee una capa desorganizada de residuos conocida como barrillo dentinario (o *smear layer*) (Pashley, 1984). El barrillo dentinario es esencialmente una capa gelatinosa de 0.5 - 5  $\mu\text{m}$  de grosor que contiene, principalmente, proteínas coaguladas, aparte de una gran concentración de bacterias y partículas de dentina desorganizada (Nakabayashi y Pashley, 2000).

El mecanismo de adhesión a la dentina ha sido ampliamente estudiado y debatido. Al comienzo del desarrollo de la Odontología Adhesiva se buscó una adhesión química al calcio o a las fibras de colágeno de la estructura dentaria. Hoy en día el concepto más aceptado es lo de la adhesión micromecánica (Nakabayashi y cols., 1991). En 1982, Nakabayashi y cols. mostraron que monómeros de resina, con características hidrófilas e hidrófobas, podrían penetrar en la dentina previamente desmineralizada y

envolver las fibras colágenas, formando una estructura impermeable denominada “capa híbrida”, tras la polimerización.

Tras el grabado de la superficie dentaria, el esmalte queda en un estado poroso y la dentina queda con los túbulos dentinarios ampliados y con las fibras colágenas expuestas (Nakabayashi y Pashley, 2000). En seguida, se aplica el adhesivo que tiene que infiltrar este frente de desmineralización, cerrando la porosidad creada en el esmalte, infiltrando y protegiendo las fibras de colágeno expuestas en la dentina (Nakabayashi y Pashley, 2000). El adhesivo se infiltrará en la red colágena descrita y una vez polimerizado creará un sistema de interdigitación (traba micromecánica) entre ambos sustratos adherentes, este fenómeno de imbricación entre el adhesivo, proteínas colágenas – no colágenas y el componente inorgánico de la dentina es lo que Nakabayashi y cols. (1982) describieron como capa híbrida, o como Van Meerbeek y cols. (1992) describieron como zona de interdifusión resina-dentina.

El proceso de infiltración del esmalte grabado es muy sencillo porque el esmalte es un tejido prácticamente mineral con casi ningún componente acuoso o proteico. En cuanto la unión al esmalte es considerada un procedimiento simple y fiable (Kugel y Ferrari, 2000), la dentina es considerada un sustrato complejo, y su hibridización acarrea grandes dificultades técnicas. El proceso de infiltración de la dentina es bastante más complejo debido a su mayor contenido acuoso y proteico y debido también a la red de túbulos dentinarios (Marshall, 1993). Una vez que la disociación entre la hibridización del esmalte y de la dentina se torna muchas veces clínicamente imposible, las estrategias de unión vienen siendo desarrolladas principalmente en función del sustrato dentinario.

Según Gwinnett (1993), la adhesión micromecánica esta basada en tres mecanismos: 1) Adhesión mediante la infiltración de la dentina intertubular y la formación de la capa híbrida; 2) Adhesión mediante la infiltración de los túbulos dentinarios y sus ramas laterales; 3) Adhesión superficial, por el contacto entre el adhesivo y el sustrato dentinario.

Según Van Meerbeek y cols. (1992) el fenómeno de adhesión es esencialmente un proceso de remoción de minerales (calcio, fosfatos) e infiltración de monómeros de resina *in situ*, con la finalidad de crear una traba mecánica entre el adhesivo y la estructura dental, sellar los túbulos dentinarios y así mantener la homeostasis del complejo dentino – pulpar.

Tradicionalmente, el fundamento de la adhesión a los tejidos dentales se ha basado en el grabado ácido del sustrato previamente a la aplicación del adhesivo. Cuando se aplica ácido ortofosfórico a una concentración de un 35% durante 15 segundos sobre la dentina, este crea un frente de desmineralización que es capaz de eliminar el *smear layer* o barrillo dentinario que se produce durante la preparación cavitaria y desmineralizar entre 4 – 11 micras (en profundidad) la superficie dentinaria expuesta (Nakabayashi y Pashley, 2000). Es decir, el agente acondicionador actúa eliminando parcialmente la hidroxiapatita que cubre las fibrillas de colágeno, dejándolas libres (disminuyendo el módulo de elasticidad, aumentando la flexibilidad y movilidad), estableciéndose lo que se denomina red colágena (Marshall y cols., 1995).

Tras el grabado ácido, se ensanchan los túbulos dentinarios y se exponen las fibras de colágeno. Antes del grabado, los cristales de hidroxiapatita mantenían las fibras de colágeno sin colapsar (Pashley y cols., 2007). Una vez realizado el grabado ácido, se eliminan estos cristales, y las fibras de colágeno quedan sin soporte. Lo único

que puede mantenerlas sin colapsar es el agua o algún otro solvente orgánico (Pashley y cols., 2007). Así, es muy importante que la dentina grabada permanezca húmeda para evitar el colapso de las fibras de colágeno. Si se colapsan estas fibras, se reducirá la permeabilidad y los adhesivos verán dificultada su infiltración (Gwinnett, 1992).

La sobrehidratación no produce ningún deterioro al tejido desmineralizado pero sí puede afectar a los adhesivos que ven diluidos sus componentes y pueden fracasar en la unión (Kato y Nakabayashi, 1998). Desde un punto de vista clínico es muy difícil conseguir una dentina suficientemente húmeda para no colapsar las fibras de colágena y suficientemente seca para que no se afecten los adhesivos (Pashley y cols., 2007).

La interacción entre los monómeros de resina y el sustrato dentinario es de fundamental importancia para entender los mecanismos de unión a la estructura dental. La dentina mineral intacta no permite la difusión suficiente de monómeros de resina en tiempo clínico. Por lo tanto, la dentina debe ser grabada para crear canales entre las fibras de colágeno para permitir que los monómeros, que tienen afinidad por la dentina desmineralizada, se difundan a través del sustrato. En realidad, el proceso de hibridización no es más que una tentativa de modificar las características químicas y físicas de la dentina tras su desmineralización y exposición de su matriz colágena para la infiltración de monómeros de resina.

La calidad de la capa híbrida depende, entre otros factores, de las características regionales de la dentina como permeabilidad y humedad (Pashley y Carvalho, 1997), número, diámetro y direccionamiento de los túbulos dentinarios (Ogata y cols., 2001), además del grado de mineralización del sustrato (Yoshiyama y cols., 1996).

### 3.1.3. CERÁMICAS (Características generales y propiedades adhesivas)

Desde su primera aplicación en Odontología, por Duchateau y de Chemant, a finales del siglo XVIII, las cerámicas han sido usadas en la confección de dientes, coronas, puentes, facetas, *inlays*, *onlays*, *overlays*, pernos, implantes y también como parte de las restauraciones en composites. La estabilidad química, la alta resistencia a la compresión, la estética excelente y durable además de la biocompatibilidad, con bajos índices de adherencia de placa bacteriana, son algunas de las características de las cerámicas odontológicas. La conductibilidad térmica, el modulo de elasticidad, la densidad, el coeficiente de expansión térmica de las cerámicas son similares al de la estructura dental, favoreciendo el pronóstico de las restauraciones cerámicas.

Las cerámicas odontológicas son un compuesto de metales (aluminio, calcio, litio, magnesio, potasio, sodio, lantano, estaño, titanio y zirconio) y no metales (sílice, boro, flúor, y oxígeno) que pueden ser utilizados como un componente estructural simple, como en las restauraciones de CAD-CAM, o como una técnica de capas que son empleadas en la confección de prótesis cerámicas tradicionales.

A pesar de la alta resistencia a la compresión (350-550 MPa), las cerámicas presentan una baja resistencia a la tracción (20-60 MPa) lo que es típico de materiales friables (Van Noort R., 2002). Normalmente, esas características nos llevarían a creer que las “frágiles y delicadas” facetas o *inlays* de cerámica no soportarían las condiciones intraorales. No obstante, la resistencia de este tipo de restauraciones resultan, básicamente, del mecanismo de adhesión a las estructuras dentales, permitiendo que la cerámica y el remanente dental actúen como un sistema de deformación elástica continua, favorecido por la gran similitud de sus comportamientos mecánicos (Della Bona y cols., 2002).

El empleo de las restauraciones cerámicas es cada vez más frecuente en odontología debido fundamentalmente a su excelente estética (Chiche y Pinault, 2000). No obstante, su uso generalizado como material restaurador está aún limitado por la presencia de algunos problemas de tipo mecánico y funcional como su fragilidad. (Alvarez-Fernández y cols., 2003). La aparición de nuevos materiales cerámicos cada vez más resistentes, nos encamina a un futuro próximo donde la utilización de esas restauraciones se generalizará en la actividad clínica.

La clasificación más utilizada de las cerámicas odontológicas es aquella que las define de acuerdo con su tipo, incluyendo: la feldespática (Ceramco<sup>®</sup>, Vita Omega<sup>®</sup>), la reforzada por leucita (Optec HSP<sup>®</sup>, Fortress<sup>®</sup>), la aluminizada (Vitadur<sup>®</sup>), la con alto contenido de alúmina, de zirconio y la *spinel* infiltradas por vidrio (sistema InCeram<sup>®</sup>), la cerámica vítrea (Dicor<sup>®</sup>, IPS Empress<sup>®</sup>), y la alúmina densamente sinterizada (sistema Procera<sup>®</sup>).

En 1965, McLean y Hughes desarrollaron la primera cerámica reforzada, modificando la fase cristalina con la adición de cristales de aluminio, para actuar como material para la infraestructura – “*coping*”. Este *coping* conteniendo aluminio presentaba un módulo de elasticidad un 50% más alto que las porcelanas convencionales. Desde entonces, las cerámicas odontológicas han sido desarrolladas buscando mejorar sus características clínicas tales como: efectos ópticos – opalescencia, fluorescencia, color y opacidad – y propiedades mecánicas, como resistencia a la fractura.

Nuevos materiales que envuelven el empleo de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (Andersson y Odén, 1993) o zirconio ( $\text{ZrO}_2$ ) (Piconi y Maccauro, 1999) fueron desarrollados y presentan alta concentración de contenido cristalino y elevadas propiedades mecánicas.

Las cerámicas con base de zirconio poseen elevada resistencia, así como una rigidez moderadamente superior a las cerámicas con base de alumina (Piconi y Maccauro, 1999). Entre estas, Y-TZP<sup>®</sup> es un zirconio de estructura policristalina tetragonal estabilizada por Ytrio que también presenta mejores propiedades de resistencia a la fatiga bajo ensayo de carga cíclica, debido al menor tamaño de los cristales (Zhang y cols., 2004). Las cerámicas de elevado contenido cristalino poseen propiedades mecánicas tan superiores a las cerámicas convencionales que pueden ser empleadas como material para la confección de infraestructuras, haciendo que las restauraciones en cerámica pura (libres de metal), sean empleadas con mayor posibilidad de éxito (Tinschert y cols., 2000). Entretanto, el aumento del contenido cristalino resultó en la reducción o eliminación de la fase vítrea, o que modificó las características de la adhesión entre cerámica y cemento de resina.

Dentro de esos materiales se encuentra el IPS Empress<sup>®</sup>, una cerámica vítrea reforzada por leucita, fabricada por un sistema de termo-inyección y comercializada en forma de pastillas preceramizadas. Así, ese material es calentado e inyectado por presión para dentro de un molde, resultando en una disminución de la porosidad en las restauraciones confeccionadas a partir de ese procesamiento de laboratorio (Della Bona y cols., 2003).

La adhesividad de la cerámica IPS Empress<sup>®</sup> al composite esta basada en mecanismos de retención micromecánica (acción de ácidos y chorreado con partículas con base de oxido aluminio, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y de unión química (silanos). Esos tratamientos de superficie, cuando son debidamente utilizados, tienen la propiedad de aumentar la energía de superficie y de disminuir el ángulo de contacto, favoreciendo el proceso

adhesivo (Della Bona y cols., 2004). El silano hace la unión entre el sílice contenido en la cerámica y la matriz orgánica de los materiales de resina (Della Bona y cols., 2004).

La unión entre cerámicas sensibles al ácido y composite en reparos intraorales de estructuras cerámicas, a partir del grabado con ácido hidrofúorídrico (HF), están obteniendo resultados prometedores de resistencia adhesiva (El-Zohairy y cols., 2003). No obstante, se sabe que el contacto del ácido hidrofúorídrico con los tejidos blandos puede producir irritación (El-Zohairy y cols., 2003). Además de eso, algunos autores sugieren que el HF puede fragilizar la superficie de algunas cerámicas produciendo valores de adhesión a la resina inadecuados clínicamente (Della Bona y cols., 2003), lo que justifica la búsqueda por otros medios que produzcan retención micromecánica, como el chorreado con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Valandro y cols., 2005) y el uso de un agente silano. Ambos favorecen la mojabilidad de superficie por el adhesivo, excepto cuando el silano forma una capa superficial muy espesa. (Della Bona y cols., 2004). El mecanismo de unión química del silano ocurre por su función facilitadora de la ligación entre el sílice, contenido en la cerámica, y la matriz orgánica, de los cementos de resina, a través de uniones siloxanas. (Della Bona y cols., 2004).



## **3.2. PRETRATAMIENTOS DE SUPERFICIE EN SUSTRATOS DE UNIÓN**

Adhesión se define como el estado por lo cual dos superficies se mantienen juntas mediante fuerzas o energías interfaciales basadas en mecanismos químicos, mecánicos o ambos, con la mediación de un adhesivo (ISO7TR 11405: 1993).

En la literatura odontológica, el fenómeno de la adhesión envuelve tres diferentes mecanismos:

1. Adhesión química, que es basada en las fuerzas de valencia primarias, tales como covalente o iónicas;
2. Adhesión física, que depende de las fuerzas de valencia secundarias. Tales fuerzas de atracción ocurren en dipolos moleculares (Fuerzas de Van der Waals), en la interacción de dipolos inducidos (Fuerzas de dispersión de London), y en la interacción de la nube de electrones desprotegidos (puentes de hidrógeno);
3. Adhesión mecánica, que depende de la penetración de un material en otro distinto a nivel microscópico.

### **3.2.1. ÁCIDO ORTOFOSFÓRICO**

Las bases de la odontología restauradora adhesiva datan de 1955, cuando Buonocore constató que ácidos podrían ser utilizados en la superficie del esmalte para alterar sus características superficiales, tornando más receptivo para la adhesión. Su teoría se basó en observaciones referentes a la utilización del ácido fosfórico en la industria con la función de promover mejor adhesión de tintas y coberturas acrílicas sobre superficies metálicas. Buonocore verificó que la unión de una resina acrílica al

esmalte podría ser substancialmente elevada a través del grabado de la superficie con ácido ortofosfórico en la concentración de 85% durante 30 segundos.

En consecuencia a esa propuesta y al hecho de que el grabado y la desmineralización de la superficie dental son dependientes del tipo de ácido utilizado, concentración y tiempo de aplicación (Van Meerbeek y cols., 1992), varios ácidos orgánicos e inorgánicos, además de agentes quelantes, fueran utilizados alternativamente al ácido fosfórico. Entre ellos están incluidos, principalmente, ácidos de baja agresividad como las soluciones de ácido maleico al 10% y ácido nítrico al 2,5%. Varios autores describen que estos ácidos son tan efectivos cuanto el ácido fosfórico en el grabado de las superficies dentales (Gwinnett y Kanca, 1992). Un estudio realizado por De Góes y cols., (1998) constató que extendiendo el tiempo de grabado del esmalte con ácido maleico por 60 segundos, las alteraciones micromorfológicas son semejantes a las producidas por geles de ácido fosfórico a 10-30% durante 15-60 segundos.

Por otro lado, el ácido fosfórico es el agente grabador más empleado en la mayoría de los sistemas de unión comercializados actualmente. Eso ocurre en función de que ese ácido es inorgánico y extremadamente estable, pudiendo ser almacenado por largos períodos de tiempo sin perder su efectividad. Además, presenta bajo coste y produce una desmineralización relativamente rápida de los tejidos, lo que implica en ahorro de tiempo clínico durante el acto restaurador (De Góes y cols., 1997). Conjuntamente, estudios demuestran que los ácidos menos agresivos producen una reducción significativa en los valores de resistencia de unión a la cizalla (Saunders y cols., 1991).

Varias concentraciones de ácido fosfórico han sido sugeridas para el grabado ácido. Silverstone (1975) constató que el ácido fosfórico entre un 30-40% promueve alteraciones en la superficie del esmalte con aspecto de mayor retención, comparado con otras concentraciones. La disolución del calcio y la profundidad del grabado aumentan a medida que se eleva la concentración del ácido hasta atingir aproximadamente un 40%. Soluciones más concentradas disuelven menos calcio y resultan en patrones rasos de grabado (Manson-Rahemtulla y cols., 1984), produciendo valores de resistencia de unión significativamente inferiores (Gottlieb y cols., 1982). Además, algunas de estas concentraciones forman precipitados que pueden llegar a interferir en el procedimiento de unión con el composite (Gwinnett y Buonocore, 1965). Concentraciones por encima de un 50% de ácido fosfórico producen un precipitado (mono-calcio fosfato mono-hidratado) que al ser lavado es eliminado, al paso que concentraciones por debajo de un 27% posibilitan la formación de un precipitado (di-calcio fosfato di-hidratado) que no es fácilmente removido. Por eso, la mayoría de los grabadores ácidos actuales utiliza el ácido fosfórico en concentraciones que oscilan entre un 30-40% (frecuentemente 37%) (Swift y cols., 1995).

Los primeros relatos de éxito obtenido en el grabado ácido de la dentina como estrategia de unión ocurrieron a finales de la década de los 70 e inicio de la década de los 80 (Fusayama y cols., 1979). Estos autores sugirieron el uso del ácido fosfórico para grabar simultáneamente el esmalte y la dentina, removiendo todo el barrillo dentinario. Esa técnica innovadora se quedó conocida como “técnica del grabado ácido total”. A pesar de los relatos auspiciosos, este nuevo concepto técnico llevó cerca de 10 años para que fuera completamente aceptado (Erickson, 1989; Van Meerbeek y cols., 1992).

El mecanismo por lo cual los monómeros de resina interactúan con los sustratos dentales es derivado de una secuencia de sucesos interdependientes. Este proceso se inicia con el grabado ácido del esmalte/dentina, que produce el aumento de los espacios inter e intra-prismáticos/tubulares produciendo una superficie más receptiva para la infiltración de los monómeros de resina (Silverstone, 1975). Se sigue con la remoción del ácido y sus subproductos, a través de un abundante lavado con agua, lo que produce un aumento de la energía de superficie del esmalte y una reducción de la energía de superficie de la dentina. En esmalte, este incremento es fruto del proceso de disolución selectiva de los prismas, aumentando el área de superficie del esmalte y, consecuentemente, su energía libre. Esto contribuye para la quiebra de la tensión superficial del líquido monomérico y la formación de un menor ángulo de contacto con la superficie del esmalte, resultando en una mejor mojabilidad de este sustrato. En la dentina, tal reducción de la energía de superficie se debe a la exposición de la matriz orgánica. La aplicación de un *primer* (concentraciones balanceadas de monómeros hidrófilos y un solvente orgánico, que puede ser el agua, acetona o alcohol) en la dentina permite la posterior infiltración de los monómeros hidrófobos a través de las fibras de colágeno expuestas y de los túbulos dentinarios, restableciendo la energía de superficie de la dentina.

Tras la aplicación del adhesivo, los monómeros de resina son prontamente absorbidos por capilaridad para el interior de las micro-porosidades creadas por el grabado ácido. Los cristales de hidroxiapatita y las fibras de colágeno son envueltos por estos monómeros y, a través de un proceso de polimerización *in situ*, se forma una zona híbrida, que pasó a ser conocida como capa híbrida (Shimada y Tagami, 2003). Las micro-retenciones mecánicas formadas en esta capa representan la principal forma de

unión de los materiales restauradores de resina a los sustratos dentales (Retief y cols., 1978).

### **3.2.2. EDTA**

A diferencia del grabado con ácido ortofosfórico que promueve una gran desmineralización y ensanchamiento de los túbulos dentinarios, el condicionamiento de la dentina con el ácido etilendiamino tetracético (EDTA) solamente produce un ensanchamiento parcial de los túbulos (van Noort, 2007).

El EDTA es una sal derivada de un ácido débil, constituyéndose en un poderoso agente quelante del calcio dental en pH alcalino (Carvalho y cols., 2000). En su forma de ácido, presenta poco poder de descalcificación pues su solubilidad en agua es pequeña. Consecuentemente, su poder quelante es reducido por la imposibilidad de una efectiva disociación iónica (Baumgartner y Cuenin, 1992). Cuando la solución acuosa de EDTA es aplicada sobre la estructura dental, ocurre la solubilización de una cantidad muy pequeña de moléculas de fosfato de calcio, hasta que se establezca el equilibrio. El EDTA incorpora el calcio por medio de uniones bivalentes del oxígeno existente en su estructura cerrándole en una cadena heterocíclica, lo que es mejor conocido como quelación. El producto resultante constituye como quelato de calcio (Lopes y cols., 2004).

La molécula del EDTA contiene cuatro agrupamientos del ácido carboxílico disponibles para uniones químicas. Este agente ha sido muy utilizado cuando del estudio de las propiedades mecánicas y estructurales de la dentina, para la disolución de su fase mineral, una vez que no altera las proteínas de la dentina y evita así mayores alteraciones de la estructura original del colágeno (Carvalho y cols., 2000; Fuentes y

cols., 2004). Estas fibrillas colágenas permanecen con la mayor parte del su mineral interfibrilar y son menos afectadas por la deshidratación, una vez que el soporte promovido por el contenido mineral no es perdido (Osorio y cols., 2005), y la infiltración de la resina podría estar facilitada (Sano y cols., 1995; Osorio y cols., 2005).

Actividad enzimática genatínolítica ha sido evidenciada en el colágeno dentinario (Tjaderhane y cols., 1998). Sin embargo dicha actividad no ha sido detectada en las fracciones proteicas de hidroxiapatita previamente disueltas con EDTA (Van Strijp y cols., 2003). El efecto de quelación del EDTA puede inhibir la actividad proteolítica de la dentina, visto que el mineral que permanece podría proteger gran parte de la proteína, confiriendo estabilidad orgánica para la matriz (Carvalho y cols., 2000; Osorio y cols., 2005). Además, esta capacidad protectora del mineral intrafibrilar quizás podría explicar la inhibición a la degradación por las enzimas proteolíticas de la dentina condicionada por el EDTA (Martín de las Heras y cols., 2000).

### **3.2.3. PRIMERS AUTOGRABADORES**

Los *primers* (o imprimadores) autograbadores son compuestos por monómeros hidrófilos ácidos y agua, que promueven la desmineralización y la infiltración simultánea de los monómeros de resina hidrófilos (Watanabe y cols., 1994).

En este sentido su mecanismo de acción es bastante sencillo. Incorporan una resina ácida que al ser aplicada sobre el substrato dental disuelve el barrillo dentinario y crea un pequeño frente de desmineralización. Tras actuar unos segundos, la propia resina se desactiva debido a que los radicales ácidos se neutralizan con los cristales de hidroxiapatita que ha desmineralizado (Watanabe y cols., 1994). El resultado es un

tejido desmineralizado e infiltrado simultáneamente con el adhesivo. Con este tratamiento se evita la dificultad del control del agua en el diente grabado (Toledano y cols., 2003), el riesgo de dañar las fibras de colágena y la posibilidad de no infiltrar y sellar completamente el frente de desmineralización (Sano y cols., 1995).

Otra de las ventajas de los autograbadores es la simplificación de los pasos al aplicar el adhesivo. Debido a que se graba e infiltra a la vez, se suprime totalmente el paso del grabado ácido. Los pasos de aplicar el ácido, esperar aproximadamente 15 segundos, lavar abundantemente y aplicar un chorro de aire ligeramente sin deshidratar se quedan eliminados (Nakabayashi y Pashley, 2000).

Como se puede ver, estas ventajas de los autograbadores sobre los adhesivos tradicionales son muy importantes y decisivas a la hora de utilizar estos nuevos materiales. Esto hace que, en comparación con sus predecesores, los sistemas autograbadores tengan una menor sensibilidad a la técnica por su mayor facilidad de uso (Van Meerbeek y cols., 2003).

Sin embargo, debido a que las resinas de los autograbadores tienen una menor acidez que el ácido ortofosfórico, estos no consiguen un grabado tan profundo tanto en esmalte (Pashley y Tay, 2001) como en dentina (Tay y Pashley, 2001). También se ha podido demostrar que la creación de una zona de interdifusión mayor o menor no influye en el resultado final, basta con que exista una mínima interacción con el substrato (Nakabayashi y Saimi, 1996).

Además, hoy día existen resultados clínicos a corto plazo que avalan la eficacia de los sistemas autograbadores, determinándose resultados similares a los obtenidos con

los sistemas convencionales e incluso observándose menor sensibilidad post-operatoria con los sistemas autograbadores (Casselli y Martins, 2006).

La función del Primer del sistema de autograbado de dos pasos Clearfil SE Bond<sup>®</sup> es la de actuar como un condicionador dentinario y actuar como un intermediario, y consiste en un monómero bifuncional (10-MDP) disuelto en apropiado solvente (en este caso, etanol y agua). Este monómero bifuncional es en facto un agente de unión que es capaz de combinarse con dos materiales distintos.

La formula general de los *primers* es la siguiente (Van Noort, 2007):

Grupo Metacrilato – *Spacer Group* – Grupo reactivo.

El grupo metacrilato tiene la propiedad de adherirse al composite y promueve una fuerte unión covalente. En la composición del primer debe de haber una cantidad satisfactoria para promover una adecuada polimerización.

El grupo espacial debe de ser capaz de proveer la necesaria flexibilidad al agente de unión para aumentar el potencial para la adhesión de los grupos reactivos.

El grupo reactivo es un grupo polar dependiente o grupo final. La polaridad de la molécula es consecuencia de una distribución asimétrica de los electrones dentro de las moléculas. Las reacciones polares ocurren como resultado de fuerzas de atracción entre las cargas positivas y negativas de las moléculas. Los grupos funcionales o finales de los *primers* tienen la capacidad para combinarse con moléculas con polaridad similar en la dentina, como son los agrupamientos hidroxilas en la apatita y en los agrupamientos amina del colágeno (Van Noort, 2007). La atracción podría ser básicamente física, pero



en algunos casos pueden resultar en la formación de uniones químicas (Yoshida y cols., 2004; Nunes y cols., 2007).

### **3.2.4. ÁCIDO HIDROFLUORHÍDRICO / SILANO**

El principio de acción del ácido fluorhídrico esta basado en obtener microretenciones en la superficie de las cerámicas, este ácido es un agente de acondicionamiento específico, pues disuelve selectivamente la fase vítrea de los materiales cerámicos, promoviendo irregularidades superficiales y favoreciendo así la unión entre sustratos (Ozcan, 2003), el resultado es una superficie que presenta el aspecto de un panal de abejas y ofrece retención micromecánica aumentando así la energía de superficie.

El silano es un sustancia monomérica hidrolizable que compite con el agua en la superficie del vidrio formando una unión covalente entre el silicio del agente de unión y el oxígeno del grupo hidroxilo de la cerámica, proporcionando de este modo una adhesión química de la cerámica al cemento con base de resina y de este a la estructura dental (Van Noort, 1994).

La unión química entre dos tipos de sustratos distintos está relacionada con la estructura molecular del silano (Hooshmand y cols., 2004). La estructura química es  $R'-Si(OR)_3$ , donde  $R'$  es un agrupamiento organofuncional, o sea, un metacrilato que reacciona con superficies formadas por compuestos de resina para la formación de una unión covalente tras la polimerización. La función del grupo alquil  $R$  es ser hidrolizado a silanol ( $SiOH$ ) para la creación de enlaces covalentes con superficies compuestas por silicio (Monticelli y cols., 2006; Matinlinna y cols., 2007).

Los silanos son usualmente aplicados en restauraciones indirectas de cerámica (Foxton y cols., 2005). La unión con la resina ocurre por la reacción de polimerización por adición entre grupos metacrilatos a la porción orgánica del silano durante la reacción de polimerización del composite usado para la cementación. La unión con la cerámica ocurre vía reacción de condensación entre el grupo silanol (Si-OH) de la superficie de la cerámica y el grupo silanol de la molécula hidrolizada del silano, creando uniones siloxanas (Si-O-Si), produciendo una molécula de agua como subproducto (Soderholm y Shang, 1993).

Para verificar la efectividad de la aplicación del silano sobre superficies de cerámicas, Spohr y cols. (2003) evaluaron la resistencia de unión entre el cemento de resina RelyX ARC<sup>®</sup> y la cerámica a base de disilicato de litio (IPS Emprees<sup>®</sup> 2, Ivoclar), tratada o no con el silano pré-hidrolizado (Ceramic Primer<sup>®</sup>, 3M ESPE<sup>®</sup>). La aplicación del silano mejoró los resultados de resistencia a la tracción significativamente, independiente de la condición de tratamiento de la cerámica con ácido fluorhídrico a 10% o chorro con partículas de óxido de aluminio de 50µm o 100µm.

La forma de presentación de los silanos puede ser en un único frasco o dos frascos. Materiales de frasco único son silanos que ya se encuentran hidrolizados, o sea, listos para reaccionar con la superficie a ser aplicada. Materiales con dos frascos necesitan de la mezcla de los dos componentes en el momento de la aplicación. La hidrólisis del silano ocurre en el momento de la mezcla de los frascos (Hooshmand y cols., 2004). La aplicación del silano pre-hidrolizado es más sencilla, pues toda la solución se encuentra presente en un único frasco, en cuanto que el silano no-hidrolizado está acondicionado en dos frascos, uno conteniendo el silano y otro una

solución ácida que activa la reacción de hidrólisis de la molécula. Consecuentemente, el empleo de silanos no hidrolizados añade una etapa operatoria al procedimiento de cementación de restauraciones indirectas.

El agente silano mas comúnmente empleado en laboratorios dentales y en las consultas es una sustancia monofuncional, conocida como  $\gamma$ -metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPS), diluido casi siempre menos que el 2% en peso en una solución de agua-etanol, con pH variando de 4 a 5, ajustado con ácido acético, sendo pre-hidrolizado (Hooshmand y cols., 2004; Matinlinna y cols., 2004). No obstante, otras moléculas pueden hacer el papel del agente silano tales como: 3-acriloxipropiltrimetoxisilano y 3-isocianocianatopropiltriethoxisilano.

### **3.3. CEMENTOS DE RESINA**

#### **3.3.1. CEMENTOS CONVENCIONALES**

En general, los cementos odontológicos son materiales que presentan una reacción química de fraguado con alteración de su estado físico, de fluido y moldeable hasta un estado en el cual el material se encuentra rígido. Su función es promover la retención de la superficie interna de restauraciones indirectas a las irregularidades de la estructura dental, protegiendo los márgenes de la estructura dental remanente de la microfiltración de fluidos orales y/o de bacterias (Burke, 2005).

Los cementos a base de agua comprenden el grupo de materiales formados por los cementos a base de fosfato de zinc, cementos a base de policarboxilato de zinc y los cementos de ionómero de vidrio. Estos materiales utilizan el agua para iniciar una reacción del tipo ácido-base, resultando en el fraguado del material.

El primer material fabricado y comercializado para el cementado de prótesis fue el cemento a base de fosfato de zinc, siendo por más de un siglo el material más popular para la fijación de piezas protésicas (de Groot y cols., 1980; Attar y cols., 2003). Estos cementos son esencialmente formados por un polvo, con 90% de ZnO (óxido de zinc) y 10% de MgO (óxido de magnesio), y un líquido compuesto de ácido fosfórico, agua y fosfato de alumina. El fraguado del cemento, por medio de una reacción de ácido-base, ocurre entre el polvo y el líquido, haciendo con que el material resista a las tensiones masticatorias (Smith, 1968).

Un gran factor limitante del fosfato de zinc es su elevada solubilidad a los fluidos orales y la ausencia de adhesión química a las estructuras dentales (Rosentiel y cols., 1998). La retención final de la prótesis ocurre por medio del rellenado de las

irregularidades microscópicas de la superficie interna de la pieza protésica y de la superficie del diente.

Los cementos a base de policarboxilato de zinc surgieron en la década de los 60. Igualmente a los cementos a base de fosfato de zinc, el polvo posee ZnO y MgO, y el líquido es compuesto por una solución de ácido poliacrílico. La mezcla de los dos componentes forma la base del cemento de policarboxilato de zinc. El material posee propiedades de adhesión química por medio de la interacción de los grupos de ácido carboxílico libres con el calcio del esmalte y de la dentina (Smith, 1968). No obstante, el comportamiento del cemento a base de policarboxilato de zinc en relación a la microfiltración fue considerado similar al cemento a base de fosfato de zinc (White y cols., 1992).

Siguiendo la idea de la unión química con las estructuras dentales, en el inicio de los años 70 surgió el cemento de ionómero de vidrio, generado a partir de la combinación del polvo del silicato con el ácido poliacrílico del cemento de policarboxilato de zinc. El polvo es formado por partículas de vidrio de flúor-alumina-silicato, que después de la mezcla con la solución líquida del ácido poliacrílico reaccionan y forman una masa pseudo-plástica (Rosentiel y cols., 1998). La base del proceso de adhesión química a las estructuras dentales ocurre por la quelación de los grupos carboxílicos presentes en el ácido con los iones calcio y/o fosfato de la estructura dental (Wilson y cols., 1983; Van Meerbeek y cols., 2003; Yoshida y cols., 2004).

Con base en la formulación de los composites para uso directo, fueron introducidos los composites indicados para el cementado. Con el contenido de relleno en volumen menor que de los composites indicados para restauraciones directas, los materiales denominados cementos de resina presentan una baja viscosidad para que así

puedan rellenar los espacios microscópicos de la superficie interna de las restauraciones indirectas, fijándolas al esmalte y la dentina. La estructura dental necesita ser preparada con un ácido y sellada, en seguida, con un sistema adhesivo (Diaz-Arnold y cols., 1999; Burke, 2005).

El uso de composites en los procedimientos de cementado ha proporcionado mejoras como una baja solubilidad y propiedades mecánicas superiores en relación a los cementos a base de agua, además de tener la ventaja de la estética (Cheung, 1990; Tyas y cols., 2000; Mak y cols., 2002).

Los cementos de resina han sido clasificados de acuerdo al modo de activación en tres grupos: químicamente activados (auto curado), fotoactivados y los cementos duales (Braga y cols., 2002).

Los agentes de cementado duales fueron desarrollados para conciliar las propiedades de los cementos de resina de autocurado y fotocurado, con el objetivo de tener un material que brinde un tiempo de trabajo mas amplio y que sea capaz de reaccionar con un alto grado de conversión en ausencia o presencia de luz. Por otro lado, estos cementos han mostrado tener una mayor resistencia frente a la carga oclusal (Shimada y cols., 2002).

Según Burke (2005), los cementos de resina son materiales de cementado activos, capaces unirse con el esmalte, la dentina y la superficie de las restauraciones indirectas. La dificultad relacionada al uso de cementos de resina reside en la técnica de aplicación de los sistemas adhesivos a las estructuras dentales y a las superficies de la cerámica o en composites indirectos.

### 3.3.2. CEMENTOS AUTOADHESIVOS

El empleo de cementos de resina requiere un procedimiento adhesivo, donde se hace necesaria la aplicación de una serie de complicados procedimientos de cementado tanto al sustrato dental como a la superficie de la restauración (cerámica, composite, etc.) (De Munck y cols., 2004; Burke, 2005). La técnica de aplicación de estos cementos es crítica (Van Meerbeek y cols., 2001), susceptible a factores relativos al material y al operador (Frankenberger y cols., 2000), que pueden conllevar a la ocurrencia de sensibilidad postoperatoria y al fracaso del tratamiento restaurador (Mak y cols., 2002).

Con el propósito de eliminar dificultades y simplificar la técnica de cementado, un cemento de resina basado en la adhesión química directa a los tejidos dentales, superficies cerámicas y metálicas fue introducido en el mercado en 2002. La casa comercial 3M ESPE® introducía así el cemento RelyX Unicem®, abogando la no necesidad de condicionamiento de las superficies dentales (Shimada y cols., 2002; el Zohairy y cols., 2005).

Los cementos de resina autoadhesivos han sido desarrollados con el fin de combinar el fácil manejo y la autoadhesión de los cementos convencionales con las propiedades mecánicas, adhesivas y estéticas superiores de los cementos de resina. La aplicación de los cementos autoadhesivos se resume en un solo paso clínico: tras la mezcla de las pastas base y catalizadora o tras la activación de las capsulas monodosis, el material se aplica directamente sobre las superficies que serán adheridas.

Este desarrollo tecnológico tiene como meta conseguir niveles de adhesión óptimos sin la necesidad de pasos previos a esta (como grabado ácido, imprimación, silanización, etc.) (3M ESPE®, información del producto RelyX Unicem®). Para lograr

tales beneficios en esta generación de agentes cementantes se han desarrollado monómeros, tecnología de relleno y un sistema iniciador completamente nuevos (Fraga y cols., 2000; 3M ESPE<sup>®</sup>, información del producto RelyX Unicem<sup>®</sup>).

Estos monómeros poseen metacrilatos fosforados, los cuales debido a su acidez intrínseca graban los tejidos duros de los dientes favoreciendo la penetración del cemento formando microretenciones. En este momento, el material de relleno libera flúor a través de una reacción ácido-base, para neutralizar dicha acidez con la consiguiente liberación de agua. Esto ayuda a una mejor adaptación del material, e inmediatamente el agua reacciona con los grupos ácidos residuales y con los iones liberados del relleno, se tornando hidrófobo. De esta manera se consigue estabilidad dimensional, es decir, el material no presenta sorción acuosa (3M ESPE<sup>®</sup>, información del producto RelyX Unicem<sup>®</sup>). El mecanismo de adhesión consta de una reacción micro-mecánica e interacción química entre los monómeros ácidos del cemento y el componente mineral (hidroxiapatita) de las estructuras dentales. Como consecuencia de la simplificación de su aplicación, el cemento debería ser capaz de desmineralizar y simultáneamente infiltrar el sustrato dental actuando aún en presencia del barrillo dentinario.

La adhesión a las estructuras dentales sin previo tratamiento es relatada por los fabricantes como atractivo del material. De acuerdo con Gerth y cols. (2006) el mecanismo de adhesión del RelyX Unicem<sup>®</sup> y del cemento de resina Bisfix<sup>®</sup> (Voco<sup>®</sup>, Cuxhaven, Alemania) a la hidroxiapatita sintética ocurre por la interacción de los átomos de calcio de la hidroxiapatita sintética con los agrupamientos funcionales de los cementos a través de enlaces iónicos. Para el cemento RelyX Unicem<sup>®</sup> 86% del calcio



reaccionó y apenas el 14% del calcio no reaccionó, en cuanto para el Bisfix® el porcentaje que reaccionó fue menor (65%).

Los cementos autoadhesivos disponibles en el mercado actual se diferencian por la modalidad de aplicación, el tiempo de trabajo y de polimerización, además de la composición química. A parte de las informaciones obtenidas por los fabricantes, muy poco se sabe acerca de sus composiciones químicas exactas, del grado de polimerización y principalmente, de sus propiedades adhesivas.

### **3.4. ENSAYOS MECÁNICOS DE ADHESIÓN Y EVALUACIONES MICROESTRUCTURALES**

Las pruebas de fuerza de adhesión son las más utilizadas para cuantificar la eficacia adhesiva de los cementos adhesivos. La base de dicho método es que cuanto más fuerte sea la adhesión entre el diente y el biomaterial, mejor resistirá al estrés impuesto por el sistema y la función oral (Pashley y cols., 1995).

Watanabe y Nakabayashi (1994), en una revisión sobre los métodos más utilizados para la medida de la resistencia de adhesión a la dentina, hicieron consideraciones sobre los test de tracción y cizalla. Según los autores, en el test de tracción, el punto más débil de la unión se rompe primeramente, lo que lo convierte en un test útil en el estudio del mecanismo de adhesión. Ya en el test de cizalla, la ruptura ni siempre ocurre en el punto más débil, pues empieza en el punto donde la lámina produce un esfuerzo de cizallamiento perpendicular. A partir de los hallazgos de este trabajo los autores afirmaron también que es muy difícil explicar y discutir la adhesión a la dentina utilizando solamente los valores de resistencia, haciéndose necesario un análisis con microscopía electrónica.

La manera en la cual la interfase es tensionada en estos tests es muy discontinúa, concentrado en una determinada localización del espécimen, pudiendo llevar a grietas, o sea, fallos cohesivos. Siendo así, estos métodos de evaluación pueden ocasionar patrones de fractura irreales, en función de la naturaleza no uniforme de distribución de la tensión en la interfase adhesiva. Consecuentemente, la magnitud adhesiva de esa interfase no es correctamente mensurada (Van Noort y cols., 1989, 1991; Watanabe y Nakabayashi, 1994).

En la tentativa de sanar los problemas provenientes de los diversos testes de resistencia adhesiva, y buscando testar la hipótesis de que valores de fuerza de adhesión en testes de tracción son inversamente proporcionales al área adhesiva en cuestión, Sano y cols. (1994), introdujeron un test de tracción que, por las dimensiones del espécimen, fue denominado “microtensión”. Los resultados presentaron una relación inversa entre el área adhesiva y la resistencia a la tracción, además analizando los tipos de fallos concluyeron que cuanto menor el área testada mas fallos adhesivos eran observados. Los autores consideraran que la técnica de microtensión es un método adecuado para se testar especímenes de tamaño diminuto y que presenta ventajas en relación a los tests convencionales, por permitir la observación de un alto porcentaje de fallos adhesivos, principalmente en áreas menores que  $2 \text{ mm}^2$ .

Mayores valores de resistencia a la tracción son encontrados en especímenes con áreas adhesivas menores, probablemente, de acuerdo con la teoría propuesta por Griffith en 1920 (Mecholsky JJ Jr, 1995) en función de la presencia de una menor cantidad de defectos en áreas diminutas. Siendo así, especímenes con área adhesiva menores presentarían menos defectos y una propagación de tensiones mas uniformes, que resultarían en mayores valores de resistencia a la tracción.

A partir de estas observaciones, Sano y cols. (1994) difundieron y aplicaron el teste de microtensión para los más diversos materiales odontológicos, en las más diferentes condiciones del substrato dental. Este método permite evaluar los valores de fuerza de adhesión entre materiales adhesivos en diferentes localizaciones de la estructura dental.

## 4. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

Los cementos autoadhesivos son materiales innovadores, pues incorporan en un único producto los elementos necesarios para modificar e infiltrar los sustratos dentales y protésicos de restauración. No obstante, desde un punto de vista científico, la conducta adhesiva de estos materiales no está clara. Muy poco se sabe acerca del real potencial de estos materiales en promover una efectiva unión química y micromecánica a los sustratos de unión en Odontología. No existen enfoques previos que valoren si efectivamente distintos tratamientos ácidos que buscan la eliminación del barrillo formado tras los preparos dentales pueden facilitar la interacción directa de estos materiales con las estructuras de unión más comunes en la práctica clínica odontológica.

Por lo tanto, los tres objetivos principales de este trabajo de investigación *in vitro* fueron:

1. Cuantificar la eficacia adhesiva, a través de testes de microtensión, de tres cementos autoadhesivos al esmalte dental humano sin condicionamiento, o previamente al condicionamiento con ácido ortofosfórico, EDTA o al Primer autograbadador del sistema adhesivo Clearfil SE Bond<sup>®</sup>.

2. Cuantificar la eficacia adhesiva, a través de testes de microtensión, de tres cementos autoadhesivos al sustrato dentinario sin condicionamiento, o previamente al condicionamiento con ácido ortofosfórico, EDTA o al Primer autograbadador del sistema adhesivo Clearfil SE Bond<sup>®</sup>. Además, evaluar la interacción de estos materiales con el sustrato dentinario a través de Microscopia de Electrónica de Barrido (MEB).

4. Cuantificar la eficacia adhesiva, a través de testes de microtensión, de un cemento autoadhesivo y un cemento de resina a la cerámica de disilicato de litio (IPS Empress 2<sup>®</sup>), sin condicionamiento de la superficie de la cerámica, o previamente al condicionamiento con ácido fluorhídrico + silano.

## 5. MATERIALES Y METODOS

### 5.1. ESMALTE

Influence of different surface conditioning protocols on microtensile bond strength of self-adhesive resin cements to enamel. (*Influencia de distintas estrategias de grabado ácido en la fuerza de unión de sistemas de cementado autoadhesivo al esmalte dental*)

Pisani-Proenca J, Valandro LF, Amaral R, Prochnow E, Bottino MA, Del Castillo-Salmeron R, Erhardt MC. Enviado a Journal of Prosthetic Dentistry.

**Problemática.** El beneficio de ahorro de tiempo con los cementos de resina autoadhesivos podría ser realizado a las expensas de comprometer la excelencia adhesiva. Existe información inconsistente respecto como el pre-tratamiento de la superficie del esmalte influencia la capacidad adhesiva de estos nuevos agentes de cementación desarrollados. **Proposición.** El propósito de este estudio es evaluar como diferentes protocolos de condicionamiento del esmalte influyen la performance adhesiva de los cementos de resina autoadhesivos al esmalte. **Materiales y métodos:** 48 molares humanos con la superficie del esmalte pulida fueron divididos en 4 grupos ( $n=12$  / por tratamiento): Grupo Control) sin condicionamiento (según las instrucciones del fabricante); Grupo  $H_3PO_4$ ) grabado con  $H_3PO_4$  a 37% durante 15 segundos; Grupo SEBond) aplicación del primer auto grabador del adhesivo Clearfil SE Bond; y Grupo EDTA) grabado con 0.1M EDTA durante 60 segundos. Los especímenes de cada pre-tratamiento de superficie han sido cementados usando los cementos autoadhesivos RelyX Unicem, Maxcem o Multilink Sprint ( $n=4$  / cemento). Los especímenes composite-cemento-esmalte fueron almacenados en agua a 37°C durante 7 días, y seccionados en serie para producir especímenes en forma de barras con 1.0 mm<sup>2</sup> de área. Ensayos de microtensión ( $\mu$ TBS) fueron realizados a una velocidad de 1.0 mm/min. Los valores (MPa) fueron analizados por test 2-way ANOVA y test de múltiple comparación de Tukey ( $\alpha=.05$ ). Los especímenes rotos fueron analizados en microscopio óptico (X40) y clasificados los fallos en adhesivos, mixtos, o cohesivos. **Resultados.** Valores de microtensión de la unión cemento-esmalte fueron afectados por todos cementos ( $P<.0169$ ) y por el condicionamiento del esmalte ( $P<.0001$ ). El mayor valor de  $\mu$ TBS fue obtenido tras la aplicación de  $H_3PO_4$  y el imprimador del adhesivo Clearfil SE Bond. Multilink Sprint alcanzó los valores mas altos, Maxcem presentó valores intermedios, seguido por el RelyX Unicem. El cementado como prescribe las instrucciones del fabricante (sin tratamiento) o con la aplicación del EDTA revelo un sorprendente aumento del numero de fallos pre-test. Análisis de los fallos de las superficies fracturadas en el test de  $\mu$ TBS demostró que la mayoría de los especímenes del grupo grabado con  $H_3PO_4$  presentó fallos mixtos o cohesivos en la interfase cemento-esmalte. **Conclusiones.** La adhesión de los evaluados cementos de resina autoadhesivos al esmalte es positivamente influenciada por un selectivo grabado del esmalte con el ácido  $H_3PO_4$  priori a la cementación.

Influence of different surface conditioning protocols on microtensile bond strength of self-adhesive resin cements to enamel.

Jatyr Pisani-Proença, DDS, MSc<sup>a</sup>; Luiz Felipe Valandro, DDS, MSc, PhD<sup>b</sup>; Regina Amaral, DDS, MSc<sup>c</sup>; Emilia Prochnow, DDS<sup>d</sup>; Marco Antonio Bottino, DDS, PhD<sup>e</sup>, Ramón Del Castillo-Salmerón, DDS, PhD<sup>f</sup>, Maria Carolina G. Erhardt, DDS, MSc, PhD<sup>a</sup>

School of Dentistry, University of Granada, Granada, Spain; School of Dentistry, Federal University of Santa Maria, Rio Grande do Sul, Brazil; School of Dentistry, Sao Paulo State University at Sao Jose dos Campos, Sao Paulo, Brazil.

<sup>a</sup> Research Fellow, Department of Stomatology, School of Dentistry, University of Granada, Granada, Spain.

<sup>b</sup> Associate Professor, Department of Restorative Dentistry, School of Dentistry, Federal University of Santa Maria, Santa Maria, Brazil.

<sup>c</sup> Research Fellow, Department of Dental Materials and Prosthodontics, Sao Paulo State University at Sao Jose dos Campos, Brazil.

<sup>d</sup> Research Fellow, Department of Restorative Dentistry, School of Dentistry, Federal University of Santa Maria, Santa Maria, Brazil.

<sup>e</sup> Chair and Professor, Department of Dental Materials and Prosthodontics, Sao Paulo State University at Sao Jose dos Campos, Brazil.

<sup>f</sup> Professor, Department of Prosthodontics, School of Dentistry, University of Granada, Granada, Spain.

Reprint request to:

Dr. Maria Carolina Guilherme Erhardt

Department of Stomatology, School of Dentistry

University of Granada, Granada, Spain

Calle Padre Claret 11, escalera 7, 5D

18013, Granada - Spain

Tel: +34-958171432

Fax: +34-958244085

E-mail: [carolinabee@hotmail.com](mailto:carolinabee@hotmail.com)

This manuscript should be classified as a RESEARCH STUDY, and was presented at the PEF IADR 2008 meeting (London).



Influence of different surface conditioning protocols on microtensile bond strength of self-adhesive resin cements to enamel.

## ABSTRACT

**Statement of the problem.** The benefit of saving time with self-adhesive resin cements may be realized at the expense of compromising the excellence of bonding. There is inconsistent information regarding how enamel surface pre-treatments influence the bonding capacity of these newly developed luting agents.

**Purpose.** The purpose of this study was to assess whether different enamel conditioning protocols influence the bonding performance of self-adhesive resin cements to enamel.

**Material and methods.** Flat enamel surfaces from 48 human molars were divided into 4 groups (n=12 / treatment): control) no conditioning (as per manufacturer's instructions); H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) etching with 37% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> for 15 seconds; SEBond) bonding with self-etching primer adhesive (Clearfil SE Bond); and EDTA) etching with 0.1M EDTA for 60 seconds. The specimens from each enamel pre-treatment were bonded using the self-adhesive cements RelyX Unicem, Maxcem or Multilink Sprint (N=4 / cement). The resin-cement-enamel specimens were stored in water at 37°C for 7 days, and serially sectioned to produce beam specimens of 1.0 mm<sup>2</sup> cross-sectional area. Microtensile bond strength ( $\mu$ TBS) testing was performed at 1.0 mm/min. Data (MPa) were analyzed by subsampling 2-way ANOVA and Tukey multiple comparisons test ( $\alpha$ =.05). Fractured specimens were examined with a stereomicroscope ( $\times$ 40) and classified as adhesive, mixed, or cohesive.

**Results.** Cement-enamel  $\mu$ TBS were affected by both cement ( $P$ <.0169) and enamel conditioning methods ( $P$ <.0000). The highest  $\mu$ TBS were attained after H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and SE Bond Primer conditioning. Multilink Sprint scored significantly high, Maxcem

presented intermediate values, followed by RelyX Unicem. Bonding as per manufacturer's instructions (no-condit) or with EDTA revealed a remarkably high number of pre-testing failures. Failure analysis of the  $\mu$ TBS fracture surfaces demonstrated that most  $H_3PO_4$ -etched specimens showed mixed and cohesive failures at the luting-enamel interface.

**Conclusions.** Adhesion of tested resin cements to enamel is positively influenced by etching enamel with  $H_3PO_4$  prior to luting.

### **Clinical implications**

Bond strength of self-adhesive resin cements evaluated is improved by pre-conditioning the enamel surface with  $H_3PO_4$ . Sufficient smear layer dissolution is necessary to enable chemical interaction and micro-mechanical inter-locking with the enamel surface. The presumed benefit of saving time with self-adhesive luting agents may only be realized at the expense of compromising the bonding quality.

## INTRODUCTION

Luting agents for cementation, such as resin-based cements, have been considered as one of the most significant developments in clinical prosthodontics. Nowadays, the use of acid-etching systems when luting ceramic or composite crowns to the enamel surface with adhesives has been widely accepted by most clinicians as a routine technique.

Among contemporary luting agents, self-adhesive cements have become popular, especially because of their ease-of-use and faster application procedure. Manufacturers claim to combine the use of an adhesive and a cement in one single application, eliminating the need of pre-treatment of both tooth and restoration.<sup>1-16</sup> Bonding is thought to be primarily achieved by acidic monomers that demineralize and infiltrate the tooth substrate, resulting in mechanical retention.<sup>1-9</sup> Secondary reactions have been suggested to provide chemical adhesion to hydroxyapatite, a feature currently only proven for glass-ionomers.<sup>3, 7, 8</sup>

It has been suggested the simplification in handling reduces the technique sensitivity and operator-sensitive than when using three-step systems, improving the efficiency in clinical procedures by reducing the chair-side time.<sup>1</sup> Thus, the idea of self-adhesive luting is attractive, because in theory, it is inherent that these cements should adhesively bond to smear layer-covered dental substrates without any pre-treatment.<sup>1, 2, 6, 16</sup>

However, some studies have reported a greater difficulty in enamel etching with this type of resin cement which contains weak acids, producing less effective demineralization of the enamel prisms than that obtained with phosphoric acid employed together with three-step luting agents.<sup>2</sup> Enamel is the most critical dental substrate when considering the use of these simplified luting materials,<sup>17-22</sup> and doubts

exist regarding the best bonding strategy to be employed in the cementation of indirect restorations in which a margin of enamel to be etched should be preferentially present.<sup>6</sup> The enamel bond strength of self-adhesive resins is lower compared to conventional resin cements; in dentin, there are no significant differences between the materials.<sup>2, 4, 8</sup> Furthermore, in certain situations such as cementation of veneers, the preparation might be completely in enamel and unsatisfactory bonding to this substrate may result in treatment failure.

The mineralized components of smear layer are efficient buffers,<sup>22, 23</sup> making the pH of the acidic monomers too high to demineralize the underlying enamel.<sup>22-27</sup> Undeniably, more stable bonds may be formed if polymers can penetrate through dental substrates less deeply, but more uniformly.<sup>22</sup> Therefore, it would be worthwhile to investigate if alternative bonding strategies,<sup>18, 28-30</sup> such as the use of different smear layer conditioning solutions (such as strong or milder acids, self-etching adhesives) may be helpful in achieving better infiltration of enamel by self-adhesive cements, and as a consequence, improve the bond strength.

The purpose of this study was to determine the effect of different conditioning agents (phosphoric acid, a mild 2-step self-etching adhesive system and ethylenediaminetetraacetic acid / EDTA) on the microtensile bond strength ( $\mu$ TBS) of three self-adhesive resin-based luting agents to enamel. The null hypotheses to be tested were: (1) enamel surface pre-treatments do not improve bond strengths of self-adhesive resin cements, and (2) higher  $\mu$ TBS does not depend on the luting agent used.

## **MATERIAL AND METHODS**

Forty-eight caries-free extracted human molars were used in this study. Teeth were stored in distilled water containing 0.5% chloramine T (Haldies Chemicals Pvt.

Ltd., Pune, India) at 4°C, and used within 1 month following extraction. The proximal surfaces (mesial and distal) of the molars were ground flat with silicon carbide (SiC) metallographic papers (600-grit, Carborundum; Saint-Gobain Abrasivos Ltda, Guarulhos, SP, Brazil) under running water to obtain smear layer-covered enamel surfaces.

Prior to the cementing procedures, a wax block (Cera Reus, S.A., Reus, Spain), 6 × 5 × 5 mm, was fabricated and subsequently impressed with vinyl polysiloxane (VPS) impression material (Elite HD; Zhermach, Badia Polesine, Italy), resulting in a matrix of VPS. A light-polymerized hybrid composite resin (Tetric EvoCeram, lot no. F38346; Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein,) was incrementally inserted (2 mm), condensed into the templates and light polymerized for 40 seconds (Translux EC; Kulzer GmbH, Bereich Dental, Wehrheim, Germany) until each template was completely filled. Light intensity output was monitored with a radiometer (Demetron Curing Radiometer; Kerr Demetron, Danbury, Conn) throughout the bonding procedures to maintain at least 600 mW/cm<sup>2</sup>. Polymerized composite resin blocks were polished with SiC papers up to 1200-grit under copious water and further cleaned ultrasonically (Vitasonic II; Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen, Germany) for 5 minutes.

The flattened enamel surfaces and resin blocks were divided into 4 experimental groups (N=12 / treatment), according to the pre-treatment to be performed: (Control) the resin cements were applied directly to dry smear-layer covered surfaces, without any enamel conditioning; (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) prior to luting, enamel was treated with 37% phosphoric acid (Total Etch, lot no. JO8736; Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) for 15 seconds, water rinsed for 10 seconds and air dried; (SEBond) a 2-step self-etching primer adhesive (Clearfil SE Bond, lot no. 00604A; Kuraray Co, Osaka, Japan) was bonded to enamel prior to the luting procedures according to the manufacturer's

instructions (Table I); (EDTA) a 0.1 M EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid) solution (pH 7) was scrubbed onto enamel surfaces for 60 seconds; the surface was then rinsed with water spray for 10 seconds and air dried.

After enamel surface treatments, teeth were divided into 3 subgroups (N=4 / cement) according to the luting material. Three self-adhesive luting agents were used: (1) RelyX Unicem (lot no. 249122; 3M ESPE, St. Paul, Minn), (2) Maxcem (lot no. 443517; Kerr Corp, Orange, Calif), and (3) Multilink Sprint (Experimental lot; Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein). Materials were manipulated according to the manufacturer's instructions, at room temperature (23±1) °C. Composition, pH values and application protocol of the tested materials are listed in Table I. The pre-polymerized composite resin blocks were directly pressed on the cement using strong finger pressure and stabilized under a 750-g static load applied for 10 minutes.<sup>12, 31</sup> The excess cement was removed with a brush before light polymerizing with a halogen unit (Translux EC; Kulzer GmbH, Bereich Dental, Wehrheim, Germany) for four 40-second periods at each side of the cemented composite resin blocks. Light intensity output was monitored with a radiometer (Demetron Curing Radiometer; Model 100 / Kerr Demetron, Danbury, CT, USA) throughout the bonding procedures to be at least 600 mW/cm<sup>2</sup>, and the light tip was positioned at 0.5 cm from the specimens during the polymerization process.

After storage in distilled water at 37°C for 7 days, the resin-cement-enamel specimens were longitudinally sectioned into serial slabs, and further sectioned into 1.0 ± 0.2 mm<sup>2</sup> beams. Beams from each experimental group were individually attached to a microtensile bond strength apparatus with a cyanoacrylate adhesive (Super Bonder Gel; Henkel Loctite, Sao Paulo, SP, Brazil) and stressed to failure in tension using an universal testing machine (Model 5567, Instron Corp, Canton, Mass) with a 10 Kgf load

cell operated at a crosshead speed of 1.0 mm/min. The cross-sectional area at the site of failure was measured to the nearest 0.01 mm<sup>2</sup> with a digital caliper (Starrett 727; Starrett, Itu, SP, Brazil). Fractured specimens were examined with a stereomicroscope (Olympus SZ-CTV; Olympus, Tokyo, Japan) at ×40 magnification to determine the mode of failure. Failure modes were classified as adhesive, mixed, or cohesive. In the event of spontaneous debonding during handling, specimens were excluded from the statistical analysis.

The μTBS data were analyzed using a subsampling 2-way ANOVA with 1 factor being the enamel surface pretreatment and the second factor being the type of cement. Statistical significance was defined in advance as  $\alpha = .05$ . Multiple comparisons were done using the post-hoc Tukey test.

## RESULTS

The subsampling 2-way ANOVA (Table II) revealed influence of the factors surface pre-treatments ( $H_3PO_4 > \text{Clearfil SE Bond} > \text{no-treatment} > \text{EDTA}$ ,  $P < .0000$ ) and luting agents ( $\text{Multilink Sprint} \geq \text{Maxcem} \geq \text{RelyX Unicem}$ ,  $P < .0169$ ) on the dependent variable μTBS. The interactions between both parameters were also significant ( $P < .0000$ ). Mean μTBS values and the number of beams tested in each experimental group are summarized in Table III.

The post-hoc Tukey test (Table III) showed that  $H_3PO_4$ -etching attained the highest bond strength values regardless the luting agent. Self-etch bonding (with Clearfil SE Bond) etching exhibited intermediate bond strengths, while treatment recommended by the manufacturer (no-treatment) and EDTA etching recorded the lowest μTBS.

Taking into account the no-treatment groups only (following manufacturers' instructions), Multilink presented statistically higher bond strengths than RelyX Unicem, while Maxcem presented intermediate bond strength values ( $P < .00001$ ).

Failure analysis (Table IV) of the fractured surfaces corroborated the  $\mu$ TBS results, as control (no-pretreatment) and EDTA specimens failed adhesively. The highest percentages of spontaneous debonding were also observed in these experimental groups. Mixed and cohesive failures were observed in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>- and Clearfil SE Bond-etched groups, which were related to higher bond strengths. Bonding as per manufacturer's instructions or with EDTA as a pre-conditioning method revealed an exceptionally high pre-testing failure numbers (54/96 and 63/96, respectively).

## **DISCUSSION**

The excellence of indirect composite restorations is influenced by the physico-mechanical properties of the restoration and luting agent, but mainly by the bonding effectiveness at the tooth/indirect restoration complex.<sup>33</sup> The development of mild self-etch adhesives has brought some promising opportunities, since these materials were developed in order to reduce the number of application steps and technique sensitivity compared to conventional resin cements while obtaining equivalent results.<sup>2, 12</sup>

In contrast to this affirmation, our results indicate that when bonding with self-adhesive resin cements, higher  $\mu$ TBS values are attained after enamel pre-conditioning with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Based on our data, the null hypothesis set forth that enamel surface pre-treatments do not improve bond strengths of self-adhesive resin cements has to be rejected.

Optimal wettability of solid surfaces is the first prerequisite in adhesion.<sup>27, 34, 35</sup> Spontaneous spreading of a liquid on a solid surface expresses the wettability of the



surface by the liquid.<sup>34</sup> Consequently, high wettability involves intimate adhesive–enamel contact and, therefore, superior adhesion.<sup>22, 27, 34, 35</sup> To accomplish optimal wettability, surface free energy must be amplified, that is, the resin monomers must exhibit a low contact angle on enamel.<sup>34</sup> Etching is usually used to improve adhesion of dental substrates before the application of etch-and-rinse adhesives.<sup>17, 22, 35</sup> In enamel, this preceding acid etching creates a demineralization front in which the smear layer and both prismatic and interprismatic crystals are removed from the tooth surface.<sup>21, 22</sup> By dissolving minerals in enamel, etchants remove the outer 10 micrometers on the enamel surface and make a porous layer 5–50 micrometers deep.<sup>17, 21, 22</sup>

After etching, resin monomers are able to penetrate the demineralization front resulting in the hybrid layer.<sup>17, 22</sup> Nevertheless; the effects of acid etching on enamel can vary. Important variables are the amount of time the etchant is applied and the type of etchant used.<sup>21, 22</sup>

It is known that the  $H_3PO_4$  etching increases the enamel wettability and, accordingly, the surface free energy.<sup>20</sup> Therefore, enamel pre-treatment with a strong conditioning agent such as phosphoric acid had a beneficial effect on bonding of self-adhesive cements, facilitating the infiltration of the acidic resin monomers into the demineralized enamel substrate. The increased surface roughness provides the advantage that the surface area for bonding by chemical means is much enhanced.<sup>2, 20, 35</sup>

Unlike with  $H_3PO_4$ , not all hydroxyapatite is removed from the underlying enamel as the demineralization promoted by self-etch adhesives or mild acids such as EDTA is restricted in both depth and extent.

The 2-step self-etching adhesive Clearfil SE Bond was elected as enamel pretreatment because of its improved bond strength performance<sup>36</sup> and low technique sensitivity.<sup>17</sup> In the present study, this adhesive promoted a significant  $\mu$ TBS increase

when compared to the manufacturer's mode of application (*i.e.*, no treatment), even though results were lower if compared to the H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> -etched group. Hikita *et al.*<sup>6</sup> reported that pre-treatment of the enamel with a strong one-step self-etch adhesive, Prompt L-Pop (3M ESPE, Seefeld, Germany), increased the bond strength slightly but not to the same standard as that achieved after H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> etching. These results are in accordance with the results of this investigation.

It is not known if the application of this self-etching primer may have affected the polymerization of the tested luting agents. According to Sanares *et al.*<sup>37</sup>, the interaction of acidic resin monomers arising from the oxygen inhibition layer of the adhesive with the initiator components in the chemically polymerized composite resin may decrease bond strength. To overcome this problem, a 'resin coating' technique (placement of an intermediate layer of a low viscosity bond resin between the bonded surface and the self-etch resin cement) could be recommended.<sup>29,30</sup>

When EDTA was used to etch enamel, attained bond strength values are lower than those obtained when phosphoric acid etching was performed. Its usefulness arises because of its role as a chelating agent, *i.e.*, its ability to "sequester" metal ions such as Ca<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup>.<sup>28, 31</sup> In medicine, EDTA is used in chelating therapy for acute hypercalcemia.<sup>38</sup> After being bound by EDTA, metal ions remain in solution but exhibit diminished reactivity. As a consequence, it may be expected a Ca<sup>2+</sup> ion depletion onto enamel surface after EDTA-etching.

The bonding mechanism of self-adhesive resin cements are thought to rely more on chemical bonding than on micromechanical retention.<sup>1, 2, 6</sup> The acid groups chelate the calcium ions of the hydroxyapatite, promoting part of the chemical adhesion.<sup>1, 7</sup> Since less Ca<sup>2+</sup> ions are available on the tooth surface following EDTA application, the potential chemical bonding that is expected with self-adhesive luting agents decrease

and impair the final bond strength. Microtensile bond strength results (Table III), suggest that a stronger conditioning protocol is necessary to promote both cement infiltration and chemical bonding to tooth substrates.

The results support rejection of the second null hypothesis that higher  $\mu$ TBS does not depend on the luting agent used, because significant differences in  $\mu$ TBS values were observed among the different luting materials. Multilink Sprint presented the highest bond strength, while Maxcem presented intermediate values and RelyX Unicem recorded the lowest bond strength results.

The luting cements tested in this study were all self-adhesive resin cements. According to their manufacturers, these products include acidic and hydrophilic monomers in their composition, which simultaneously demineralize and infiltrate enamel, resulting in stronger bonding. Thus, they should not require conditioning and priming of the tooth substrate. Nevertheless, poor information is available regarding the real bonding mechanism for the materials of these group which are abruptly been launched on the market. Basically, all tested cements contain a phosphoric acid ester monomer (Table I). In contrast, differences in chemical and mechanical properties of the luting agents, such as formulation, tensile and flexural strength, as well as Young's modulus<sup>7,39</sup> are important features that may determine the final bond strength.

A great number of specimens failed prematurely during preparation for the microtensile bond strength test in the groups that presented the lowest bond strength values (Table IV). The higher the bond strength, however, the more failures occurred in a mixed pattern, which indicates that the adhesion to enamel was relatively good. Using Rely X Unicem (as per manufacturers instructions), most of the failures after microtensile testing were adhesive in enamel, confirming the relatively low bond of this cement.

The lower bond strength of RelyX Unicem must thus be attributed to its chemical composition and/or physical properties. The majority of published studies concern the bonding effectiveness of RelyX Unicem, since it seems to interact only superficially with enamel.<sup>2, 4-6, 35</sup>

A plausible explanation could be related to the percentage of filler and its particle size, which may have influenced the results. The percentage of fillers for RelyX Unicem is 72 wt%, while Maxcem has 67 wt% and Multilink has 57 wt%.<sup>14</sup> The high viscosity of RelyX Unicem may have generated high contact angle values that hindered enamel wetting, resin infiltration throughout enamel, and hybrid layer formation.<sup>2, 15, 35</sup> This could be one of the major reasons for incomplete monomer diffusion throughout enamel. Similar to dental adhesives, luting materials must exhibit a high flowability to ensure good wetting of the tooth surface.<sup>5, 14</sup>

It is worth mentioning that the seating pressure applied for luting in this experiment was chosen in consideration of a previous study,<sup>12</sup> in which a cementation force heavier than finger pressure during the initial self-curing period resulted in a better interfacial bond strength and adaptation of an self-adhesive cement.

On the other hand, Multilink Sprint exhibits lower viscosity (57 wt%, filler size 5µm), which may result in a more intimate adaptation to the cavity walls.<sup>2, 14</sup> The inflow of the resin monomers into the porous zone results in the formation of resin tags, and micromechanical retention to etched enamel is established.<sup>5</sup> To promote a micromechanical interlocking with enamel, these cements should be able to etch the substrate in a relatively short time, requiring optimal wetting properties to ensure a fast interaction with the underlying surface.<sup>19</sup>

Water is crucial for autoadhesive luting agents to release hydrogen ions necessary for smear layer demineralization<sup>10, 16, 23</sup> and is also reused in the reaction

between multifunctional acidic phosphate monomers and alkaline filler particles. Since water is nearly absent onto the enamel surface, one might expect a poor luting ionization and acid-etching. As a consequence, concern remains regarding the ability of these materials to etch through clinically relevant smear layers into the underlying enamel.

The evaluated resin cements displayed distinct properties and cannot be considered a homogeneous group. It should be pointed out that all the materials tested are used for the cementation of fixed prostheses so, during their clinical applications, various clinical parameters such as cavity design, type of surface to be bonded and restorative material are aspects that must be considered prior to the selection of a luting material. It is therefore essential to observe the behavior of the material for a long span, in order to achieve a long-term prognosis and high reliability in clinical settings.

## **CONCLUSIONS**

Enamel pre-treatment with phosphoric acid has a positive influence when luting with self-adhesive resin-based cements. Its bonding mechanism should be attributed to micro-mechanical interlocking provided by the surface roughness, most probably combined with chemical interaction between residual hydroxyapatite and the methacrylated phosphoric esters from the luting cements. Therefore, the particular advantages of these self-adhesive agents come with some sacrifice in bonding performance.

## REFERENCES

1. Radovic I, Monticelli F, Goracci C, Vulicevic R, Ferrari M. Self-adhesive resin cements: A literature review. *J Adhes Dent* 2008;10:251-8.
2. De Munck J, Vargas M, Van Landuyt K, Hikita K, Lambrechts P, Van Meerbeek B. Bonding of an auto-adhesive luting material to enamel and dentin. *Dent Mater* 2004;20:963-71.
3. Gladys S, Van Meerbeek B, Braem M, Lambrechts P, Vanherle G. Comparative physico-mechanical characterization of new hybrid restorative materials with conventional glass-ionomer and resin composite restorative materials. *J Dent Res* 1997;76:883-94.
4. Abo-Hamar SE, Hiller KA, Jung H, Federlin M, Friedl KH, Schmalz G. Bond strength of a new universal self-adhesive resin luting cement to dentin and enamel. *Clin Oral Investig* 2005;9:161-7.
5. Dursun E, Wiechmann D, Attal JP. The effect of moisture on the shear bond strength of gold alloy rods bonded to enamel with a self-adhesive and a hydrophobic resin cement. *Eur J Orthod.* 2009; 29. [Epub ahead of print]
6. Hikita K, Van Meerbeek B, De Munck J, Ikeda T, Van Landuyt K, Maida T, et al. Bonding effectiveness of adhesive luting agents to enamel and dentin. *Dent Mater* 2007;23:71-80.
7. Gerth HU, Dammaschke T, Züchner H, Schäfer E. Chemical analysis and bonding reaction of RelyX Unicem and Bifix composites - a comparative study. *Dent Mater* 2006;22:934-41.
8. Han L, Okamoto A, Fukushima M, Okiji T. Evaluation of physical properties and surface degradation of self-adhesive resin cements. *Dent Mater J* 2007;26:906-14.

9. Yang B, Ludwig K, Adelung R, Kern M. Micro-tensile bond strength of three luting resins to human regional dentin. *Dent Mater* 2006;22:45-56.
10. Mazzitelli C, Monticelli F, Osorio R, Casucci A, Toledano M, Ferrari M. Effect of simulated pulpal pressure on self-adhesive cements bonding to dentin. *Dent Mater* 2008;24:1156-63.
11. Al-Assaf K, Chakmakchi M, Palaghias G, Karanika-Kouma A, Eliades G. Interfacial characteristics of adhesive luting resins and composites with dentine. *Dent Mater* 2007;23:829-39.
12. Goracci C, Cury AH, Cantoro A, Papcchini F, Tay FR, Ferrari M. Microtensile bond strength and interfacial properties of self-etching and self-adhesive resin cements used to lute composite onlays under different seating forces. *J Adhes Dent* 2006;8:327-35
13. Gogos C, Stavrianos C, Kolokouris I, Economides N, Papadoyannis I. Shear bond strength of two resin cements to human root dentin using three dentin bonding agents. *Oper Dent* 2007;32:31-6.
14. Sarr M, Mine A, De Munck J, Cardoso MV, Kane AW, Vreven J, et al. Immediate bonding effectiveness of contemporary composite cements to dentin. *Clin Oral Investig* 2009; 25. [Epub ahead of print]
15. Cantoro A, Goracci C, Carvalho CA, Coniglio I, Ferrari M. Bonding potential of self-adhesive luting agents used at different temperatures to lute composite onlays. *J Dent* 2009;37:454-461.
16. Monticelli F, Osorio R, Mazzitelli C, Ferrari M, Toledano M. Limited decalcification/diffusion of self-adhesive cements into dentin. *J Dent Res* 2008;87:974-979.

17. Van Meerbeek B, De Munck J, Yoshida Y, Inoue S, Vargas M, Vijay P, et al. Buonocore memorial lecture. Adhesion to enamel and dentin: current status and future challenges. *Oper Dent* 2003;28:215–35.
18. Erhardt MC, Cavalcante LM, Pimenta LA. Influence of phosphoric acid pretreatment on self-etching bond strengths. *J Esthet Restor Dent* 2004;16:33-40.
19. Moszner N, Salz U, Zimmerman J. Chemical aspects of self-etching enamel-dentin adhesives: a systematic review. *Dent Mater* 2005;2:895-910.
20. Erickson RL, Barkmeier WW, Latta MA. The role of etching in bonding to enamel: a comparison of self-etching and etch-and-rinse adhesive systems. *Dent Mater* 2009;25:1459-1467.
21. Busscher HJ, Retief DH, Arends J. Relationship between surface free energies of dental resins and bond strengths to etched enamel. *Dent Mater* 1987;3:60-63.
22. Nakabayashi N and Pashley P. Hybridization of dental hard tissues. Ed.: Quintessence publishing Co., Ltd., Tokyo. 2000.
23. Tay FR, Pashley DH. Aggressiveness of contemporary self-etching adhesives. I: Depth of penetration beyond smear layers. *Dent Mater* 2001;17:296-308.
24. Carvalho RM, Pegoraro TA, Tay FR, Pegoraro LF, Silva NR, Pashley DH. Adhesive permeability affects coupling of resin cements that utilize self-etching primers to dentine. *J Dent* 2004;32:55-65.
25. Banomyong D, Palamara JE, Burrow MF, Messer HH. Effect of dentin conditioning on dentin permeability and micro-shear bond strength. *Eur J Oral Sci* 2007;115:502-9.
26. Carvalho RM, Chersoni S, Frankenberger R, Pashley DH, Prati C, Tay FR. A challenge to the conventional wisdom that simultaneous etching and resin infiltration always occurs in self-etch adhesives. *Biomaterials* 2005;26:1035-42.



27. Erickson RL. Surface interactions of dentin adhesive materials. *Oper Dent* 1992; Suppl 5:81–94.
28. Osorio R, Erhardt MC, Pimenta LA, Osorio E, Toledano M. EDTA treatment of dentin improves resin-dentin bonds durability. *J Dent Res* 2005;84:736-40.
29. Jayasooriya PR, Pereira PN, Nikaido T, Tagami J. Efficacy of a resin coating on bond strengths of resin cement to dentin. *J Esthet Restor Dent* 2003;15:105-13.
30. Sultana S, Nikaido T, Matin K, Ogata M, Foxton RM, Tagami J. Effect of resin coating on dentin bonding of resin cement in Class II cavities. *Dent Mater J* 2007;26:506-13.
31. Torii Y, Hikasa R, Iwate S, Oyama F, Itou K, Yoshiyama M. Effect of EDTA conditioning on bond strength to bovine dentin promoted by four current adhesives. *Am J Dent* 2003;16:395-400.
32. Kern M, Thompson VP. Bonding to glass infiltrated alumina ceramic: adhesive methods and their durability. *J Prosthet Dent* 1995;73:240-9.
33. Furukawa K, Inai N, Tagami J. The effects of luting resin bond to dentin on the strength of dentin supported by indirect resin composite. *Dent Mater* 2002;18:136–42.
34. Aguilar-Mendoza JA, Rosales-Leal JI, Rodriguez-Valverde MA, Cabrerizo-Vilchez MA. Effect of acid etching on dentin wettability and roughness: self-etching primers versus phosphoric acid. *J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater* 2008; 84B:277–285.
35. Duarte S Jr, Botta AC, Meire M, Sadan A. Microtensile bond strengths and scanning electron microscopic evaluation of self-adhesive and self-etch resin cements to intact and etched enamel. *J Prosthet Dent* 2008; 100:203-10.

36. Proença JP, Polido M, Osorio E, Erhardt MC, Aguilera FS, García-Godoy F, et al. Dentin regional bond strength of self-etch and total-etch adhesive systems. *Dent Mater* 2007;23:1542-8.
37. Sanares AM, Itthagarun A, King NM, Tay FR, Pashley DH. Adverse surface interactions between one-bottle light-cured adhesives and chemical-cured composites. *Dent Mater* 2001;17:542-56.
38. Kwon YS, Song YS, Kim JC. New treatment for treatment keratopathy: superficial lamellar keratectomy, EDTA chelation and amniotic membrane transplantation. *J Korean Med Sci* 2004;19:611-5.
39. Hasegawa T, Itoh K, Koike T, Yukitani W, Hisamitsu H, Wakumoto S, et al. Effect of mechanical properties of resin composites on the efficacy of the dentin bonding system. *Oper Dent* 1999;24:323-30.

Table I. Manufacturers and composition of materials used in study

Material (pH)	Manufacturer	Composition	Application
<b>RelyX Unicem (pH 2.0)</b>	3M ESPE, St. Paul, Minn	Powder: glass powder, silica, calcium hydroxide, self-curing initiators, pigments, light-curing initiators, substituted pyrimidine, peroxy compound. Liquid: methacrylated phosphoric esters, dimethacrylate, acetate, stabilizers, self-curing initiators, light-curing initiators.	Mix capsule for 15 s; apply on surface; lute resin block using pressure; light polymerized for 40 s from each side.
<b>Maxcem (pH 2.3)</b>	Kerr Corp, Orange, Calif	Multifunctional DMAs, GPDM, proprietary redox initiators and photoinitiators, barium, fluoroaluminosilicate, fumed silica.	Mix base and catalyst through the automix dual-barrel syringe; apply on surface; lute resin block using pressure; light polymerize for 40 s from each side.
<b>Multilink Sprint (pH 2.8)</b>	Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein	Base and Catalyst: pastes of dimethacrylates (24-26%), inorganic fillers, ytterbiumtrifluoride, initiators, stabilizers and pigments (5% methacrylated phosphoric acid ester)	Auto-mix cement; apply on surface; lute resin block using pressure; light polymerized for 40 s from each side.
<b>Clearfil SE Bond</b>	Kuraray Co, Osaka, Japan	Primer: 10-MDP; HEMA; hydrophilic dimethacrylate; di-camphorquinone; N,N-diethanol-p-toluidine, water. Adhesive: 10-MDP; Bis-GMA; HEMA; hydrophobic dimethacrylate; di-camphorquinone; N,N-diethanol-p-toluidine; silanated colloidal silica.	Apply Primer for 20 s; mild air stream. Apply Adhesive. Gentle air stream. Light polymerize for 10 s.

Abbreviations: 10-MDP= 10-methacryloxydecyl dihydrogen phosphate; HEMA= 2-hydroxyethyl methacrylate; Bis-GMA= bis-phenol A diglycidylmethacrylate.

Table II. Two-way analysis of variance

<b>Source</b>	<b>DF</b>	<b>SS</b>	<b>MS</b>	<b>F</b>	<b>P</b>
<b>Cement</b>	2	112.24	56.12	4.19	0.0169
<b>Treatment</b>	3	6074.68	2024.89	151.03	0.00000
<b>Cement*Treatment</b>	6	986.50	164.42	12.26	0.00000
<b>Error</b>	164	2198.81	13.41		
<b>Total</b>	175				

Table III. Mean  $\mu$ TBS (SD) and number of beam specimens for each luting agent after different surface treatments

	<b>RelyX Unicem</b>	<b>n</b>	<b>Maxcem</b>	<b>n</b>	<b>Multilink Sprint</b>	<b>n</b>	<b>TOTAL</b>
<b>Control (no pre-treatment)</b>	5.7 (1.8) <sup>ef</sup>	8/32	8.0 (1.0) <sup>def</sup>	12/32	14.8 (1.3) <sup>cd</sup>	22/32	9.5 C
<b>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	22.4 (6.3) <sup>b</sup>	28/32	28.1 (4.9) <sup>a</sup>	32/32	22.7 (2.8) <sup>b</sup>	32/32	24.4 A
<b>Clearfil SE Bond</b>	11.1 (2.0) <sup>de</sup>	15/32	17.9 (3.1) <sup>c</sup>	25/32	14.5 (1.7) <sup>cd</sup>	21/32	14.5 B
<b>EDTA</b>	12.3 (2.4) <sup>de</sup>	17/32	1.5 (0.3) <sup>f</sup>	6/32	9.8 (1.4) <sup>def</sup>	12/32	7.8 C
<b>TOTAL</b>	12.9 B	68/128	13.9 AB	75/128	15.4 A	87/128	

Results of *post-hoc* multiple-comparison tests are indicated by superscripts. Groups labelled with same letter superscripts are not significantly different ( $P > .05$ ).

Beams that failed prematurely were not included in statistical analysis. *n* column indicates actual number of composite-enamel beams tested for each experimental group followed by total number of beams prepared (n=32).

Table IV. Distribution (as percentage) of failure modes: A- adhesive, M- mixed, C- cohesive

	RelyX Unicem			Maxcem			Multilink Sprint		
	A	M	C	A	M	C	A	M	C
<b>Control (no pretreatment)</b>	87	13	0	75	17	8	50	36	14
<b>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	32	43	25	25	41	34	28	38	34
<b>Clearfil SE Bond</b>	67	27	6	40	40	20	52	38	10
<b>EDTA</b>	59	29	12	90	10	0	67	25	8

## 5.2. DENTINA

Influence of different surface conditioning protocols on microtensile bond strength of self-adhesive resin cements to dentin. (*Influencia de distintas estrategias de grabado ácido en la fuerza de unión de sistemas de cementado autoadhesivo a la dentina*)  
Pisani-Proenca J, Erhardt MC, Amaral R, Valandro LF, Bottino MA, Del Castillo-Salmeron R. Enviado a Journal of Prosthetic Dentistry (pasado por primera revisión de los “referees”).

**Problemática.** De acuerdo con el fabricante la adhesión con cementos auto adhesivo puede lograrse sin la necesidad de cualquier etapa previa como grabado, imprimación o aplicación del adhesivo. No en tanto, el beneficio de ahorrar tiempo con eso simplificados sistemas de unión, podría darse a las expensas de un comprometimiento de la excelencia de la adhesión. Pocos estudios investigaran como afectan los tratamientos de superficie de la dentina a ala adhesión de los cementos autoadhesivos. Escasos datos están disponibles de la influencia de los previos tratamientos de la superficie de la dentina a la capacidad adhesiva de agentes autoadhesivos. **Propósito:** El propósito de este estudio fue evaluar como diferentes protocolos de condicionamiento de la dentina influyen la performance adhesiva de cementos autoadhesivos a la dentina. **Material y métodos.** 48 molares humanos con la superficie de la dentina pulida fueran divididos en 4 grupos (n=12 / por tratamiento): Grupo Controle) sin condicionamiento (según las instrucciones del fabricante); Grupo H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) grabado con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a 37% durante 15 segundos; Grupo SEBond) aplicación del primer auto grabador del adhesivo Clearfil SE Bond; y Grupo EDTA) grabado con 0.1M EDTA durante 60 segundos. Los especímenes de cada pre-tratamiento de superficie han sido cementados usando los cementos autoadhesivos RelyX Unicem, Maxcem o Multilink Sprint (n=4 / cemento). Los especímenes composite-cemento-dentina fueron almacenados en agua a 37°C durante 7 días, y seccionados en serie para producir especímenes en forma de barras con 1.0 mm<sup>2</sup> de área. Ensayos de microtension (μTBS) fueron realizados a una velocidad de 1.0 mm/min. Los valores (MPa) fueron analizados por testes 2-way ANOVA y teste de múltiple comparación de Tukey (α=.05). Los especímenes rotos fueron analizados en microscopio óptico (X40) y clasificados los fallos en adhesivos, mixtos, o cohesivos. Especímenes adicionales fueron preparados para evaluación en microscopio electrónico de barrido (SEM). **Resultados:** Valores de microtension de la unión cemento-dentina fueron afectados por todos cementos (P<.0001) y por el condicionamiento de la dentina (P<.0001). Para el cemento RelyX Unicem, el mayor valor μTBS fue obtenido después del grabado con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y la aplicación del adhesivo auto grabador. El grabado con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> antes de la aplicación del cemento Maxcem resulto en valores de fuerza de unión significativamente mayores que los demás grupos. El menor valore de μTBS fue obtenido cuando del uso del cemento Multilink Sprint según las normas del fabricante, mientras el grabado con ácido fosfórico dio los mayores valores seguidos por el adhesivo Clearfil SE y EDTA. RelyX Unicem obtuvo valores mayores de fuerza de unión que Maxcem y Multilink Sprint. Observaciones con SEM revelaron un potencial de mejora de los cementos autoadhesivos en formar una capa hibrida cuando aplicados según las instrucciones del fabricante. **Conclusiones.** Cuando de la evaluación de los cementos auto adhesivo, la mejor eficacia adhesiva es alcanzada por un selectivo grabado de la dentina con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> antes del cementado.

Influence of different surface conditioning protocols on microtensile bond strength of self-adhesive resin cements to dentin.

Jatyr Pisani-Proença, DDS, MSc<sup>a</sup>; Maria Carolina G. Erhardt, DDS, MSc, PhD<sup>b</sup>; Regina Amaral, DDS, MSc<sup>c</sup>; Luiz Felipe Valandro, DDS, MSc, PhD<sup>d</sup>; Marco Antonio Bottino, DDS, PhD<sup>e</sup> and Ramón Del Castillo-Salmerón, DDS, PhD<sup>f</sup>

School of Dentistry, University of Granada, Granada, Spain; School of Dentistry, Sao Paulo State University at Sao Jose dos Campos, Sao Paulo, Brazil; School of Dentistry, Federal University of Santa Maria, Rio Grande do Sul, Brazil.

<sup>a</sup> Research Fellow, Department of Stomatology, School of Dentistry, University of Granada, Granada, Spain.

<sup>b</sup> Research Fellow, Department of Stomatology, School of Dentistry, University of Granada, Granada, Spain.

<sup>c</sup> Research Fellow, Department of Dental Materials and Prosthodontics, Sao Paulo State University at Sao Jose dos Campos, Brazil.

<sup>d</sup> Associate Professor, Department of Restorative Dentistry, School of Dentistry, Federal University of Santa Maria, Santa Maria, Brazil.

<sup>e</sup> Professor, Department of Prosthodontics, School of Dentistry, University of Granada, Granada, Spain.

<sup>f</sup> Chair and Professor, Department of Dental Materials and Prosthodontics, Sao Paulo State University at Sao Jose dos Campos, Brazil.



Reprint request to:

Dr. Maria Carolina Guilherme Erhardt

University of Granada - School of Dentistry

Department of Stomatology

Calle Padre Claret 11, escalera 7, 5D

18013, Granada - Spain

Tel: +34-958171432

Fax: +34-958244085

E-mail: [carolinabee@hotmail.com](mailto:carolinabee@hotmail.com)

This manuscript should be classified as a RESEARCH STUDY, and was not supported by any grant and not presented already in any meeting.

## ABSTRACT

**Statement of the problem.** According to the manufacturers, bonding with self-adhesive resin cements can be achieved without any pretreatment steps such as etching, priming, or bonding. However, the benefit of saving time with these simplified luting systems may be realized at the expense of compromising the excellence of bonds. Limited data concerning how dentin surface pre-treatments influence the bonding capacity of self-adhesive agents are available.

**Purpose.** The purpose of this study was to assess whether different dentin conditioning protocols influence the bonding performance of self-adhesive resin cements to dentin.

**Material and methods.** Flat dentin surfaces from 48 human molars were divided into 4 groups (n=12 / treatment): control) no conditioning (as per manufacturer's instructions); H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) etching with 37% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> for 15 seconds; SEBond) bonding with self-etching primer adhesive (Clearfil SE Bond); and EDTA) etching with 0.1M EDTA for 60 seconds. The specimens from each dentinal pre-treatment were bonded using the self-adhesive cements RelyX Unicem, Maxcem or Multilink Sprint (N=4 / cement). The resin-cement-dentin specimens were stored in water at 37°C for 7 days, and serially sectioned to produce beam specimens of 1.0 mm<sup>2</sup> cross-sectional area. Microtensile bond strength ( $\mu$ TBS) testing was performed at 1.0 mm/min. Data (MPa) were analyzed by subsampling 2-way ANOVA and Tukey multiple comparisons test ( $\alpha=.05$ ). Fractured specimens were examined with a stereomicroscope ( $\times 40$ ) and classified as adhesive, mixed, or cohesive. Additional bonded interfaces were evaluated under scanning electron microscope (SEM).

**Results.** Cement-dentin  $\mu$ TBS were affected by both cement ( $P<.0001$ ) and dentin conditioning approach ( $P<.0001$ ). For RelyX Unicem, the highest  $\mu$ TBS were attained after H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> conditioning and self-etch bonding. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-etching prior to the application

of Maxcem resulted in bond strength values that were significantly higher than the other groups. The lowest  $\mu$ TBS were attained when luting Multilink Sprint following manufacturers' instructions, while  $H_3PO_4$ -etching gave the highest values followed by Clearfil SE bonding and EDTA. RelyX Unicem attained statistically higher bond strengths than Maxcem and Multilink Sprint. SEM observations disclosed an enhanced potential of the self-adhesive cements to form a hybrid layer when applied following manufacturer's instructions.

**Conclusions.** When the evaluated self-adhesive resin cements are used, the best bonding effectiveness is obtained by selectively etching dentin with  $H_3PO_4$  prior to luting.

### **Clinical implications**

Bond strength of self-adhesive resin cements evaluated is improved by pre-conditioning the dentin surface with  $H_3PO_4$ . Sufficient smear layer dissolution is necessary to enable chemical interaction and micro-mechanical inter-locking with the dentin surface. The presumed benefit of saving time with self-adhesive luting agents may only be realized at the expense of compromising bond strength.

### **INTRODUCTION**

Growing interest has developed toward the use of self-adhesive resin cements. Manufacturers claim to combine the use of an adhesive and a cement in one single application, eliminating the need of pre-treatment of both tooth and restoration.<sup>1</sup> Bonding is thought to be primarily achieved by acidic monomers that demineralize and infiltrate the tooth substrate, resulting in mechanical retention.<sup>2</sup> Secondary reactions have been suggested to provide chemical adhesion to hydroxyapatite, a feature currently

only proven for glass-ionomers.<sup>3</sup> The simplification in handling attained with these new agents is expected to make the luting procedure less technique- and operator-sensitive than when using three-step systems.<sup>2,4</sup>

Thus, the concept of self-adhesive luting is attractive, because in theory, it is assumed that these cements should adhesively bond to smear layer-covered dentin without any pre-treatment.<sup>1,2</sup> Nevertheless, a limited etching potential and the ability to only superficially interact with dentin were observed for some self-adhesive resin cements,<sup>5-7</sup> related to the high viscosity of the cement that would hinder deeper resin penetration.<sup>8</sup>

The diffusion of acidic resin monomers through the smear layer is relatively slow.<sup>9</sup> Smear layers reinforced by impregnated resin may be too weak to provide strong, durable bonds.<sup>10-13</sup> The mineralized components of smear layer are efficient buffers,<sup>9,14</sup> making the pH of the acidic monomers too high to demineralize the underlying dentin.<sup>15-17</sup> Undeniably, more stable bonds may be formed if polymers can penetrate through dental substrates less deeply, but more uniformly.<sup>18,19</sup>

The bonding mechanisms of different composites and adhesive monomers to tooth structures are the topic of several investigations.<sup>20-26</sup> Therefore, it would be worthwhile to investigate if alternative bonding strategies,<sup>27-30</sup> such as the use of different smear layer conditioning solutions (such as strong or milder acids, self-etching adhesives) may be helpful in achieving better infiltration of dentin by self-adhesive cements, and as a consequence, improve the bond strength.

The purpose of this study was to assess the impact of different conditioning agents, phosphoric acid, a mild self-etching adhesive system and EDTA, on the microtensile bond strength ( $\mu$ TBS) of 3 self-adhesive resin-based luting agents to dentin. The interaction of such bonding materials with dentin was also examined by

scanning electron microscopy (SEM). The null hypotheses to be tested were: (1) dentin surface pre-treatments do not improve bond strengths of self-adhesive resin cements, and (2) higher  $\mu$ TBS does not depend on the luting agent used.

## **MATERIAL AND METHODS**

Forty-eight caries-free extracted human molars were used in this study. Teeth were stored in distilled water containing 0.5% chloramine T (Haldies Chemicals Pvt. Ltd., Pune, India) at 4°C, and used within 1 month following extraction. The occlusal surface of the molars were ground flat with silicon carbide (SiC) metallographic papers (600-grit, Carborundum; Saint-Gobain Abrasivos Ltda, Guarulhos, SP, Brazil) under running water to obtain smear layer-covered dentin surfaces.

Prior to the cementing procedures, a wax block (Cera Reus, S.A., Reus, Spain),  $6 \times 5 \times 5$  mm, was fabricated and subsequently impressed with vinyl polysiloxane (VPS) impression material (Elite HD; Zhermach, Badia Polesine, Italy), resulting in a matrix of VPS. A light-polymerized hybrid composite resin (Tetric EvoCeram, lot no. F38346; Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein,) was incrementally inserted (2 mm), condensed into the templates and light polymerized for 40 seconds (Translux EC; Kulzer GmbH, Bereich Dental, Wehrheim, Germany) until each template was completely filled. Light intensity output was monitored with a radiometer (Demetron Curing Radiometer; Kerr Demetron, Danbury, Conn) throughout the bonding procedures to maintain at least  $600 \text{ mW/cm}^2$ . Polymerized composite resin blocks were polished with SiC papers up to 1200-grit under copious water and further cleaned ultrasonically (Vitasonic II; Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen, Germany) for 5 minutes.

The 48 flattened dentin surfaces and resin blocks were divided into 4 experimental groups (N=12 / treatment), according to the dentin pre-treatment to be

performed: (Control) the resin cements were applied directly to moist smear-layer covered dentin surfaces, without any dentin conditioning; ( $H_3PO_4$ ) prior to luting, dentin was treated with 37% phosphoric acid (Total Etch, lot no. JO8736; Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) for 15 seconds, water rinsed for 10 seconds and left moist; (SEBond) a 2-step self-etching primer adhesive (Clearfil SE Bond, lot no. 00604A; Kuraray Co, Osaka, Japan) was bonded to the dentin prior to the luting procedures according to the manufacturer's instructions (Table I); (EDTA) a 0.1 M EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid) solution (pH 7) was scrubbed onto dentin surfaces for 60 seconds; the surface was then rinsed with water spray for 10 seconds and left moist.

After dentin surface treatments, teeth were divided into 3 subgroups (N=4 / cement) according to the luting material. Three self-adhesive luting agents were used: (1) RelyX Unicem (lot no. 249122; 3M ESPE, St. Paul, Minn), (2) Maxcem (lot no. 443517; Kerr Corp, Orange, Calif), and (3) Multilink Sprint (Experimental lot; Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein). Materials were manipulated according to the manufacturer's instructions. Composition, pH values and application protocol of the tested materials are listed in Table I. The pre-polymerized composite resin blocks were directly pressed on the cement using strong finger pressure and stabilized under a 750-g static load applied for 10 minutes.<sup>22</sup> The excess cement was removed with a brush before light polymerizing with a halogen unit (Translux EC; Kulzer GmbH) for four 40-second periods at each side of the cemented composite resin blocks. Light intensity output was monitored with a radiometer (Demetron Curing Radiometer; Model 100 / Kerr Demetron, Danbury, CT, USA) throughout the bonding procedures to be at least 600 mW/cm<sup>2</sup>, and the light tip was positioned at 0.5 cm from the specimens during the polymerization process.

After storage in distilled water at 37°C for 7 days, the resin-cement-dentin specimens were longitudinally sectioned into serial slabs, and further sectioned into 1.0 ± 0.2 mm<sup>2</sup> beams. Beams from each experimental group were individually attached to a microtensile bond strength apparatus with a cyanoacrylate adhesive (Super Bonder Gel; Henkel Loctite, Sao Paulo, Brazil) and stressed to failure in tension using an universal testing machine (Model 5567, Instron Corp, Canton, Mass) with a 10 Kgf load cell operated at a crosshead speed of 1.0 mm/min. The cross-sectional area at the site of failure was measured to the nearest 0.01 mm<sup>2</sup> with a digital caliper (Starrett 727; Starrett, Itu, SP, Brazil). Fractured specimens were examined with a stereomicroscope (Olympus SZ-CTV; Olympus, Tokyo, Japan) at ×40 magnification to determine the mode of failure. Failure modes were classified as adhesive, mixed, or cohesive. In the event of spontaneous debonding during handling, specimens were excluded from the statistical analysis.

Two additional resin-cement-dentin specimens from each experimental group were prepared as described above and subsequent processed for morphological evaluation by scanning electron microscopy. Two mm thick slabs containing the coupled interfaces were sectioned and polished under wet condition with increasingly finer grits of SiC papers (#600, #1000, #1200, Carborundum; Saint-Gobain Abrasivos Ltda, Guarulhos, SP, Brazil).

After polishing, bonded interfaces were gently decalcified (37% phosphoric acid for 10 seconds) and deproteinized (2% NaOCl solution for 1 minute) to evaluate the morphology of the hybrid layer. Specimens were maintained in a desiccator for 48 hours, mounted in aluminum stubs, gold-sputtered (SCD050 Sputter Coater; Balzers, Liechtenstein), and observed under a scanning electron microscope (1430 VP; LEO

Electron Microscopy Ltd., Cambridge, UK) at an accelerating voltage of 20 kV in order to evaluate the morphology of the bonded interfaces.

The  $\mu$ TBS results were firstly submitted to the test of normality of Anderson-Darling to verify if ANOVA assumptions had been violated. Then, the  $\mu$ TBS data were analyzed using a subsampling 2-way ANOVA with 1 factor being the dentin surface pretreatment and the second factor being the type of cement. Statistical significance was defined in advance as  $\alpha = .05$ . Multiple comparisons were done using the post-hoc Tukey test.

## RESULTS

Statistical assumptions were evaluated before statistical analysis by test of normality of Anderson-Darling. The results indicated that the residuals were normally distributed ( $p\text{-value} = 0.694 > 0.05$ ) and, by plotting against predicted values, the uniformity was checked, then none of the ANOVA assumptions were violated.

The subsampling 2-way ANOVA (Table II) revealed influence of the factors surface pre-treatments ( $H_3PO_4 > \text{Clearfil SE Bond} > \text{EDTA} > \text{no-treatment}$ ,  $P < .0001$ ) and luting agents ( $\text{RelyX Unicem} = \text{Multilink Sprint} > \text{Maxcem}$ ,  $P < .0001$ ) on the dependent variable  $\mu$ TBS. The interactions between both parameters were also significant ( $P < .0001$ ). Mean  $\mu$ TBS values and the number of beams tested in each experimental group are summarized in Table III.

The post-hoc Tukey test (Table III) showed that  $H_3PO_4$ -etching achieved the highest bond strength values irrespective the luting agent. Self-etch bonding (with Clearfil SE Bond) and EDTA etching exhibited intermediate bond strengths, while treatment recommended by the manufacturer (no-treatment) recorded the lowest  $\mu$ TBS. Comparing the no-treatment groups only (following manufacturers' instructions),



RelyX Unicem presented statistically higher bond strengths than Maxcem and Multilink Sprint ( $P < .00001$ ).

Generally, failure analysis (Table IV) corroborated the  $\mu$ TBS results, as control (no-pretreatment) specimens failed adhesively. The highest percentages of spontaneous debonding were also observed in these experimental groups. Mixed and cohesive failures were observed in  $H_3PO_4$ -etched groups, which were related to higher bond strengths.

SEM observations disclosed an enhanced potential of the self-adhesive cements to form a hybrid layer when applied following manufacturer's instructions (Figs. 1, A, 2, A, and 3, A).  $H_3PO_4$ -conditioned dentin interfaces (Figs. 1, B, 2, B, and 3, B) showed well-defined hybrid layers and visible resin tags. Resin tag formation could also be observed in Clearfil SE Bond interfaces (Figs. 1, C, 2, C, and 3, C), with detaching areas between the adhesive and both Maxcem (Fig. 2, C) and Multilink Sprint (Fig. 3, C) cement phases. These patterns were not found for EDTA pre-conditioned dentin interfaces (Figs. 1, D, 2, D, and 3, D). Even though resin tag formation could be observed, the cement layer appeared completely detached from the conditioned dentin surface.

## **DISCUSSION**

When bonding with self-adhesive resin cements, the manufacturer's claim that no dentin pretreatment is necessary seems to be contradicted by the results of higher bond strengths that were achieved subsequent to the use of  $H_3PO_4$ -etching. Hence, the first null hypothesis that dentin surface pre-treatments do not improve bond strengths of self-adhesive resin cements must be rejected.

In general, polymer bonding is dependent on the surface energy and wettability of the adherent by the adhesive.  $H_3PO_4$  etching produces a wettable surface due to the removal of the smear layer and an increase in surface roughness that increases wettability.<sup>13, 14</sup> Therefore, dentin pre-treatment with a strong conditioning agent such as phosphoric acid had a beneficial effect on bonding of self-adhesive cements, facilitating the infiltration of the acidic resin monomers into the demineralized dentin substrate. The authors speculate that the increased water content of dentin after phosphoric acid etching<sup>10</sup> helped to better ionize the acidic monomers in these luting agents, permitting an improved surface conditioning and polymer entanglement.<sup>15, 23, 28</sup> SEM interfacial observations of control (Figs. 1, A, 2, A, and 3, A) and  $H_3PO_4$ -treated (Figs. 1, B, 2, B, and 3, B) specimens confirm the bond strength results obtained in the present study. As a consequence, concerns remain regarding the ability of these high viscosity materials to etch through clinically relevant smear layers into the underlying dentin.<sup>5</sup> Even though etching tends to increase the wettability of dentin, if the luting agent is too viscous, the cement will not spread over the surface properly.

Previous studies reported significantly lower bond strengths for self-adhesive resin cements luted to that  $H_3PO_4$ -etched dentin.<sup>2, 7</sup> Difficulties of standardizing the methodologies such as smear layer thickness and applied load for cement setting,  $\mu$ TBS specimen preparation, make it impossible to directly compare results presented by these different authors. De Munck et al<sup>2</sup> observed a low demineralization effect for RelyX Unicem, even after applying it to fractured dentin surfaces (devoid of smear layer), which are in agreement with the findings of the present study.

The bond strength of resin cements is still lower than that of adhesive systems for direct composites.<sup>20</sup> In light of these findings, the 2-step self-etching adhesive Clearfil SE Bond was elected as dentin pretreatment because of its improved bond

strength performance<sup>19</sup> and low technique sensitivity.<sup>13</sup> In the present study, however, this adhesive did not promote a significant  $\mu$ TBS increase when compared to the manufacturer's mode of application (*i.e.*, no treatment). It must be stressed that SEM examinations of Clearfil SE Bond-treated interfaces revealed that dentin tubules were sealed by resin tags, but only showed an intimate entanglement with RelyX Unicem (Fig. 1, C). However, interfaces luted with Maxcem (Fig. 2, C) and Multilink Sprint (Fig. 3, C) remained sealed by the adhesive, but presented voids at the adhesive-cement interface, thus corroborating the low bond strength values attained. Even when ternary redox catalysts are present in the adhesives and/or resin cements,<sup>11</sup> increases in adhesive permeability may result in adhesive-cement incompatibility, and is likely to be the major reason for this premature decoupling. To overcome this problem, a 'resin coating' technique could be recommended.<sup>29</sup>

EDTA promotes a milder demineralization of dentin, but for the self-adhesive resin cements, it was not sufficiently able to create spaces for polymer infiltration and micromechanical retention (Figs. 1, D, 2, D, and 3, D). Furthermore, EDTA is a molecule containing 4 carboxylic acid groups that has the ability to chelate calcium.<sup>24</sup> In medicine, EDTA is used in chelation therapy for acute hypercalcemia.<sup>31</sup> Therefore, Ca<sup>+</sup> ion depletion onto dentin surface may be expected due to EDTA's scavenging property. As relatively less Ca<sup>+</sup> ions are available on the tooth surface after EDTA application, the potential chemical bonding that is expected with self-adhesive luting agents decrease and impair the final bond strength. Even though some have advocated the use of EDTA to substitute for H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> adhesive systems,<sup>24, 30</sup> care must be taken in evaluation of self-adhesive cement adhesive joints. Bond strength results (Table III), fracture pattern (Table IV) and interfacial morphologic evaluations suggest that a stronger conditioning protocol is necessary to promote both cement infiltration and

chemical bonding to tooth substrates. It is likely that EDTA did not penetrate the smear layer in 60 sec of treatment.

The results support rejection of the second null hypothesis that higher  $\mu$ TBS does not depend on the luting agent used, as higher  $\mu$ TBS values were material-dependent. RelyX Unicem was the least influenced by the different dentin pre-treatments. The formulations and properties of self-adhesive resin cements are similar to composite resins.<sup>21</sup> All tested cements contained a phosphoric acid ester monomer (Table I). However, variations in chemical and mechanical properties of the bonded cement, such as formulation, tensile strength, flexural strength and Young's modulus<sup>5,32</sup> are important for mechanical characteristics such as microtensile bond strength. RelyX Unicem contains glass particles in the ingredients, which indicates that some characteristics of glass-ionomer cement could be expected.<sup>6</sup> Gerth et al<sup>5</sup> observed an increased chemical interaction with Ca<sup>+</sup> from Hap and improved polymerization for RelyX Unicem in comparison to other self-adhesive resin cement. This feature could help to explain the bonding properties of RelyX Unicem compared to the tested self-adhesive luting agents in the present study. Nevertheless, it must be stressed that no detectable hybrid layer was observed when RelyX Unicem was luted to untreated dentin. This cement presented a superficial, but continuous interaction with the underlying dentin (Fig. 1, A), differently from MaxCem (Fig. 2, A) and Multilink (Fig. 3, A) interfaces, that were completely debonded from the superficial dentin.

The evaluated resin cements displayed distinct properties and cannot be considered a homogeneous group. Chemical compositions may differentiate their bonding behavior and significantly affecting bond strength. Differences in the percentage of fillers and the particle size, as well as the pH (Table I) of the resin cements could influence their final bonding performance and correlates with cohesive

failure results of the bonded material.<sup>27</sup> Even so, regardless the composition, self-adhesive resin cements only interact with dentin superficially without any appearance of a hybrid layer or resin tags, demonstrating a poor interaction with the underlying dentin.<sup>2, 25, 26</sup> SEM observations of untreated dentin surfaces (Figs. 1, A, 2, A, and 3, A) confirm that the bonding mechanism of these simplified cements to dentin needs further improvements (such as improved infiltration and chemical binding to dentin), as no distinct demineralization and true hybridization could be observed, when compared to H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>- (Figs. 1, B, 2, B, and 3, B) and self-etch (Figs. 1, D, 2, D, and 3, D) treated groups. The presence of resin tags in dentinal tubules means that the tubule orifices were patent enough for resin to flow into the tubule and to hybridize with surrounding collagen fibrils, allowing a better sealing. This more intense interaction seems to be relevant to clinical aspects. However, it is unclear whether the mechanical properties of composites are the result of a chemical interaction with the teeth components and/or of micro-mechanical inter-locking type.<sup>5</sup>

Although self-adhesive cements are thought to etch and prime the dentin surface simultaneously, the bond strength results attained in the present study confirms that previous H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> etching positively influences self-adhesive cements bond strength, based on a twofold mechanism: (1) increased micro-mechanical inter-locking that helps the infiltration of the resin monomers through the demineralized interfibrillar spaces, and (2) the promotion of a dentinal water outflow that enhances the cement acid-base reaction and as a consequence its chemical interaction with the dentin surface.

Simplification may ease handling for the clinician, but may not improve bonding effectiveness of self-adhesive resin cements. It remains to be determined whether dentin treatment with strong acids prior to luting with these simplified cements leads to long-

term higher bond strengths, as well as the creation of hybrid layers of improved quality to dentin substrates.

The extent of the resin-dentin bond degradation was material dependent, mainly relying on the chemical bonding potential of the functional monomers of the adhesive resins. Nevertheless, other factors such as pH changes, occlusal loading and enzymatic challenges may also contribute to the physico-chemical degradation of resin-dentin bonds. Thus, attained results highlight the need for investigations on the long-lasting performance of simplified adhesives with more stable characteristics after polymerization and able to promote a durable bond to a complex substrate like caries-affected dentin.

## **CONCLUSIONS**

Within the limitations of this study, it may be concluded that dentin pre-treatment with phosphoric acid has a positive influence when luting with self-adhesive resin-based cements, therefore, omitting dentin pre-treatment procedures, as recommended by manufacturers, may not be the most appropriate technique for dentin luting.

## **ACKNOWLEDGEMENTS**

The authors thank Prof. Ivan Balducci (Sao Jose dos Campos Dental School, Sao Paulo State University UNESP, Brazil) for the support in the statistic analysis.

## REFERENCES

1. Radovic I, Monticelli F, Goracci C, Vulicevic R, Ferrari M. Self-adhesive resin cements: A literature review. *J Adhes Dent* 2008;10:251-8.
2. De Munck J, Vargas M, Van Landuyt K, Hikita K, Lambrechts P, Van Meerbeek B. Bonding of an auto-adhesive luting material to enamel and dentin. *Dent Mater* 2004;20:963-71.
3. Gladys S, Van Meerbeek B, Braem M, Lambrechts P, Vanherle G. Comparative physico-mechanical characterization of new hybrid restorative materials with conventional glass-ionomer and resin composite restorative materials. *J Dent Res* 1997;76:883-94.
4. Abo-Hamar SE, Hiller KA, Jung H, Federlin M, Friedl KH, Schmalz G. Bond strength of a new universal self-adhesive resin luting cement to dentin and enamel. *Clin Oral Investig* 2005;9:161-7.
5. Gerth HU, Dammaschke T, Züchner H, Schäfer E. Chemical analysis and bonding reaction of RelyX Unicem and Bifix composites - a comparative study. *Dent Mater* 2006;22:934-41.
6. Han L, Okamoto A, Fukushima M, Okiji T. Evaluation of physical properties and surface degradation of self-adhesive resin cements. *Dent Mater J* 2007;26:906-14.
7. Hikita K, Van Meerbeek B, De Munck J, Ikeda T, Van Landuyt K, Maida T, et al. Bonding effectiveness of adhesive luting agents to enamel and dentin. *Dent Mater* 2007;23:71-80.
8. Yang B, Ludwig K, Adelung R, Kern M. Micro-tensile bond strength of three luting resins to human regional dentin. *Dent Mater* 2006;22:45-56.
9. Marshall GW Jr, Marshall SJ, Kinney JH, Balooch M. The dentin substrate: structure and properties related to bonding. *J Dent* 1997;25:441-58.

10. Banomyong D, Palamara JE, Burrow MF, Messer HH. Effect of dentin conditioning on dentin permeability and micro-shear bond strength. *Eur J Oral Sci* 2007;115:502-9.
11. Carvalho RM, Pegoraro TA, Tay FR, Pegoraro LF, Silva NR, Pashley DH. Adhesive permeability affects coupling of resin cements that utilize self-etching primers to dentine. *J Dent* 2004;32:55-65.
12. Carvalho RM, Chersoni S, Frankenberger R, Pashley DH, Prati C, Tay FR. A challenge to the conventional wisdom that simultaneous etching and resin infiltration always occurs in self-etch adhesives. *Biomaterials* 2005;26:1035-42.
13. Van Meerbeek B, De Munck J, Yoshida Y, Inoue S, Vargas M, Vijay P, et al. Buonocore memorial lecture. Adhesion to enamel and dentin: current status and future challenges. *Oper Dent* 2003;28:215–35.
14. Toledano M, Osorio R, Perdigao J, Rosales JI, Thompson JY, Cabrerizo-Vilchez MA. Effect of acid etching and collagen removal on dentin wettability and roughness. *J Biomed Mater Res* 1999;47:198-203.
15. Erhardt MC, Cavalcante LM, Pimenta LA. Influence of phosphoric acid pretreatment on self-etching bond strengths. *J Esthet Restor Dent* 2004;16:33-40.
16. Pashley DH, Carvalho RM. Dentine permeability and dentine adhesion. *J Dent* 1997;25:355-72.
17. Tay FR, Pashley DH. Aggressiveness of contemporary self-etching adhesives. I: Depth of penetration beyond smear layers. *Dent Mater* 2001;17:296-308.
18. Nakabayashi N, Saimi Y. Bonding to intact dentin. *J Dent Res* 1996;75:1706-15.
19. Proença JP, Polido M, Osorio E, Erhardt MC, Aguilera FS, García-Godoy F, et al. Dentin regional bond strength of self-etch and total-etch adhesive systems. *Dent Mater* 2007;23:1542-8.



20. Jayasooriya PR, Pereira PN, Nikaido T, Tagami J. Efficacy of a resin coating on bond strengths of resin cement to dentin. *J Esthet Restor Dent* 2003;15:105-13.
21. Kamada K, Taira Y, Yoshida K, Atsuta M. Effect of four silane coupling agents on bonding of two resin-modified glass ionomer cement to a machinable ceramic. *Dent Mater J* 2007;26:240-4.
22. Kern M, Thompson VP. Bonding to glass infiltrated alumina ceramic: adhesive methods and their durability. *J Prosthet Dent* 1995;73:240-9.
23. Mazzitelli C, Monticelli F, Osorio R, Casucci A, Toledano M, Ferrari M. Effect of simulated pulpal pressure on self-adhesive cements bonding to dentin. *Dent Mater* 2008;24:1156-63.
24. Osorio R, Erhardt MC, Pimenta LA, Osorio E, Toledano M. EDTA treatment of dentin improves resin-dentin bonds durability. *J Dent Res* 2005;84:736-40.
25. Al-Assaf K, Chakmakchi M, Palaghias G, Karanika-Kouma A, Eliades G. Interfacial characteristics of adhesive luting resins and composites with dentine. *Dent Mater* 2007;23:829-39.
26. Goracci C, Cury AH, Cantoro A, Papcchini F, Tay FR, Ferrari M. Microtensile bond strength and interfacial properties of self-etching and self-adhesive resin cements used to lute composite onlays under different seating forces. *J Adhes Dent* 2006;8:327-35
27. Gogos C, Stavrianos C, Kolokouris I, Economides N, Papadoyannis I. Shear bond strength of two resin cements to human root dentin using three dentin bonding agents. *Oper Dent* 2007;32:31-6.
28. Moszner N, Salz U, Zimmerman J. Chemical aspects of self-etching enamel-dentin adhesives: a systematic review. *Dent Mater* 2005;2:895-910.

29. Sultana S, Nikaido T, Matin K, Ogata M, Foxton RM, Tagami J. Effect of resin coating on dentin bonding of resin cement in Class II cavities. *Dent Mater J* 2007;26:506-13.
30. Torii Y, Hikasa R, Iwate S, Oyama F, Itou K, Yoshiyama M. Effect of EDTA conditioning on bond strength to bovine dentin promoted by four current adhesives. *Am J Dent* 2003;16:395-400.
31. Kwon YS, Song YS, Kim JC. New treatment for treatment keratopathy: superficial lamellar keratectomy, EDTA chelation and amniotic membrane transplantation. *J Korean Med Sci* 2004;19:611-5.
32. Hasegawa T, Itoh K, Koike T, Yukitani W, Hisamitsu H, Wakumoto S, et al. Effect of mechanical properties of resin composites on the efficacy of the dentin bonding system. *Oper Dent* 1999;24:323-30.

Table I. Manufacturers and composition of materials used in study

Material (pH)	Manufacturer	Composition	Application
RelyX Unicem (pH 2.0)	3M ESPE, St. Paul, Minn	Powder: glass powder, silica, calcium hydroxide, pigment, substituted pyrimidine, peroxy compound, initiator. Liquid: methacrylated phosphoric ester, dimethacrylate, acetate, stabilizer, initiator.	Mix capsule for 15 s; apply on surface; lute resin block using pressure; light polymerized for 40 s from each side.
Maxcem (pH 2.3)	Kerr Corp, Orange, Calif	Uncured methacrylate ester monomers, mineral fillers, activators, stabilizers and colorants.	Mix base and catalyst through the automix dual-barrel syringe; apply on surface; lute resin block using pressure; light polymerize for 40 s from each side.
Multilink Sprint (pH 2.8)	Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein	Base and Catalyst: pastes of dimethacrylates (24-26%), inorganic fillers, ytterbiumtrifluoride, initiators, stabilizers and pigments (5% methacrylated phosphoric acid ester)	Auto-mix cement; apply on surface; lute resin block using pressure; light polymerized for 40 s from each side.
Clearfil SE Bond	Kuraray Co, Osaka, Japan	Primer: 10-MDP; HEMA; hydrophilic dimethacrylate; di-camphorquinone; N,N-diethanol-p-toluidine, water. Adhesive: 10-MDP; Bis-GMA; HEMA; hydrophobic dimethacrylate; di-camphorquinone; N,N-diethanol-p-toluidine; silanated colloidal silica.	Apply Primer for 20 s; mild air stream. Apply Adhesive. Gentle air stream. Light polymerize for 10 s.

Abbreviations: 10-MDP= 10-methacryloxydecyl dihydrogen phosphate; HEMA= 2-hydroxyethyl methacrylate; Bis-GMA= bis-phenol A diglycidylmethacrylate.

Table II. Subsampling two-way analysis of variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Stick	7	18.37	2.62		
Tooth	3	29.66	9.89		
Stick*tooth	21	229.26	10.92		
Cement	2	287.04	143.52	14.13	0.00001
Treatment	3	4282.71	1427.57	140.55	0.00001
Cement*Treatment	6	1834.46	305.74	30.10	0.00001
Error	192	1950.15	10.16		
Total	234				

Table III. Mean  $\mu$ TBS (SD) and number of beam specimens for each luting agent after different surface treatments

	RelyX Unicem	n	Maxcem	n	Multilink Sprint	n	TOTAL
Control (no pre-treatment)	13.7 (4.6) <sup>de</sup>	20/32	8.4 (2.2) <sup>f</sup>	20/32	6.5 (1.1) <sup>f</sup>	15/32	9.8 C
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	17.4 (3.4) <sup>c</sup>	20/32	24.3 (3.9) <sup>a</sup>	32/32	21.3 (4.1) <sup>b</sup>	32/32	21.5 A
Clearfil SE Bond	16.9 (3.2) <sup>cd</sup>	20/32	10.6 (1.6) <sup>ef</sup>	16/32	15.0 (1.6) <sup>cde</sup>	16/32	14.3 AB
EDTA	13.4 (2.7) <sup>de</sup>	15/32	6.8 (0.9) <sup>f</sup>	14/32	14.8 (1.8) <sup>cde</sup>	15/32	11.8 B
TOTAL	15.4 A	75/128	14.8 B	82/128	15.9 AB	78/128	

Results of *post-hoc* multiple-comparison tests are indicated by superscripts. Groups labelled with same letter superscripts are not significantly different ( $P > .05$ ).

Beams that failed prematurely were not included in statistical analysis. *n* column indicates actual number of composite-dentin beams tested for each experimental group followed by total number of beams prepared (n=32).

Table IV. Distribution (as percentage) of failure modes: A- adhesive, M- mixed, C- cohesive

	RelyX Unicem			Maxcem			Multilink Sprint		
	A	M	C	A	M	C	A	M	C
Control (no pretreatment)	54	37	9	67	32	1	70	30	0
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	33	51	16	22	60	18	26	58	16
Clearfil SE Bond	36	49	15	62	35	3	46	39	15
EDTA	59	36	5	71	29	0	53	36	11

## LEGENDS

Fig. 1. SEM micrographs of cement-dentin interfaces luted with RelyX Unicem on no-conditioned, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Clearfil SE Bond and EDTA dentin surfaces (RC= resin cement; D= dentin; T= resin tag). A, Superficial interaction of the cement with dentin is observed, as cement irregularities along the interface can be detected (×3000 magnification). B, Luting agent could infiltrate the H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-etched dentinal tubules to create resin tags (×5000 magnification). C, Application of 2-step self-etch adhesive Clearfil SE Bond resulted in good adaptation of the cement to dentin (×3000 magnification). D, Despite formation of resin tags, no signs of hybrid layer formation and cement micro-mechanical inter-locking could be detected (×5000 magnification).

Fig. 2. Representative SEM micrographs of cement-dentin interfaces luted with Maxcem on no-conditioned, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Clearfil SE Bond and EDTA dentin surfaces (CO= composite overlay; RC= resin cement; D= dentin; T= resin tag). A, No distinct hybridization of dentin was shown when cement was applied per manufacturers (×5000 magnification). B, When dentin was etched with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, longer resin tags were observed and cement phase appeared homogeneous (×4000 magnification). C, Thin hybridized layer with few resin tags was visible after Clearfil SE Bond application. Adhesive layer was somewhat detached from cement layer (×5000 magnification). D, Despite formation of resin tags, luting agent layer was completely disconnected from EDTA-etched dentin surface (×5000 magnification).

Fig. 3. Representative SEM images of cement-dentin interfaces luted with Multilink Sprint on no-conditioned, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Clearfil SE Bond and EDTA dentin surfaces (CO= composite overlay; RC= resin cement; D= dentin; T= resin tag). A, No signs of hybrid layer formation were detected and the cement phase exhibited porosities along the interface (×3000 magnification). B, The H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-etched interface shows an intimate

contact of the cement with the underlying dentin ( $\times 5000$  magnification). C, Self-etch bonded interfaces showed clear signs of detachment between the adhesive resin and the luting agent ( $\times 7000$  magnification). D, Poor penetration of the cement into EDTA-etched dentin leads to the formation of short resin tags unable to withstand the stresses induced by SEM-specimen preparation, causing adhesive failures at the tooth-adhesive interface ( $\times 3000$  magnification).



FIGURES

Figure 1.

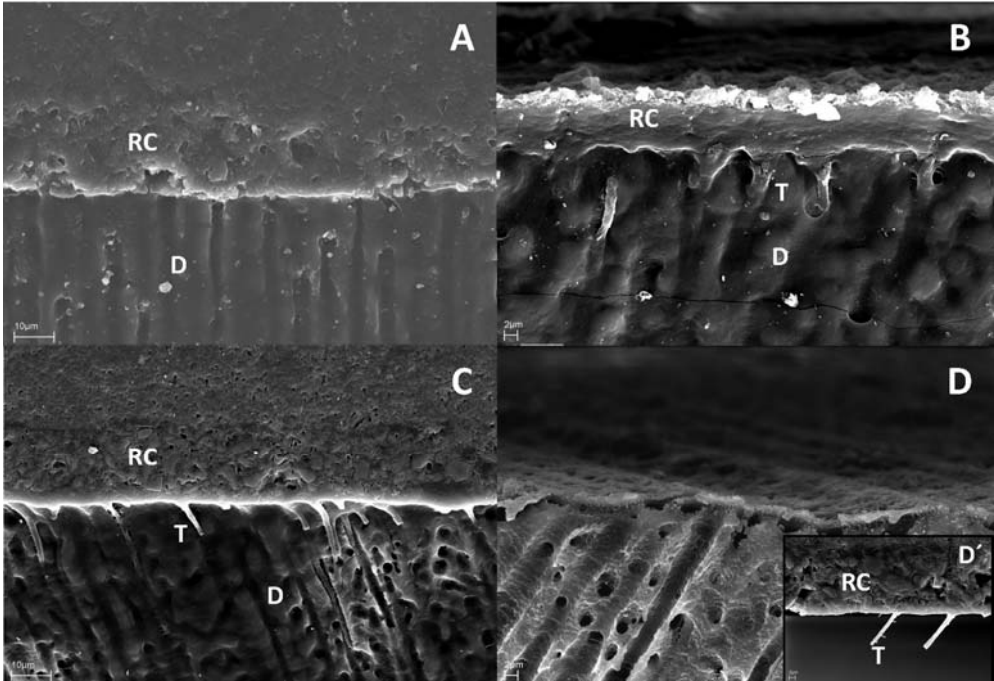


Figure 2.

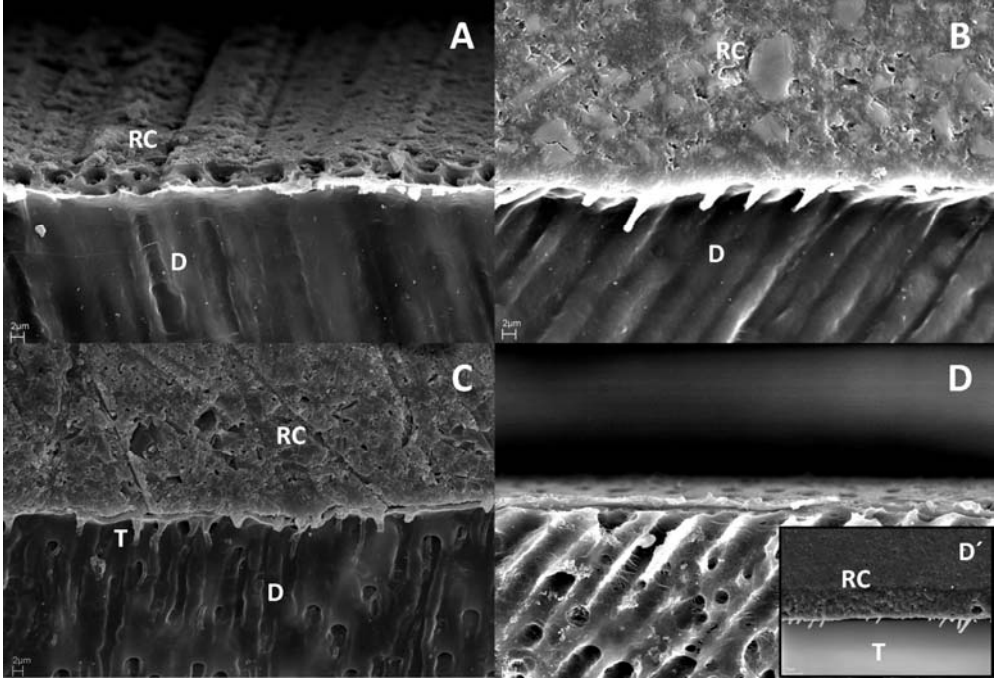
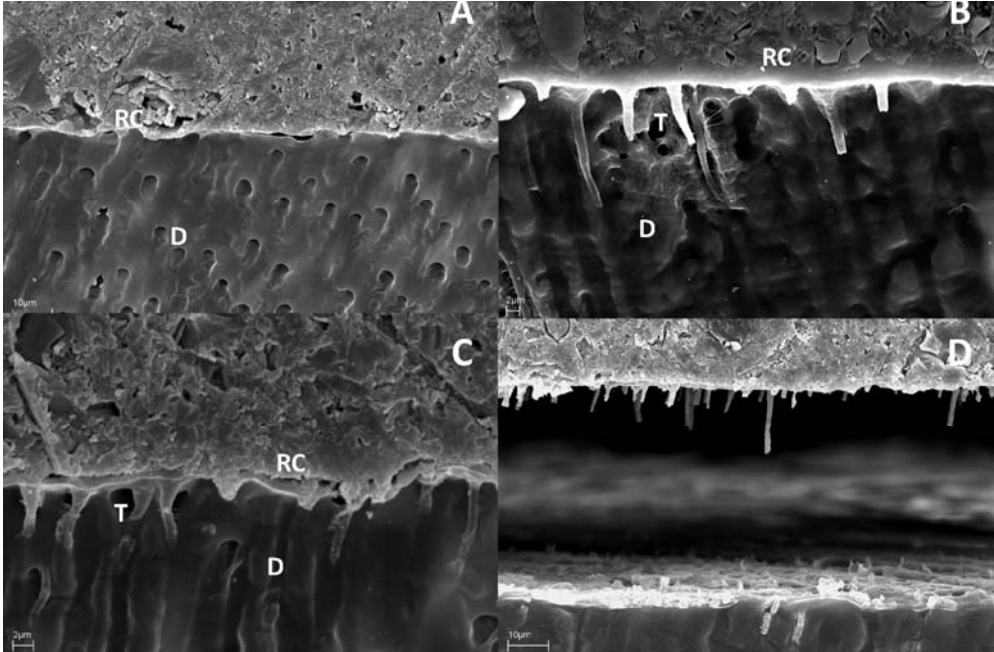


Figure 3.




## Manuscript 18258

De:  **JPD JPD** (JPD@mail.mcg.edu)

Enviada: quarta-feira, 22 de julho de 2009 19:43:44

Para: carolinabee@hotmail.com

 4 anexos | [Baixar todos os anexos](#) (407,5 KB)

[Using Tra...doc](#) (20,0 KB), [Author Gu...doc](#) (114,5 KB), [18258-rev...doc](#) (84,5 KB),  
[18258-ori...doc](#) (188,5 KB)

Dear Dr. Erhardt:

Attached please find correspondence from the Editor regarding manuscript #18258, a copy of the manuscript itself, and a copy of our 2009 Guidelines for Preparing Manuscripts.

Edits were made in your manuscript with Microsoft Word's Track Changes tool. For information on how to accept or reject these edits, please see the attached instruction file.

\*\* Please note: If you are revising figures, you must provide the revised versions on a CD, in accordance with our Guidelines. Please be aware that we will be unable to evaluate your revised manuscript until the CD with the revised figures has been received and evaluated. Therefore, you may wish to send your CD via express mail.

\*Please confirm the receipt of this e-mail.\*

Regards,  
Catherine Prysiazny  
Editorial Manager

Journal of Prosthetic Dentistry  
MCG School of Dentistry  
1120 15th. St. AD2943  
Augusta, GA 30912-1255  
Phone: (706) 721-4558  
Fax: (706) 721-4571  
Email: jpd@mcg.edu

### 5.3. CERÁMICA

Influence of ceramic surface conditioning and resin cements on microtensile bond strength to a glass ceramic. (*Efecto de tratamientos de superficie y cementos de resina en la fuerza de unión de una cerámica vítrea*) Pisani-Proenca J, Erhardt MC, Valandro LF, Gutierrez-Aceves G, Bolanos-Carmona MV, Del Castillo-Salmeron R, Bottino MA. J Prosthet Dent 2006 Dec; 96(6):412-417.

**Problemática.** Hasta la presente fecha no está claro como los tratamientos de superficie de cerámicas vítreas pueden influenciar en la capacidad de unión de distintos agentes de cementado. **Objetivos.** El objetivo de este estudio fue evaluar la fuerza de unión (a través de test de microtensión) de tres cementos a base de resina a una cerámica de disilicato de litio sometida a dos tratamientos de grabado de superficie. **Materiales y métodos.** Dieciocho bloques cerámicos (IPS Empress 2) de  $5 \times 6 \times 8$  mm fueron investidos de acuerdo con las normas del fabricante y duplicados en composite (Tetric Ceram). Los bloques cerámicos fueron pulidos y divididos en dos grupos ( $n=9$ /tratamiento), sin grabado (sin-grabar / control), o grabado con ácido hidrofluorhídrico al 5% por 20 segundos y silanización por 1 minuto (HF + SIL). Los bloques cerámicos fueron cementados a los bloques de composite con un cemento autoadhesivo de resina (RelyX Unicem) o con uno de los sistemas de cementado de resina (Multilink o Panavia F), de acuerdo con las instrucciones del fabricante. Los bloques de composite+cerámica fueron almacenados en humedad a  $37^\circ\text{C}$  por 7 días, y seccionados seriadamente para producir 25 barritas por cada grupo experimental ( $n=25$ ) con interfaz adhesiva de  $1.0 \text{ mm}^2$ . Los especímenes fueron termociclados (5000 ciclos,  $5^\circ\text{C}$ - $55^\circ\text{C}$ ) y tensionados a  $1 \text{ mm/min}$ . Los datos de microtensión ( $\mu\text{TBS}$ ) obtenidos (MPa) fueron analizados por los tests 2-way ANOVA y de múltiple comparación de Tukey ( $\alpha=.05$ ). Los especímenes fracturados fueron examinados en microscopio óptico en aumento de  $\times 40$  y clasificados con patrón de fractura adhesiva, mixta o cohesiva. **Resultados.** El factor tratamiento de superficie fue significativo (HF+SIL > sin-grabar) ( $P<.0001$ ). Considerando los grupos no grabados, la  $\mu\text{TBS}$  para el cemento RelyX Unicem fue significativamente más grande ( $9.6 \pm 1.9$ ) que los valores obtenidos para los cementos Multilink ( $6.2 \pm 1.2$ ) y Panavia F ( $7.4 \pm 1.9$ ). El grabado previo asociado a la silanización posibilitaran valores de  $\mu\text{TBS}$  estadísticamente más altos para RelyX Unicem ( $18.8 \pm 3.5$ ) y Multilink ( $17.4 \pm 3.0$ ), si comparados al Panavia F ( $15.7 \pm 3.8$ ). La pérdida adhesiva espontánea tras el termociclado fue detectada cuando los agentes de cementación fueron aplicados a las superficies de cerámica no-grabadas. **Conclusión.** El grabado ácido asociado a la silanización demostró ser cruciales para la adhesión en cerámicas de disilicato de litio, independientemente del tipo de cemento de resina utilizado.

Influence of ceramic surface conditioning and resin cements on microtensile bond strengths to a glass ceramic

Jatyr P. Proença, DDS<sup>a</sup>; Maria Carolina G. Erhardt, DDS, MSc, PhD<sup>a</sup>; Luiz Felipe Valandro, DDS, MSc, PhD<sup>b</sup>; Guillermo Gutiérrez-Aceves, DDS<sup>c</sup>; Maria Victoria Bolaños-Carmona, DDS, PhD<sup>d</sup>; Ramón Del Castillo-Salmerón, DDS, PhD<sup>d</sup> and Marco Antonio Bottino, DDS, PhD<sup>e</sup>

School of Dentistry, University of Granada, Granada, Spain; School of Dentistry, Federal University of Santa Maria, Rio Grande do Sul, Brazil; School of Dentistry, National Autonomous University of Mexico, Mexico City, Mexico; School of Dentistry, Sao Paulo State University at Sao Jose dos Campos, Sao Paulo, Brazil

<sup>a</sup> Fellow Research, Department of Dental Materials, School of Dentistry, University of Granada, Granada, Spain.

<sup>b</sup> Associate Professor, Department of Restorative Dentistry, School of Dentistry, Federal University of Santa Maria, Santa Maria, Brazil.

<sup>c</sup> Associate Professor, Department of Dental Materials, School of Dentistry, National Autonomous University of Mexico, Mexico City, Mexico.

<sup>d</sup> Professor, Department of Prosthodontics, School of Dentistry, University of Granada, Granada, Spain.

<sup>e</sup> Chair and Professor, Department of Dental Materials and Prosthodontics, Sao Paulo State University at Sao Jose dos Campos, Brazil.

Reprint request to:

Dr. Luiz Felipe Valandro

Federal University of Santa Maria - School of Dentistry

Department of Restorative Dentistry - Division of Prosthodontics

Rua Marechal Floriano, 1184

97015-372, Santa Maria/RS - Brazil

Tel: +55-55-3220-9271

E-mail: [lfvalandro@hotmail.com](mailto:lfvalandro@hotmail.com)

This manuscript should be classified as a RESEARCH REPORT, and was not supported by any grant and not presented already in any meeting.

Acknowledgements: The authors would like to thank Mrs. Gertrudis Gómez Villaescusa (University of Granada) for the laboratorial support.

Influence of ceramic surface conditioning and resin cements on microtensile bond strengths to a glass ceramic

## ABSTRACT

**Statement of problem.** It is not clear how different glass ceramic surface pretreatments may influence the bonding capacity of various luting agents to these surfaces.

**Purpose.** The purpose of this study was to evaluate the microtensile bond strength ( $\mu$ TBS) of 3 resin cements to a lithia disilicate-based ceramic submitted to 2 surface conditionings.

**Material and methods.** Eighteen  $5 \times 6 \times 8$  mm ceramic (IPS Empress 2) blocks were fabricated according to manufacturer's instructions and duplicated in composite resin (Tetric Ceram). Ceramic blocks were polished and divided into 2 groups (n=9/treatment), no conditioning (no-condit / control), or 5% hydrofluoric acid etching for 20 seconds and silanization for 1 minute (HF + SIL). Ceramic blocks were cemented to the composite resin blocks with one self-adhesive universal resin cement (RelyX Unicem) or 1 of 2 resin-based luting agents (Multilink or Panavia F), according to the manufacturer's instructions. The composite resin-ceramic blocks were stored in humidity at 37 °C for 7 days, and serially sectioned to produce 25 beam specimens per group (n=25) of 1.0 mm<sup>2</sup> cross-sectional area. Specimens were thermal cycled (5000 cycles, 5°C-55°C) and tested in tension at 1 mm/min.  $\mu$ TBS data (MPa) were analyzed by 2-way ANOVA and Tukey's multiple comparisons tests ( $\alpha=.05$ ). Fractured specimens were examined with a stereomicroscope at  $\times 40$  and classified as adhesive, mixed or cohesive.

**Results.** The surface conditioning factor was significant (HF+SIL > no-condit) ( $P<.0001$ ). Considering the unconditioned groups, the  $\mu$ TBS of RelyX Unicem was



significantly higher ( $9.6 \pm 1.9$ ) than those of Multilink ( $6.2 \pm 1.2$ ) and Panavia F ( $7.4 \pm 1.9$ ). Previous etching and silanization yielded statistically higher  $\mu$ TBS values for RelyX Unicem ( $18.8 \pm 3.5$ ) and Multilink ( $17.4 \pm 3.0$ ), if compared to Panavia F ( $15.7 \pm 3.8$ ). Spontaneous debonding after thermal cycling was detected when luting agents were applied to untreated ceramic surfaces.

**Conclusion.** Etching and silanization treatments appear to be crucial to resin-bond to a lithia disilicate-based ceramic, despite the used resin cement.

### **Clinical implications**

When bonding with a self-adhesive luting agent, the manufacturer's claim to eliminate the need for pretreatment of the ceramic surfaces seems to be doubtful, since higher bond strengths are attained following use of hydrofluoric acid and silane conditioning.

## **INTRODUCTION**

The interest of dentists, dental technicians and patients in all-ceramic materials is increasing, as stronger and tougher materials are developed and marketed, along with novel processing technologies.<sup>1</sup> This trend can be attributed to the development of new compatible ceramic systems<sup>2</sup> and new bonding materials for placing ceramic restorations or repairing the fractured ceramic material.<sup>3-5</sup>

One of the most popular ceramic systems is the IPS Empress 2 (Ivoclar Vivadent).<sup>1</sup> It was developed in 1998 and improved upon the crystalline content of IPS Empress.<sup>6-8</sup> IPS Empress 2 is a pressable multiphase glass ceramic processed with the same laboratory procedure and equipment used for the first version of IPS Empress.<sup>6</sup> IPS Empress 2 is composed of approximately 70 vol% leucite, which confers improved

mechanical properties.<sup>7-9</sup> This material has generated considerable interest because of its easy of fabrication, based on the lost waxing technique, and excellent esthetic features.<sup>10</sup> It is indicated for use in all-ceramic crowns and 3-unit fixed partial dentures.<sup>3</sup>

In general, adhesive bonding is dependent on the surface energy and wettability of the adherend by the adhesive. The adhesion between dental ceramics and composite resins is the result of a physico-chemical interaction across the interface involving the adhesive and the ceramic surface.<sup>11-12</sup> Bonding to lithium disilicate-based ceramics is usually obtained by 2 simultaneous mechanisms: (1) micromechanical retention provided by acid-etching of the ceramic surface,<sup>13-19</sup> and (2) chemical coupling by the application of a silane coupling agent.<sup>9, 16, 20-23</sup> With IPS Empress 2, the hydrofluoric acid attacks the glassy phase of the glass-ceramic, dissolving the surface to the depth of a few microns and consequently lithium disilicate crystals protrude from the glassy matrix.<sup>13, 17</sup> Furthermore, the silane coupling agents present bi-functional characteristics, promoting a chemical interaction between the silica in the glass phase of ceramics and the methacrylate groups of the resin through siloxane bonds.<sup>24</sup>

Etching and silanization increase the surface energy and the wettability of the ceramic substrate, which decreases the contact angle between the ceramic surface and the resin cement.<sup>13</sup> However, hydrofluoric acid is a hazardous substance, particularly if used for intraoral ceramic repairs.<sup>25</sup> In spite of the clear benefit of silane coating for enhancing ceramic bond strength, it still remains a weak bond.<sup>26</sup> Thus, a simplified, safe and faster conditioning process would be a desirable improvement to both dentist and patient.

Resin-based adhesive luting materials are extensively used for the fixation of inlays, onlays, crowns, veneers and posts. Currently, these cements are based upon the use of total- or self-etching adhesives in conjunction with a low-viscosity composite

resin.<sup>27-28</sup> There has been a growing tendency in restorative dentistry to simplify and reduce bonding steps. Recently, new resin-based cements that combine the use of adhesive and cement in 1 single application (also called self-adhesive cements) have been introduced,<sup>29, 30</sup> and are purported to eliminate the need for pretreatment of the bondable surfaces. The objective in developing this cement was to combine the ease of handling offered by glass ionomer cements with the favorable mechanical properties, attractive esthetics, and improved adhesion of resin cements.<sup>27</sup> The manufacturer asserts that the organic matrix of these cements consists of multifunctional phosphoric-acid methacrylates that condition the surface and contribute to adhesion.

Therefore, the purpose of this study was to assess the effect of hydrofluoric acid and silane conditioning on the microtensile bond strength ( $\mu$ TBS) of 1 self-adhesive and 2 conventional resin-based luting agents to a lithia disilicate-based ceramic. The null hypotheses to be tested were: (1) ceramic surface pretreatments do not improve bond strength, and (2) the obtainment of higher  $\mu$ TBS does not depend on the luting agent used.

## **MATERIAL AND METHODS**

Eighteen  $5 \times 6 \times 8$  mm hot-pressed ceramic (lot no. ETC 1/F42513, IPS Empress 2; Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) blocks were invested, heated, and pressed according to the manufacturers' instructions. Investment blocks were bench cooled and divested by airborne-particle abrasion with 100- $\mu$ m aluminum oxide (Ivoclar Vivadent) at 1 bar pressure. The ceramic blocks were mechanically polished (EXAKT Apparatebau D-2000, Nerderstedt, Germany) under running water using 180- to 1200-grit silicon carbide (SiC) metallographic paper (Carborundum, Saint-Gobain Abrasives Inc., Sao Paulo, Brazil). Before cementation, each ceramic block was duplicated in

composite resin (lot no. G11169, Tetric Ceram; Ivoclar Vivadent) with the same dimensions, using a mold made of a low-viscosity vinyl polysiloxane impression material (lot no. MK067, President Jet; Coltene/Whaledent, Alstatten, Switzerland). Composite resin layers were incrementally inserted (2 mm), condensed into the molds and light activated for 40 seconds (Translux EC; Kulzer GmbH, Bereich Dental, Wehrheim, Germany) until each mold was completely filled.

After polishing, all ceramics blocks were ultrasonically cleaned in distilled water for 10 minutes, dried with oil-free air and divided into 2 groups: (1) no surface conditioning (control group), and (2) etching with 5% hydrofluoric acid (HF) (Ceramic Etching Gel; Ivoclar Vivadent) for 20 seconds, followed by water rinsing for 1 minute. After acid-etching, a silane-coupling agent (SIL) (lot no. E26882, Monobond-S; Ivoclar Vivadent) was applied with a brush, left undisturbed for 1 minute, and the solvent was dried with a stream of air.

After surface treatments, matching ceramic and composite blocks were re-assigned into 3 subgroups (n=3). Three cementing agents were used: 1 self-adhesive universal resin cement RelyX Unicem (lot no. 165751; 3M ESPE, St. Paul, Minn) and 2 resin-based luting agents (Multilink, lot no. G10527; Ivoclar Vivadent and Panavia F, lot no. 41211; Kuraray Co. Ltd., Osaka, Japan). The cements were used according to the manufacturer's instructions (Table I). The ceramic and composite resin blocks were then joined as pairs and placed under a 750-g static load applied for 10 minutes.<sup>31</sup> The excess cement was removed with a brush before light polymerizing with a halogen unit (Translux EC; Kulzer GmbH) for four 40-second periods at right angles to each other. Light intensity output was monitored with a radiometer (Demetron Curing Radiometer; Model 100 / Kerr Demetron, Danbury, CT, USA) throughout the bonding procedures to be at least 600 mW/cm<sup>2</sup>.

The built-up specimens were stored in distilled water at 37 °C for 7 days. Using a low-speed diamond cutting saw (Accutom-50; Struers, Copenhagen, Denmark) at 3200 rpm (0.085 mm/s) under water cooling, the ceramic-cement-composite sets were cut into slabs of 1 mm thickness, starting at the ceramic side, through the composite resin block perpendicular to the bonded interface. The cutting advanced until 1 mm remained in order to keep the specimens fixed in position. The block of slabs were then rotated 90° and again cut perpendicular to the bonded interface to gain  $1.0 \pm 0.1 \text{ mm}^2$  beam specimens.<sup>32</sup> The inner specimens (n= 25) from each experimental group were selected and then thermal cycled in water for 5000 cycles between 5°C and 55°C, with dwell times of 1 minute in each bath and a transfer time of 15 seconds between baths.<sup>33</sup>

Specimens were attached to a modified testing apparatus (Bencor Multi-T; Danville Engineering Co, Danville, Calif) with a cyanoacrylate adhesive (Zapit / Dental Venture of America Inc, Corona, Calif) and stressed to failure in tension using an universal testing machine (Model 5567, Instron Corp, Canton, Mass) with a 10 Kgf load cell operated at a crosshead speed of 1.0 mm/min. The fractured beams were carefully removed from the apparatus and the cross-sectional area at the site of failure was measured to calculate the bond strength with a pair of digital calipers (Sylvae Ultra-Call; Fowler Inc, Newton, Mass). Fractured specimens were examined with a stereomicroscope (Olympus SZ-CTV; Olympus, Tokyo, Japan) at  $\times 40$  magnification to determine the mode of failure. Failure modes were classified as adhesive, mixed or cohesive.

In the case of spontaneous debonding during thermal cycling, specimens were excluded from the statistical analysis. Bond strength data were statistically analyzed with 2-way ANOVA and Tukey's multiple comparisons test ( $\alpha=.05$ ).

## RESULTS

The ANOVA (Table II) showed influence of the factors luting agent and surface treatment ( $P=.01$ ) on the dependent variable  $\mu$ TBS. The interactions between both parameters were also significant ( $P=.026$ ). Mean  $\mu$ TBS values and the number of beams tested in each experimental group are summarized in Table III.

Considering only the unconditioned groups, the post hoc Tukey test (Table III) showed that RelyX Unicem demonstrated the highest values ( $9.6 \pm 1.9$  MPa), while Multilink and Panavia F were not statistically different ( $6.2 \pm 1.2$  and  $7.4 \pm 1.9$  MPa, respectively). After hydrofluoric acid and silane treatments,  $\mu$ TBS significantly increased for all luting agents. RelyX Unicem ( $18.8 \pm 3.5$  MPa) and Multilink ( $17.4 \pm 3.0$  MPa) provided the highest  $\mu$ TBS to IPS Empress 2 treated surfaces, whereas Panavia F ( $15.7 \pm 3.8$  MPa) attained the lowest values.

All failures occurred within the adhesive zone. No mixed or ceramic cohesive failures were observed. Spontaneous debonding of composite-ceramic specimens after thermal cycling was only detected in specimens bonded to untreated ceramic surfaces, for all luting agents evaluated (debonding percentage: Rely X Unicem= 36%; Multilink= 44%; Panavia F= 28%).

## DISCUSSION

The results of the present study revealed that IPS Empress 2 ceramic surface treatment with hydrofluoric acid and silanization improved resin-ceramic  $\mu$ TBS, regardless the luting agent used. Thus, the self-adhesive and the conventional resin-based cements presented different bond strength performance in both conditioning treatments (no-conditioning and HF+SIL). Therefore, both null hypotheses have to be rejected.

The association of HF+SIL positively enhanced bonding effectiveness of all luting agents evaluated. Hydrofluoric acid etching with solutions between 2.5% and 10% applied for 30 seconds to 3 minutes (etching time is dependent on ceramic microstructure), can achieve proper surface texture and roughness<sup>11</sup> when applied to lithia disilicate-based ceramics. According to Höland et al,<sup>8</sup> the primary crystal phase of IPS Empress 2 glass ceramic is formed by elongated crystals of lithium disilicate, with a second phase composed of lithium orthophosphate and a glass matrix surrounding both crystalline phases.

Kato et al<sup>14</sup> compared airborne-particle abrasion with different acid-etching agents and found that hydrofluoric acid and sulfuric hydrofluoric acid provided the highest and most durable bond strengths. In the present study, a 5% hydrofluoric acid was used. The chemical etching process of this ceramic can be explained by the preferential reaction of the HF with the glass matrix and the second crystalline phase of the ceramic to form hexafluorosilicates.<sup>15-16</sup> These silicates are removed by rinsing with water, resulting in a honeycomb-like surface.<sup>16</sup> Elongated crystals and shallow irregularities were also observed by Borges et al<sup>17</sup> after acid etching with 10% HF for 20 seconds.

Another important factor for a sufficient resin bond to silica-based ceramics is the application of silane coupling agents.<sup>9, 16</sup> Several silane coupling agents are available and they can be categorized into 3 types: unhydrolyzed single-liquid silane primer, prehydrolyzed single-liquid silane primer, and 2- or 3-liquid silane primer.<sup>1</sup> Those supplied as a single-component system are already hydrolyzed. For those supplied as 2 separate components, the hydrolysis occurs moments before application, after mixing the 2 components. Although the literature demonstrates that different results are obtained according to the type of silane used<sup>21, 23</sup> the present study did not intend to

compare the efficiency of different types of silanes. Monobond-S Ceramic Primer is single-phase pre-activated solution based on the 3-MPS molecules, and it was chosen because it is ready for immediate use as supplied by the manufacturer.

These solutions are composed of bi-functional molecules that bond silicon dioxide with the -OH groups (hydrogen bonds) on the ceramic surface,<sup>21</sup> and usually contain a silane coupler and a weak acid, which enhances the formation of siloxane bonds (chemical covalent).<sup>26</sup> They also have a degradable functional group that copolymerizes with the organic matrix of the resin.<sup>24</sup> Many authors have previously shown that silanization also increases wettability of the ceramic surfaces.<sup>3, 21, 24</sup> Improvements on ceramic micromechanical retention promoted by the union of these 2 pretreatments may have contributed to yield higher  $\mu$ TBS to all resin-based luting agents evaluated in this study.

Foxton et al<sup>18</sup> found that etched ceramic surfaces have altered pH and an increased concentration of OH<sup>-</sup> ions on the surface. After silane treatment, the addition of some water hydrogen molecules results in O<sup>-</sup> radicals that will enhance the activation of the silane (Si<sup>+</sup>) molecules.<sup>18</sup> These treatments may have significantly changed the surface morphology by increasing the surface area, which favored the capacity of all luting agents to flow into microretentive areas, optimizing the microscopic interaction between the ceramics and the resin cements.<sup>11, 24</sup> This increase in bond capacity has been previously reported by Özcan et al<sup>22</sup>

In this study, the bonding effectiveness of a new cement (Rely X Unicem) with a simplified application procedure was compared to that of 2 conventional resin-based cements. Until now, very limited data concerning  $\mu$ TBS of this cement to lithia disilicate-based ceramics are available. According to the manufacturer, bonding with this auto-adhesive cement can be achieved without any pretreatment steps, such as



etching, priming or bonding. During the first minute of mixture, the pH of RelyX Unicem is purported by the manufacturer to be low, less than 2 pH units. This acidity conferred by the phosphoric acid methacrylates present on Rely X Unicem formulation was effective in promoting the highest bond strengths to untreated ceramic surfaces, when compared to the other resin cements evaluated. However, it has to be stressed that IPS Empress 2 ceramic treatment with 5% HF along with silanization produced a beneficial impact on  $\mu$ TBS of all luting agents, including RelyX Unicem. Indeed, the results of the present study are in agreement with those from De Munck et al<sup>29</sup> who reported that prior application of phosphoric acid may increase the bond strength of RelyX Unicem to enamel surfaces.

Attained results support those presented by Piwowarczyk et al,<sup>30</sup> who observed higher shear bond strength values to HF-etched and silanized IPS Empress 2 ceramic surfaces after bonding with Variolink (17.2 MPa) and RelyX Unicem (16.8 MPa), if compared to Panavia F (10 MPa). Some authors ascribe the poor bonding performance of Panavia F to a polymerization inhibition effect exerted by acidic monomers present on the ED Primer formulation.<sup>28, 34</sup> According to Salz et al,<sup>28</sup> the slow polymerization of this cement is related to a incompatibility of the peroxides with the acidic components of the luting cement paste.

It is evident in the literature that thermal cycling is a common method for the in vitro evaluation of dental materials that can impair the bonding of resin cement to YTZP-, high-alumina-, glass-infiltrated alumina/zirconia-, and glass-ceramics.<sup>4, 5, 12, 19, 22, 31</sup> In this study, the resulting thermal stress has caused an increased percentage of debonding for specimens from the control groups, whereas in HF+SIL treated groups this tendency was not observed. Such behaviour suggests a worse adhesion in these former groups (regardless the luting agent), as a consequence of a poorly roughened

ceramic surface and the high viscosity of the resin cements, resulting in a shallow depth of penetration of the luting resins through the ceramic sub-surface. Bond strength differences among treated (HF+SIL) and untreated (control) ceramic groups also confirm this trend.

Regarding mechanical bond strength test, the present study used the  $\mu$ TBS method to investigate the bond strength between different luting materials and ceramic surface treatments. As demonstrated by finite element stress analyses, the non-uniformity of the interfacial stress distribution generated during conventional tensile and shear bond strength testing may lead to fracture initiation from flaws at the interface or within the substrate in regions of high localized stress.<sup>6</sup> This way of fracturing (normally cohesive on the substrate) gives only limited information about the true bond strength.<sup>20</sup> The use of beam specimens with a reduced cross-sectional area ( $1.0 \pm 0.1 \text{ mm}^2$ ) lead to a more uniform stress distribution along the interface, consistently increasing the adhesive failure rates between the ceramic and the resin cements. Our fracture results are in agreement with Della Bona et al,<sup>9</sup> who found that most of the failures obtained from  $\mu$ TBS testing of composite bonded to hot-pressed ceramic materials occurred within the adhesion zone. This is thought to provide more accurate results for validating the actual adhesive potential of the evaluated bonds.<sup>6,20</sup>

As a final point, it must be considered that in vitro testing is more simplified than the in vivo situation. Teeth in the oral environment are continually subjected to different kinds of stresses that may impair the bonding effectiveness of the luting agents.<sup>2</sup> In the present study, the composite resin block was bonded to a flat ceramic surface, representing a situation of minimum stress as there is unrestricted shrinkage strain of the resin cement.<sup>35</sup> Clinically, when placing indirect crowns like inlays or onlays, the C-Factor of the cavity will be higher, and post-gel-shrinkage may pull the

cement's bonds off the gingival, axial and lower portions of proximal walls.<sup>2, 35</sup> Such a configuration factor may have a potential value in predicting the behaviour and longevity of the restoration, because it is related to the restoration's capacity for relieving stress by flow.<sup>2</sup> Thus, further long-term investigations and clinical trials are desirable, in order to improve adhesive dentistry not only by developing faster and more user-friendly materials, but towards enhancing the quality and the long-lasting of resin bonds created in dental treatments.

## **CONCLUSIONS**

Within the limitations of this study, the following conclusions were drawn:

1. Ceramic surface treatment with hydrofluoric acid and a silane coupling agent has a positive influence on the cementation of a lithia disilicate-based ceramic with self-curing resin-based cements;

2. Of all the luting agents tested, only the self-adhesive cement RelyX Unicem presented high bond strengths values on each ceramic substrate. However, the use of this cement with its simplified application procedure may be not considered the most reliable technique for luting a lithia disilicate-based ceramic, since higher bond strengths are attained following use of hydrofluoric acid and silane conditioning.

## **REFERENCES**

1. Blatz MB, Sadan A, Kern M. Resin-ceramic bonding: a review of the literature. *J Prosthet Dent* 2003;89:268-74.
2. van Dijken JW. All-ceramic restorations: Classification and clinical evaluations. *Compend Contin Educ Dent* 1999;20:1115-36.

3. Filho AM, Vieira LC, Araújo E, Júnior SM. Effect of different ceramic surface treatments on resin microtensile bond strength. *J Prosthodont* 2004;13:28-35.
4. Wegner SM, Kern M. Long-term resin bond strength to zirconia ceramic. *J Adhesive Dent* 2000;2:139-47.
5. Friederich R, Kern M. Resin bond strength to densely sintered alumina ceramic. *Int J Prosthodont* 2002;15:333-8.
6. Della Bona A, Anusavice KJ, Mecholsky JJ. Failure analysis of resin composite bonded to ceramic. *Dent Mater* 2003;19:693-9.
7. Spohr AM, Sobrinho LC, Consani S, Sinhorette MA, Knowles JC. Influence of surface conditions and silane agent on the bond of resin to IPS Empress 2 ceramic. *Int J Prosthodont* 2003;16:277-82.
8. Hölland W, Schweiger M, Frank M, Rheinberger V. A comparison of the microstructure and properties of the IPS Empress 2 and the IPS Empress glass-ceramic. *J Biomed Mater Res* 2000;53:297-303.
9. Della Bona A, Anusavice KJ, Shen C. Microtensile strength of composite bonded to hot-pressed ceramic. *J Adhes Dent* 2000;2:305-13.
10. Cattell MJ, Knowles JC, Clarke RL, Lynch E. The biaxial flexural strength of two pressable ceramic systems. *J Dent* 1999;27:183-96.
11. Della Bona A, Shen C, Anusavice KJ. Work of resin on treated lithia disilicate-based ceramic. *Dent Mater* 2004;20:338-44.
12. Özcan MJ, Vallittu PK. Effect of surface conditioning methods on the bond strength of luting cement to ceramics. *Dent Mater* 2003;19:725-31.
13. Phoenix S, Shen C. Characterization of treated porcelain surfaces via dynamic contact angle analysis. *Int J Prosthodont* 1995;8:187-94.

14. Kato H, Matsumura H, Atauta M. Effect of etching and sandblasting on bond strength to sintered porcelain of unfilled resin. *J Oral Rehabil* 2000;27:103-10.
15. Thurmond JW, Bakmeier WW, Wilwerding TM. Effect of porcelain surface treatments on bond strength of composite resin bonded to porcelain. *J Prosthet Dent* 1994;72:355-9.
16. Chen JH, Matsumura H, Atsuta M. Effect of different etching periods on bond strength of composite resin to a machinable porcelain. *J Dent* 1998;26:53-8.
17. Borges GA, Sophr AM, de Goes MF, Sobrinho LC, Chan DC. Effect of etching and airborne particle on the microstructure of different dental ceramics. *J Prosthet Dent* 2003;89:479-88.
18. Foxton RM, Pereira PN, Nakajima M, Tagami J, Miura H. Durability of the dual-cure resin cement/ceramic bond with different curing strategies. *J Adhes Dent* 2002;4:49-59.
19. Roulet JF, Söderholm KJ, Longmate J. Effects of treatment and storage conditions on ceramic/composite bond strength. *J Dent Res* 1995;74:381-7.
20. Bottino M, Valandro LF, Scotti R, Buso L. Effect of surface treatments on the resin bond to zirconium-based ceramic. *Int J Prosthodont* 2005;18:60-5.
21. Bailey JH. Porcelain-to-composite bond strengths using four organosilane materials. *J Prosthet Dent* 1989;61:174-7.
22. Özcan MJ, Alkumru HN, Gemalzmaz D. The effect of surface treatment on the shear bond strength of luting cement to glass-infiltrated alumina ceramic. *Int J Prosthodont* 2001;14:335-9.
23. Lu R, Harcourt JK, Tyas MJ, Alexander B. An investigation of the composite resin/porcelain interface. *Aust Dent J* 1992;37:12-9.

24. Söderholm KJ, Shang SW. Molecular orientation of silane at the surface of colloidal silica. *J Dent Res* 1993;72:1050-4.
25. Peutzfeld A. Indirect resin and ceramic systems. *Oper Dent* 2001;Suppl 6:153-76.
26. Barghi N. To silanate or not to silanate: making a clinical decision. *Compend Contin Educ Dent* 2000;21:659-62.
27. Piwowarczyk A, Lauer HC. Mechanical properties of luting cements after water storage. *Oper Dent* 2003;28:535-42.
28. Salz U, Zimmermann J, Salzer T. Self-curing, self-etching adhesive cement systems. *J Adhes Dent* 2005;7:7-17.
29. De Munck J, Vargas M, Van Landuyt K, Hikita K, Lambrechts P, Van Meerbeek B. Bonding to an auto-adhesive luting material to enamel and dentin. *Dent Mater* 2004;20:963-71.
30. Piwowarczyk A, Lauer HC, Sorensen JA. In vitro shear bond strength of cementing agents to fixed prosthodontic restorative materials. *J Prosthet Dent* 2004;92:265-73.
31. Kern M, Thompson VP. Bonding to glass infiltrated alumina ceramic: adhesive methods and their durability. *J Prosthet Dent* 1995;73:240-9.
32. Shono Y, Ogawa T, Terashita M, Carvalho RM, Pashley EL, Pashley DH. Regional measurement of resin-dentin bonding as an array. *J Dent Res* 1999;78:699-705.
33. Rossomando KJ, Wendt SL. Thermocycling and dwell times in microleakage evaluation for bonded restorations. *Dent Mater* 1980;11:47-51.
34. Mak YF, Lai SC, Cheung GS, Chan AW, Tay FR, Pashley DH. Micro-tensile bond testing of resin cements to dentin and an indirect resin composite. *Dent Mater* 2002;18:609-21.

35. Shirai K, De Munck J, Yoshida Y, Inoue S, Lambrechts P, Shintani H, et al. Effect of cavity configuration and aging on the bonding effectiveness of six adhesives to dentin. *Dent Mater* 2005;21:110-24.

Table I. Information about restorative materials used in study

Manufacturers	Components	Composition	Application
<b>Ceramic etching gel</b>			
Ivoclar Vivadent, Schäan, Liechtenstein	-	5% hydrofluoric acid.	Apply for 20"; rinse off for 20".
<b>Monobond-S</b>			
Ivoclar Vivadent, Schäan, Liechtenstein	-	3-MPS ethanol/water based solvent, acetic acid.	Apply for 60"; gently air dry.
<b>RelyX Unicem</b>			
3M ESPE, St. Paul, Minn	Powder	Glass powder, silica, calcium hydroxide, pigment, substituted pyrimidine, peroxy compound, initiator.	Mix capsule for 15" (Rotomix, 3M ESPE); apply on surface; lute resin block using light pressure; light cure for 40" each side.
	Liquid	Methacrylated phosphoric ester, dimethacrylate, acetate, stabilizer, initiator.	
<b>Multilink</b>			
Ivoclar Vivadent, Schäan, Liechtenstein	Paste A	HEMA, dimethacrylates, fillers, BPO.	Mix cement (A+B); lute resin block using light pressure; light cure for 40" from each side.
	Paste B	HEMA, dimethacrylates, fillers, t-amines.	
<b>Panavia F</b>			
Kuraray Co. Ltd., Osaka, Japan	Paste A	10-MDP, dimethacrylates, silanated silica, chemical and photoinitiators.	Mix cement pastes (A+B); lute resin block using light pressure; light cure for 40" from each side; apply Oxyguard over bonded interfaces for 10'.
	Paste B	Dimethacrylates, sodium aromatic sulfinate, accelerator, sodium fluoride, silanated barium glass.	

3-MPS: 3-methacryloyloxypropyltrimethoxysilane; HEMA: 2-hydroxyethyl methacrylate; BPO: Dibenzoyl peroxide; 10-MDP: 10-methacryloxydecyl dihydrogen phosphate.



Table II. Two-way analysis of variance

	SS	DF	MS	F	p
Surf. Treatment	2828.6	1	2828.6	390.6	0.01
Luting Agent	173.8	2	86.9	12.0	0.01
Interaction	54.8	2	27.4	3.8	0.026
Error	847.3	117	7.2		
Total	22945.9	123			
Total Corrected	3942.5	122			

Table III. Mean  $\mu$ TBS obtained for each luting agent after different surface treatments

Luting agent	Surface treatment			
	No treatment, mean (SD)	n	HF + Silane, mean (SD)	n
RelyX Unicem	9.6 (1.9) <sup>a</sup>	16/25	18.8 (3.5) <sup>A*</sup>	25/25
Multilink	6.2 (1.2) <sup>b</sup>	14/25	17.4 (3.0) <sup>A*</sup>	25/25
Panavia F	7.4 (1.9) <sup>b</sup>	18/25	15.7 (3.8) <sup>B*</sup>	25/25

Values are mean (SD) in MPa. Results of *post-hoc* multiple-comparison tests are indicated by the superscripts. For each column, groups labelled with the same letter superscripts are not significantly different ( $P > .05$ ). Lower case letters indicate differences in the control groups and upper case letters indicate differences in HF+SIL groups. The differences between surface treatments for each luting material are indicated by the row results. For each row, groups labelled with \* are significantly different ( $P < .05$ ).

Beams that failed prematurely were not included in the statistical analysis. The *n* column indicates the actual number of composite-ceramic beams tested for each experimental group followed by the total number of beams prepared (n=25).

## Influence of ceramic surface conditioning and resin cements on microtensile bond strength to a glass ceramic

Jatyr Pisani-Proenca, DDS,<sup>a</sup> Maria Carolina G. Erhardt, DDS, MSc, PhD,<sup>b</sup> Luiz Felipe Valandro, DDS, MSc, PhD,<sup>c</sup> Guillermo Gutierrez-Aceves, DDS,<sup>d</sup> Maria Victoria Bolanos-Carmona, DDS, PhD,<sup>e</sup> Ramon Del Castillo-Salmeron, DDS, PhD,<sup>f</sup> and Marco Antonio Bottino, DDS, PhD<sup>g</sup>  
School of Dentistry, University of Granada, Granada, Spain; School of Dentistry, Federal University of Santa Maria, Rio Grande do Sul, Brazil; School of Dentistry, Autonomic University of Mexico, City of Mexico, Mexico; School of Dentistry, Sao Paulo State University, Sao Jose dos Campos, Sao Paulo, Brazil

**Statement of problem.** It is not clear how different glass ceramic surface pretreatments influence the bonding capacity of various luting agents to these surfaces.

**Purpose.** The purpose of this study was to evaluate the microtensile bond strength ( $\mu$ TBS) of 3 resin cements to a lithia disilicate-based ceramic submitted to 2 surface conditioning treatments.

**Material and methods.** Eighteen  $5 \times 6 \times 8$ -mm ceramic (IPS Empress 2) blocks were fabricated according to manufacturer's instructions and duplicated in composite resin (Tetric Ceram). Ceramic blocks were polished and divided into 2 groups ( $n=9$ /treatment): no conditioning (no-conditioning/control), or 5% hydrofluoric acid etching for 20 seconds and silanization for 1 minute (HF + SIL). Ceramic blocks were cemented to the composite resin blocks with 1 self-adhesive universal resin cement (RelyX Unicem) or 1 of 2 resin-based luting agents (Multilink or Panavia F), according to the manufacturer's instructions. The composite resin-ceramic blocks were stored in humidity at 37°C for 7 days and serially sectioned to produce 25 beam specimens per group with a  $1.0\text{-mm}^2$  cross-sectional area. Specimens were thermal cycled (5000 cycles, 5°C-55°C) and tested in tension at 1 mm/min. Microtensile bond strength data (MPa) were analyzed by 2-way analysis of variance and Tukey multiple comparisons tests ( $\alpha=.05$ ). Fractured specimens were examined with a stereomicroscope ( $\times 40$ ) and classified as adhesive, mixed, or cohesive.

**Results.** The surface conditioning factor was significant (HF+SIL > no-conditioning) ( $P<.0001$ ). Considering the unconditioned groups, the  $\mu$ TBS of RelyX Unicem was significantly higher ( $9.6 \pm 1.9$ ) than that of Multilink ( $6.2 \pm 1.2$ ) and Panavia F ( $7.4 \pm 1.9$ ). Previous etching and silanization yielded statistically higher  $\mu$ TBS values for RelyX Unicem ( $18.8 \pm 3.5$ ) and Multilink ( $17.4 \pm 3.0$ ) when compared to Panavia F ( $15.7 \pm 3.8$ ). Spontaneous debonding after thermal cycling was detected when luting agents were applied to untreated ceramic surfaces.

**Conclusion.** Etching and silanization treatments appear to be crucial for resin bonding to a lithia disilicate-based ceramic, regardless of the resin cement used. (J Prosthet Dent 2006;96:412-7.)

### CLINICAL IMPLICATIONS

*When bonding with a self-adhesive luting agent, the manufacturer's claim to eliminate the need for pretreatment of the ceramic surfaces seems doubtful, since higher bond strengths are attained following use of hydrofluoric acid and silane conditioning.*

<sup>a</sup>Research Fellow, Department of Dental Materials, School of Dentistry, University of Granada.

<sup>b</sup>Research Fellow, Department of Dental Materials, School of Dentistry, University of Granada.

<sup>c</sup>Associate Professor, Department of Restorative Dentistry, School of Dentistry, Federal University of Santa Maria.

<sup>d</sup>Associate Professor, Department of Dental Materials, School of Dentistry, Autonomic University of Mexico.

<sup>e</sup>Professor, Department of Prosthodontics, School of Dentistry, University of Granada.

<sup>f</sup>Professor, Department of Prosthodontics, School of Dentistry, University of Granada.

<sup>g</sup>Chair and Professor, Department of Dental Materials and Prosthodontics, Sao Paulo State University.

The interest in all-ceramic materials is increasing as stronger and tougher materials are developed and marketed, along with novel processing technologies.<sup>1</sup> This trend can be attributed to the development of new compatible ceramic systems<sup>2</sup> and new bonding materials for placing ceramic restorations or repairing the fractured ceramic material.<sup>3-5</sup>

A popular ceramic system is the IPS Empress 2 (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein).<sup>1</sup> Developed in 1998, it improved upon the crystalline content of IPS Empress.<sup>6-8</sup> IPS Empress 2 is a pressable multiphase

## 6. DISCUSIÓN

### ESMALTE

La excelencia de las restauraciones indirectas de composite es influenciada por las propiedades físico-mecánicas de la restauración y de los agentes de unión, pero principalmente por la efectividad de la unión del complejo diente/restauración indirecta. (Furukawa y cols., 2002). El desarrollo de los adhesivos autograbadores medios trajeron oportunidades prometedoras, una vez que estos materiales fueron desarrollados con el objetivo de reducir el número de pasos de aplicación y disminuir la sensibilidad técnica inherentes a los cementos de resina convencionales, mientras conseguían resultados equivalentes. (De Munck y cols., 2004; Goracci y cols., 2006).

En contraste con esta afirmación, nuestros resultados indican que en cuanto a la adhesión con cementos autoadhesivos los mayores valores son conseguidos tras el grabado ácido del esmalte con  $H_3PO_4$ . Basado en nuestros datos, la hipótesis nula: que el pretratamiento de la superficie del esmalte no mejora la fuerza de unión para los cementos de resina autoadhesivos tiene que ser rechazada.

Óptima mojabilidad de las superficies sólidas es el primer prerrequisito en adhesión (Erickson, 1992; Aguilar-Mendoza y cols., 2008; Duarte y cols., 2008). El espontáneo escurrimiento de un líquido sobre la superficie de un sólido expresa la mojabilidad de la superficie por el líquido (Aguilar-Mendoza y cols., 2008). Consecuentemente, alta mojabilidad supone íntimo contacto entre adhesivo y esmalte y por lo tanto una adhesión superior (Nakabayashi y Pashley, 2000; Erickson, 1992; Aguilar-Mendoza y cols., 2008; Duarte y cols., 2008). Para conseguir óptima mojabilidad, la energía libre de superficie debe ser ampliada, esto es, los monómeros de

resina deben exhibir un bajo ángulo de contacto con el esmalte (Aguilar-Mendoza y cols., 2008). El grabado ácido es usualmente empleado para mejorar la adhesión de los sustratos dentales antes de la aplicación de los adhesivos convencionales (Van Meerbeek y cols., 2003; Nakabayashi y Pashley, 2000; Duarte y cols., 2008). En esmalte, este previo grabado ácido crea un frente de desmineralización en donde cristales prismáticos e interprismáticos son removidos de la superficie del diente (Busscher y cols., 1987; Nakabayashi y Pashley, 2000). Por la disolución del esmalte, los agentes de grabado remueven 10 micrómetros de la superficie exterior del mismo y producen una capa con poros de 5-50 micrómetros de profundidad (Van Meerbeek y cols., 2003; Nakabayashi y Pashley, 2000; Busscher y cols., 1987).

Tras el grabado, los monómeros de resina son capaces de penetrar el frente de desmineralización resultando en la formación de la capa híbrida (Nakabayashi y Pashley, 2000; Van Meerbeek y cols., 2003). No en tanto, los efectos del grabado ácido sobre el esmalte pueden variar. Variables importantes son el tiempo de aplicación y el tipo de agente de grabado empleado. (Busscher y cols., 1987; Nakabayashi y Pashley, 2000).

Se sabe que el grabado con  $H_3PO_4$  aumenta la mojabilidad del esmalte y, por consiguiente, la energía libre de superficie (Erickson y cols., 2009). Por lo tanto, el pretratamiento del esmalte con un agente de grabado fuerte como el ácido fosfórico tiene un efecto benéfico para la adhesión con los cementos autoadhesivos, facilitando la infiltración de los monómeros ácidos de resina dentro del substrato desmineralizado del esmalte. El aumento de la rugosidad de superficie provee la ventaja de incrementar bastante la superficie para la unión química (De Munck y cols., 2004; Duarte y cols., 2008; Erickson y cols., 2009).

A diferencia del  $H_3PO_4$ , no toda hidroxiapatita es removida de la superficie subyacente del esmalte con la desmineralización producida por los adhesivos autograbadores o ácidos medio como el EDTA, donde dicha desmineralización es menor en profundidad y extensión.

El adhesivo de dos pasos Clearfil SE Bond<sup>®</sup> fue elegido como agente de pretratamiento del esmalte, visto que, mejora los valores de fuerza de unión (Proença y cols., 2007) y es poco sensible a la técnica (Van Meerbeek y cols., 2003). En el presente trabajo, este adhesivo produjo un aumento significativo en los valores de  $\mu$ TBS cuando se comparó al grupo control el cual sigue las recomendaciones del fabricante (sin tratamiento), no obstante los resultados son menores si comparados al grupo del grabado con  $H_3PO_4$ . Hikita y cols. (2007) reportaron que el pretratamiento del esmalte con un adhesivo autograbador fuerte Prompt L-Pop<sup>®</sup> (3M ESPE<sup>®</sup>, Seefeld, Alemania), aumento un poco la fuerza de unión pero no al mismo nivel que el alcanzado con el grabado con  $H_3PO_4$ . Estos resultados están en concordancia con los resultados de esta investigación.

No se sabe si la aplicación de estos imprimadores autograbadores podría afectar la polimerización de los cementos testados. De acuerdo con Sanares y cols. (2001), la interacción de los monómeros acídicos de resina que surgen de la capa de inhibición del oxígeno del adhesivo con los componentes de los iniciadores de la polimerización química del cemento podría disminuir la fuerza de unión. Para solventar este problema una técnica de “*resin coating*” (aplicación de una capa intermediaria de resina de baja viscosidad entre la superficie de unión y el cemento) podría ser recomendada (Jayasooriya y cols., 2003; Sultana y cols., 2007).

Cuando el EDTA fue utilizado para grabar el esmalte, los valores de fuerza de unión conseguidos fueron más bajos que los obtenidos cuando del grabado ácido. Su

utilidad surge con su papel como agente de quelación, i.e, gracias a su habilidad en “secuestrar” iones metálicos como el  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  (Osorio y cols., 2005; Torii y cols., 2003). En medicina, el EDTA es usado en terapia queladora para la hipercalcemia aguda (Kwon y cols., 2004). Después de estar unido por el EDTA, los iones metálicos permanecen en solución pero exhiben una reactividad disminuida. Como consecuencia, es esperado una reducción de iones  $\text{Ca}^{2+}$  sobre la superficie del esmalte grabado con EDTA.

El mecanismo de unión de los cementos autoadhesivos fue pensado para basarse más en una unión química que en una retención micromecánica (Radovic y cols., 2008; De Munck y cols., 2004; Hikita y cols., 2007). Los agrupamientos ácidos quelan los iones calcio de la hidroxiapatita, promoviendo parte de la adhesión química (Radovic y cols., 2008; Gerth y cols., 2006). Una vez que menos iones  $\text{Ca}^{2+}$  están disponibles en la superficie del esmalte tras la aplicación del EDTA, el potencial de la adhesión química la cual es esperada con los cementos autoadhesivos, disminuye y perjudica la fuerza de adhesión final. Los resultados de los valores de  $\mu\text{TBS}$  (Tabla III), sugieren que un protocolo con un condicionamiento fuerte es necesario para promover la infiltración del cemento y unión química a las estructuras del diente.

Los resultados soportan el rechazo de la segunda hipótesis nula que altos valores de  $\mu\text{TBS}$  no dependen del agente de unión usado, visto que las diferencias en los valores de  $\mu\text{TBS}$  son observados entre todos los agentes de cementación estudiados. Multilink Sprint<sup>®</sup> presentó los mayores valores de fuerza de unión, mientras Maxcem<sup>®</sup> presentó valores intermedios y el RelyX Unicem<sup>®</sup> mostró los valores más bajos.

Los cementos testados en este estudio son todos cementos de resina autoadhesivos. De acuerdo con sus fabricantes, estos productos poseen monómeros acídicos y hidrofílicos en sus composiciones, los cuales simultáneamente

desmineralizan e infiltran al esmalte, resultando en fuertes uniones. Así, no deberían requerir un condicionamiento e imprimación del sustrato dental. No obstante, poca y pobre información está disponible a respecto del real mecanismo de adhesión de este grupo de materiales, los cuales son abruptamente lanzados al mercado. Básicamente, todos cementos testados contienen un monómero ácido de esteres fosfóricos (Tabla I). En contraste, diferencias en las propiedades químicas y mecánicas de los cementos, tales como su formulación, fuerza de tensión, fuerza flexural, como también el módulo de Young (Gerth y cols., 2006; Hasegawa y cols., 1999) son importantes características que pueden determinar la fuerza de unión final.

Un gran número de especímenes fallaron prematuramente durante la preparación para el ensayo de microtracción en los grupos que presentaban los valores más bajos de fuerza de unión. En contrapartida cuanto más elevados los valores de fuerza de unión, mayor fue el porcentaje de fallos mixtos, lo que indica que la adhesión al esmalte fue relativamente buena. Con el RelyX Unicem<sup>®</sup> (según preconiza el fabricante), la mayoría de los fallos, tras el test de microtensión, fueron adhesivos en esmalte; confirmando la baja adhesión de este cemento.

La baja fuerza de adhesión del RelyX Unicem<sup>®</sup> debe ser atribuida a su composición química y/o propiedades físicas. La gran mayoría de los estudios publicados ponen en tela de juicio la efectividad de la adhesión del RelyX Unicem<sup>®</sup>, una vez que parece que solamente interacciona superficialmente con el esmalte (De Munck y cols., 2004; Abo-Hamar y cols., 2005; Hikita y cols., 2007; Duarte y cols., 2008; Dursun y cols., 2009).

Una explicación plausible podría estar relacionada con el porcentaje y tamaño de las partículas de carga, las cuales podrían haber influenciado el resultado. El porcentaje de carga para el RelyX Unicem<sup>®</sup> es de un 72%, mientras que para el Maxcem<sup>®</sup> es de un



67% y Multilink Sprint<sup>®</sup> es de un 57% (Sarr y cols., 2009). La alta viscosidad del RelyX Unicem<sup>®</sup> podría haber generado altos valores de ángulo de contacto que obstaculizaran la mojabilidad del cemento por el esmalte, la infiltración de la resina en el esmalte, y la formación de la capa híbrida (De Munck y cols., 2004; Duarte y cols., 2008; Cantoro y cols., 2009). Esto podría ser una de las principales razones por la incompleta difusión del monómero a través del esmalte. Parecido a los adhesivos dentales, los materiales de unión deberían exhibir un alto escurrimiento para asegurar una buena mojabilidad de la superficie del diente (Sarr y cols., 2009; Dursun y cols., 2009).

Cabe destacar que la fuerza aplicada en el momento del cementado en este experimento fue elegida teniendo en cuenta un estudio previo (Goracci y cols., 2005). En esta investigación se pudo observar que una fuerza de cementado mayor que la ejercida por la presión digital durante los periodos iniciales de autocurado resultaban en mejores fuerzas de unión y en mejor adaptación interfacial de un cemento autoadhesivo.

Por otro lado, el cemento Multilink Sprint<sup>®</sup> posee una menor viscosidad (57 % en peso, tamaño medio de partícula de 5  $\mu\text{m}$ ), lo que resulta en una adaptación más íntima a las paredes de las preparaciones (De Munck y cols., 2004; Sarr y cols., 2009). La penetración de los monómeros de resina en las zonas de porosidad conlleva a la formación de los “tags” de resina, y así la retención micromecánica al esmalte grabado se establece (Dursun y cols., 2009). Para que sea posible obtener una interdigitación micromecánica con el esmalte, estos cementos deben ser capaces de grabar la superficie del esmalte en un corto periodo de tiempo. Para que se pueda lograr tal hecho, estos materiales deben tener una óptima capacidad de mojabilidad, para que se pueda tener una rápida interacción con las superficies subyacentes. (Moszner y cols., 2005)

La presencia de agua es esencial para que los sistemas de cementado autoadhesivos puedan liberar iones de hidrógeno necesarios para la desmineralización

del barrillo dentinario (Tay y Pashley, 2001; Monticelli y cols., 2008; Mazzitelli y cols., 2008). El agua es también reutilizada en la reacción entre los monómeros acídicos funcionales y las partículas de relleno alcalinas. Una vez que el agua esta prácticamente ausente en la superficie del esmalte, puédesse esperar que ocurra una pobre ionización, y consecuentemente, un pobre grabado ácido. Tal hecho conlleva a dudas acerca de la capacidad de estos materiales en grabar debidamente al barrillo dentinario y llegar hasta el esmalte subyacente.

Los cementos autoadhesivos evaluados demostraron propiedades y características distintas entre sí, por lo tanto, no pueden ser considerados como un grupo homogéneo. Cabe subrayar que estos materiales están indicados para el cementado de prótesis fijas, por lo tanto, durante su utilización en consulta, varios parámetros clínicos deben ser considerados previamente a la elección del material de cementado: diseño de la cavidad, tipo de superficie a ser adherida y cual el material de restauración. Por consiguiente es de fundamental importancia la investigación del comportamiento de estos materiales a largo plazo, para que así sea posible predecirse un pronóstico real de su fiabilidad para el uso clínico.

## **DENTINA**

Cuando de la adhesión con cementos autoadhesivos los fabricantes predicán de la no necesidad de previos tratamientos de la dentina; no obstante tales recomendaciones son contradictorias visto los resultados de mayores valores de fuerza de unión alcanzados con el grabado previo de la dentina antes de la aplicación de los cementos autoadhesivos.

Por lo tanto, la primera hipótesis nula que abogaba que los tratamientos de superficie de la dentina previos a la aplicación de cementos autoadhesivos no mejoran la fuerza de unión tiene que ser rechazada.

Como regla general, la adhesión de polímeros es dependiente de la energía de superficie y de la mojabilidad del substrato por el adhesivo. El grabado con  $H_3PO_4$  produce una superficie con mayor energía de superficie debido a la remoción del barrillo dentinario y un aumento de la rugosidad superficial lo que conllevan a un aumento de la mojabilidad. (Van Meerbeek y cols., 2003; Toledano y cols., 1999).

El pretratamiento de la dentina con un agente acondicionador como el ácido fosfórico tiene un efecto beneficioso sobre la adhesión de cementos autoadhesivos, facilitando la infiltración de los ácidos monómeros de resina a través del frente de desmineralización de la dentina. Los autores especulan que el aumento del contenido de agua de la dentina después del grabado ácido (Banomyong y cols., 2007) ayuda a una mejor ionización de los monómeros ácidos de estos agentes cementantes, permitiendo una mejor acondicionamiento de la superficie y enredamiento de los polímeros (Erhardt y cols., 2004; Mazzitelli y cols., 2008; Moszner y cols., 2005). Observaciones en microscopio electrónico de barrido (MEB) de la interface del grupo control (Figs. 1A, 2A, y 3A) y del grupo grabado con  $H_3PO_4$  (Figs. 1B, 2B, y 3B) confirman los valores de unión obtenidos en el presente estudio. Como consecuencia, permanece la duda de la capacidad de estos materiales, altamente viscosos, en grabar efectivamente la dentina atravesando un barrillo dentinario clínicamente apreciable. Aunque el grabado tiende a aumentar la mojabilidad de la dentina, si el agente de unión es demasiado viscoso, el cemento no conseguirá propagarse adecuadamente sobre la superficie.

Anteriores estudios reportaron menores valores de fuerza de unión para los cementos de resina autoadhesivos cuando del grabado previo de la dentina con ácido

(De Munck y cols., 2004; Hikita y cols., 2007). Dificultades en la estandarización de las metodologías como el grosor de la capa de barrillo dentinario, aplicación de peso para el cementado, o la preparación de los especímenes para el ensayo de microtensión, hacen imposible una comparación directa de los resultados presentados por los diferentes autores. De Munck y cols. (2004) observaron un bajo efecto desmineralizante para RelyX Unicem<sup>®</sup>, mismo cuando se aplicaron en superficies de dentina fracturada (desproveída de barrillo dentinario), tales observaciones están en concordancia con los hallazgos del presente estudio.

La fuerza de unión de los cementos de resina continúa siendo menor si se compara con los sistemas adhesivos de los composites directos (Jayasooriya y cols., 2003). En concordancia a tales hallazgos, el adhesivo autograbadador de dos pasos Clearfil SE Bond<sup>®</sup> fue elegido como pretratamiento de la dentina visto que la mejora la performance de fuerza de unión (Jayasooriya y cols., 2003) y es poco sensible a la técnica (Van Meerbeek y cols., 2003). En el presente trabajo, sin embargo, este adhesivo no mejoró significativamente los valores de fuerza de unión cuando se compara a la aplicación según las recomendaciones del fabricante (sin previos tratamientos). Cabe ser destacado que bajo la evaluación por MEB de las interfaces tratadas con Clearfil SE Bond<sup>®</sup> se constató que los túbulos dentinarios se encontraban sellados por “tags” de resina, pero solo mostraron un íntimo contacto con el cemento RelyX Unicem<sup>®</sup> (Fig. 1C). No obstante, las interfaces cementadas con Maxcem<sup>®</sup> (Fig. 2C) y Multilink Sprint<sup>®</sup> (Fig. 3C) permanecieron selladas por el adhesivo, pero presentaban fallos en la interfaz adhesivo-cemento, eso corrobora los bajos valores de unión obtenidos. De la misma manera, cuando catalizadores ternarios redox están presentes en el adhesivo y/o en el cemento de resina (Carvalho y cols., 2004), un aumento en la permeabilidad del adhesivo podría resultar en una incompatibilidad entre

el cemento y el adhesivo, y eso podría ser el principal factor para esos fallos prematuros. Para solventar ese problema, la técnica de “*resin coating*” podría ser recomendada (Sultana y cols., 2007).

El EDTA produce una mediana desmineralización de la dentina, pero para los cementos autoadhesivos eso no es suficientemente capaz de crear espacios para la infiltración del polímero y la retención micromecánica (Figs. 1D, 2D, y 3D). No obstante, el EDTA es una molécula que contiene 4 grupos de ácidos carboxílicos los cuales tienen la capacidad de quelar el calcio (Osorio y cols., 2005). En medicina, EDTA es usado en la terapia de quelación para tratar la hipercalcemia (Kwon y cols., 2004). Por lo tanto, una pérdida de iones  $\text{Ca}^{+}$  sobre la superficie de la dentina puede ser esperada debido la propiedad substractiva del EDTA. Tras la aplicación del EDTA una cantidad menor de iones de  $\text{Ca}^{+}$  se encuentran disponibles en la superficie del diente, y la esperada unión química con los cementos autoadhesivos disminuye, perjudicando el resultado final de fuerza de unión. Sin embargo algunos autores abogan el uso del EDTA como sustituto del  $\text{H}_3\text{PO}_4$  de los sistemas adhesivos (Osorio y cols., 2005; Torii y cols., 2003), pero mucho cuidado se debe tener cuando de la evaluación de la unión de cementos autoadhesivos se trata. Los resultados de fuerza de unión (Tabla III), tipo de fractura (Tabla IV) y evaluaciones morfológicas de la interface sugieren que un protocolo con un grabado más fuerte es necesario para promover la infiltración del cemento y la adhesión química a los sustratos dentarios. Eso es debido a que el EDTA no penetra completamente a través del barrillo dentinario con 60 segundos de aplicación.

Los resultados soportan el rechazo de la segunda hipótesis nula que altos valores microtensión no dependen del agente de unión usado, una vez que los mayores valores de fuerza de unión son dependientes del material empleado. RelyX Unicem<sup>®</sup> fue el

menos influenciado por los distintos pretratamientos de la dentina. La composición y propiedades de los cementos de resina autoadhesivos son similares a los composites (Kamada y cols., 2007). Todos los cementos probados contienen monómeros ácidos de ésteres fosfóricos (Tabla I). Pese a eso, variaciones en las propiedades químicas y mecánicas de los cementos, como su formulación, fuerza de tensión, fuerza flexural y modulo de Young (Gerth y cols., 2006; Hasegawa y cols., 1999) son importantes para las características mecánicas como la fuerza de microtensión. RelyX Unicem<sup>®</sup> contiene partículas de vidrio en su composición, lo cual indica que algunas características de los cementos de ionomero de vidrio podrían esperarse (Han y cols., 2007). Gerth y cols. (2006) observaron un incremento de la interacción química con iones Ca<sup>+</sup> de la hidroxiapatita y una mejor polimerización para el RelyX Unicem<sup>®</sup> comparando con otro cemento de resina autoadhesivo. Este patrón ayudaría a explicar las propiedades adhesivas del RelyX Unicem<sup>®</sup> comparado con los cementos de resina autoadhesivos testados en el presente estudio. Sin embargo, cabe enfatizar que no se ha observado una detectable capa híbrida cuando el RelyX Unicem<sup>®</sup> fue cementado a la dentina sin tratamiento. Este cemento presenta una interacción superficial pero continua con la dentina subyacente (Fig. 1A) diferentemente de las interfaces observadas para MaxCem<sup>®</sup> (Fig. 2A) y Multilink Sprint<sup>®</sup> (Fig. 3A) las cuales estaban completamente descementadas de la dentina superficial.

Los cementos de resina evaluados presentan distintas propiedades y no pueden ser considerados un grupo homogéneo. La composición química puede diferenciar sus comportamientos adhesivos y afectar significativamente su fuerza de unión. Diferencias en el porcentaje de carga y tamaño de las partículas, así como el pH (Tabla I) de los cementos de resina podría influenciar el resultado de su performance adhesiva y estar correlacionada con los fallos cohesivos del cemento (Gogos y cols., 2007). Por lo tanto,

a parte de la composición, los cementos de resina autoadhesivos solo interactúan con la dentina superficialmente sin aparentar formación de capa híbrida o “*tags*” de resina, demostrando una pobre interacción con la dentina subyacente (De Munck y cols., 2004; Al-Assaf y cols., 2007; Goracci y cols., 2006). Observaciones en MEB de la superficie dentinaria sin tratamiento (Figs. 1A, 2A, y 3A) confirman que el mecanismo de unión de esos cementos simplificados a la dentina necesitan futuras mejoras (como por ejemplo una mejor infiltración y unión química a la dentina), una vez que no se aprecia una desmineralización y una verdadera hibridización cuando se comparó a los grupos tratados con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (Figs. 1B, 2B, y 3B) y imprimador de autograbado (Figs. 1D, 2D, y 3D). La presencia de “*tags*” de resina en los túbulos dentinarios significa que los orificios de los túbulos estaban abiertos lo suficientemente para permitir la entrada de la resina y la hibridización de las fibras de colágeno que lo circundan, consiguiendo así un mejor sellado del túbulo. Esta interacción más intensa parece ser clínicamente relevante. No obstante, no es claro cuanto de las propiedades mecánicas del composite se deben a la interacción química con los componentes del diente y/o al tipo de interacción micromecánica (Gerth y cols., 2006).

Aunque los cementos autoadhesivos son pensados para grabar e imprimir simultáneamente la superficie de la dentina, los resultados de fuerza de unión conseguidos en el presente estudio confirman que el previo grabado ácido con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> afecta positivamente la fuerza de unión de los cementos autoadhesivos, basados en dos tipos de mecanismo: (1) aumento del imbricamiento micromecánico con la ayuda a la infiltración de los monómeros de resina a través de los espacios interfibrilares desmineralizados, y (2) la promoción del “*dentinal water outflow*” (aumento de la permeabilidad de los capilares dentinarios, consecuentemente promoviendo un mayor

aporte de agua) lo cual acentúa la reacción ácido-base del cemento y como consecuencia su interacción química con la superficie de la dentina.

La simplificación muy probablemente facilita el manejo de los materiales para los clínicos, pero también, muy probablemente compromete la eficacia de unión de los cementos de resina autoadhesivos. Aún queda por determinar si el condicionamiento de la dentina con ácidos fuertes antes del cementado con esos cementos simplificados conduce a altos valores de unión a largo plazo, y también si la creación de capas híbridas mejora la calidad de los sustratos dentinarios.

El grado de degradación de la unión resina-dentina es dependiente del material, siendo el principal factor el potencial de unión química de los monómeros funcionales de la resina adhesiva. No obstante, otros factores como los cambios de pH, cargas oclusales, y desafíos enzimáticas también podrían contribuir a la degradación de la unión resina-dentina. Por lo tanto, a la luz de los resultados obtenidos se manifiesta la necesidad de investigaciones a largo plazo que valoren la performance de esos cementos simplificados, buscando así formulaciones con mejores características tras la polimerización y capaces de promover una unión duradera a un sustrato tan complejo como la dentina afectada por caries.

## **CERÁMICA**

Los resultados del presente estudio revelaron que el tratamiento de superficie de IPS Empress® 2 con ácido hidrofúorhídrico y silanización mejoran los valores de fuerza de unión sin tener en cuenta el cemento utilizado. Así, el cemento autoadhesivo y el cemento convencional de resina presentan diferentes performances en ambas



condiciones de tratamiento (sin tratamiento y HF+SIL). Por lo tanto ambas hipótesis nulas tienen que ser rechazadas.

La asociación de HF+SIL mejora positivamente la efectividad de la unión de todos los cementos evaluados. El grabado con ácido fluorhídrico con soluciones entre 2,5% y 10 % aplicados durante 30 segundos a 3 minutos (tiempo de grabado depende de la microestructura de la cerámica), logra alcanzar adecuada textura de superficie y rugosidad (Della Bona y cols., 2004) cuando aplicado a cerámicas con base de disilicato de litio. De acuerdo con Höland y cols. (2000), la fase primaria cristalina de la cerámica vítrea IPS Empress<sup>®</sup> 2 es formada por cristales alargados de disilicato de litio, con una segunda fase compuesta por ortofosfato de litio y una matriz vítrea alrededor de ambas fases cristalinas.

Kato y cols.(2000) compararon la abrasión por chorreado de partículas con distintos agentes de grabado ácido y encontraron que el ácido hidrofluorhídrico y el ácido sulfúrico-hidrofluorhídrico promueven los más altos y más durables valores de fuerza de unión. En el presente estudio, el ácido hidrofluorhídrico al 5% fue utilizado. El proceso de grabado químico de esta cerámica puede ser explicado por la preferencia de reacción del ácido hidrofluorhídrico por la matriz vítrea y por la segunda fase cristalina de la cerámica formando hexafluorsilicatos (Thurmond y cols., 1994; Chen y cols., 1998). Estos silicatos son removidos por el lavado con agua, resultando en una superficie parecida a un panal (Chen y cols., 1998). Cristales alargados e irregularidades poco profundas fueron también observadas por Borges y cols. (2003) tras el grabado ácido con HF al 10% por 20 segundos.

Otro factor importante para una suficiente unión de la resina a las cerámicas a base de silica es la aplicación del agente de unión silano (Della Bona y cols., 2000; Chen y cols., 1998). Diversos agentes de unión silano están disponibles y ellos pueden

ser categorizados en 3 tipos: Silanos no hidrolizados de un frasco, silanos pre-hidrolizados de un frasco, y silanos de 2 o 3 frascos (Blatz y cols., 2003).

Los silanos suministrados como un sistema de frasco único ya están hidrolizados. Para aquellos suministrados como 2 componentes separados, la hidrólisis ocurre momentos antes de la aplicación, tras mezclar los dos componentes. Aunque la literatura demuestra que diferentes resultados son obtenidos de acuerdo con el tipo de silano empleado (Bailey 1989; Lu y cols., 1992) el presente estudio no pretende comparar la eficacia de diferentes tipos de silano. Monobond-S Ceramic Primer<sup>®</sup> es una solución pre-activada de una fase basada en moléculas 3-MPS, y fue elegido porque esta listo para utilizarlo sin necesidad de mezcla.

Esta solución es compuesta de moléculas bi-funcionales que unen dióxido de silica con grupos  $-OH$  (“*hydrogen bonds*”) en la superficie de la cerámica (Bailey 1989), y usualmente contienen un agente de unión silano y un ácido débil, los cuales mejoran la formación de uniones silanas (uniones químicas covalentes) (Barghi 2000). Ellos también tienen un grupo funcional degradable que copolimerizase con la matriz orgánica de la resina (Söderholm y Shang, 1993). Muchos autores demostraron previamente que la silanización también incrementa la mojabilidad de la superficie de la cerámica (Filho y cols., 2004; Bailey 1989; Söderholm y Shang, 1993). Mejorías en la retención micromecánica de la cerámica promovidas por la unión de esos 2 pretratamientos probablemente contribuyeron a obtener mayores valores de  $\mu TBS$  para todos cementos de resina evaluados en este estudio.

Foxton y cols. (2002) encontraron que la superficie de la cerámica grabada tiene el pH alterado y un incremento en la concentración de iones  $-OH$  en la superficie. Tras el tratamiento con silano, la adición de algunas moléculas de agua-hidrógeno resulta en radicales  $O^{\cdot-}$  que mejoraran la activación de las moléculas silano ( $Si^+$ ) (Foxton y cols.,

2002). Estos tratamientos posiblemente resultan en significativos cambios de la morfología de superficie por el incremento del área de superficie, lo que favorece la capacidad de todos los agentes cementantes en fluir dentro de las áreas microretentivas, optimizando la interacción microscópica entre la cerámica y el cemento de resina (Della Bona y cols., 2004; Söderholm y Shang, 1993). Este incremento en la capacidad de unión ha sido previamente reportado por Özcan y cols. (2001).

En este estudio, la efectividad de unión de un nuevo cemento RelyX Unicem<sup>®</sup> con un simplificado procedimiento de aplicación fue comparada a 2 cementos de resina convencionales. Hasta ahora, muy pocos datos respecto a valores de  $\mu$ TBS de este cemento a las cerámicas de disilicato de litio son disponibles. De acuerdo con el fabricante, la adhesión con este cemento autoadhesivo puede obtenerse sin ningún pretratamiento (tales como grabado, aplicación de primer o adhesivo). Durante el primer minuto de mezcla, el pH del RelyX Unicem<sup>®</sup> es bajo, menor que 2 (según el fabricante). Esta acidez conferida por metacrilatos del ácido fosfórico presentes en la formulación del RelyX Unicem<sup>®</sup> fue efectiva en promover los mayores valores de unión a la superficie de la cerámica sin tratamiento, cuando comparado a los otros cementos de resina evaluados. Sin embargo, hay que enfatizar que el tratamiento de la cerámica IPS Empress 2<sup>®</sup> con HF al 5% y silano produjeron un impacto beneficioso sobre los valores de  $\mu$ TBS para todos los cementos, incluyendo el RelyX Unicem<sup>®</sup>. De hecho, los resultados del presente estudio están en concordancia con el trabajo de De Munck y cols. (2004) que reportaron que la aplicación previa de ácido fosfórico probablemente incrementaba los valores de fuerza de unión del RelyX Unicem<sup>®</sup> unido a la superficie del esmalte.

Los resultados alcanzados sostienen los presentados por Piwowarczyk y cols. (2004) que observaron mayores valores de unión (test de cizalla) en la superficie de la

cerámica IPS Empress<sup>®</sup> 2 tratada con grabado de HF y silano para los cementos Variolink<sup>®</sup> (17,2 MPa) y RelyX Unicem<sup>®</sup> (16,8 MPa), cuando se comparó con el Panavia F<sup>®</sup> (10 MPa). Algunos autores atribuyen la pobre performance adhesiva del Panavia F<sup>®</sup> al efecto de la inhibición de polimerización ejercida por el monómero ácido presente en la formulación del ED Primer<sup>®</sup> (Salz y cols., 2005; Mak y cols., 2002). De acuerdo con Salz y cols. (2005), la lenta polimerización de este cemento es debido a la incompatibilidad de los peróxidos con los componentes ácidos de la pasta adhesiva del cemento.

Es evidente en la literatura que el ciclado mecánico es un método común para la evaluación in vitro de materiales dentales que puede afectar la unión de los cementos de resina a las distintas cerámicas: YTZP-, cerámica de alto contenido en alumina, infiltrados de vidrio- alumina/zirconia-, y cerámicas vítreas (Wegner y Kern, 2000; Friederich y Kern, 2002; Özcan y Vallittu, 2003; Roulet y cols., 1995; Özcan y cols., 2001; Kern y Thompson, 1995). En este estudio, el resultado del estrés térmico causó un aumento en el porcentaje de pérdida de especímenes (*debonding*) para especímenes del grupo control, mientras que para el grupo HF+SIL esta tendencia no fue observada. Tal conducta sugiere una peor adhesión en estos primeros grupos (sin importar el cemento), como consecuencia de una pobre rugosidad en la superficie de la cerámica y a la alta viscosidad de los cementos de resina, resultando en una penetración muy superficial de los cementos de resina a través de la subsuperficie de la cerámica. Las diferencias entre los grupos de las cerámicas tratadas con HF+SIL y grupos control (sin tratamiento) también confirman esta tendencia.

Respecto al test mecánico de fuerza de unión, el presente estudio empleó el método de microtensión para investigar la fuerza de unión entre diferentes materiales de cementación y tratamientos de superficie de la cerámica. Como se ha demostrado por

estudios de análisis de estrés de elemento finito, la no uniformidad en la distribución del estrés generado en la interfase durante los tests de fuerza de unión convencionales o de cizalla podría conducir a la iniciación de fracturas en los fallos de la interfase o dentro del substrato en regiones de gran localización de estrés (Della Bona y cols., 2003). Este tipo de fractura (normalmente cohesivo en el substrato) proporciona información limitada sobre la verdadera fuerza de unión (Bottino y cols., 2005). El uso de especímenes en forma de barrita con área de sección reducida ( $1.0 \pm 0.1 \text{ mm}^2$ ) conlleva a una distribución del estrés más uniforme a través de la interfase, por consiguiente aumentando el porcentaje de fallos adhesivos entre la cerámica y el cemento de resina. Nuestros resultados están en concordancia con los de Della Bona y cols. (2000), quienes encontraron que la mayoría de los fallos obtenidos de test de microtensión de composites unidos a materiales de cerámica inyectada ocurrieron entre la zona de adhesión. Este método está pensado para que se obtengan resultados más precisos para validar el actual potencial adhesivo de las uniones evaluadas (Della Bona y cols., 2003; Bottino y cols., 2005).

En conclusión, debe de ser considerado que los test *in vitro* son más simplificados que las condiciones *in vivo*. Los dientes en el medio oral están continuamente sujetos a diferentes tipos de estreses que podrían dañar la eficacia de unión de los agentes de unión (van Dijken 1999). En el presente estudio, los bloques planos de composite fueron unidos a una superficie plana de cerámica, lo que representa una situación de mínimo estrés visto que existe irrestricta tensión de contracción del cemento de resina (Shirai y cols., 2005). Clínicamente, cuando se asientan coronas indirectas como *inlays* u *onlays*, el Factor C de la cavidad podría ser mayor, y la contracción postgel podría tirar de las uniones del cemento de gingival, axial y porciones bajas de las paredes proximales (van Dijken 1999; Shirai y cols., 2005). Tal

factor de configuración podría tener una potencial valía en predecir el comportamiento y longevidad de las restauraciones, porque esto está relacionado a la capacidad de la restauración de liberar estrés por disipación (van Dijken 1999). Por lo tanto, futuras investigaciones a largo plazo y trabajos clínicos son necesarios, para mejorar la terapéutica adhesiva no solo para desarrollar materiales más rápidos y fáciles de emplear, pero también mejorar la cualidad y durabilidad a largo plazo de las uniones de resina creadas en los tratamientos dentales.

## 7. CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos, y con las limitaciones de nuestro estudio, se ha podido concluir que:

1. El pretratamiento de superficies de esmalte con ácido fosfórico produjo una influencia positiva en la adhesión de cementos de resina autoadhesivos. Su mecanismo de unión puede ser atribuido a una interdigitación micromecánica promovida por el aumento en la rugosidad superficial, probablemente combinada con una interacción química entre la hidroxiapatita residual y los ésteres fosforitos metacrilados de los cementos autoadhesivos. Consecuentemente, la particular ventaja de ahorro de tiempo clínico promovida por estos materiales se hace a expensas de una reducción en la calidad adhesiva.

2. El pretratamiento de superficies de dentina con ácido fosfórico tuvo una influencia positiva en las fuerzas de unión de los cementos autoadhesivos. Por lo tanto, la omisión de esta etapa, generalmente indicada por los fabricantes, no se sostiene como la técnica más apropiada para el cementado con estos materiales en superficies de dentina.

3. El tratamiento de las superficies de cerámica de disilicato de litio con una combinación de ácido hidrofúorhídrico y silano previamente al cementado con agentes de cementado a base de resina. De entre todos los materiales testados, el cemento autoadhesivo RelyX Unicem presentó los más altos valores de unión, tanto en

superficies tratadas como en superficies no tratadas. No obstante, el uso de este material bajo las instrucciones del fabricante no parece ser la más indicada, ya que mayores valores de resistencia adhesiva son obtenidos tras el tratamiento de las superficies de porcelana con el tandem ácido hidrofúorídrico + silano.



## 8. REFERENCIAS

Abo-Hamar SE, Hiller KA, Jung H, Federlin M, Friedl KH, Schmalz G. Bond strength of a new universal self-adhesive resin luting cement to dentin and enamel. *Clin Oral Investig* 2005;9:161-7.

Aguilar-Mendoza JA, Rosales-Leal JI, Rodriguez-Valverde MA, Cabrerizo-Vilchez MA. Effect of acid etching on dentin wettability and roughness: self-etching primers versus phosphoric acid. *J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater* 2008; 84B:277–285.

Al-Assaf K, Chakmakchi M, Palaghias G, Karanika-Kouma A, Eliades G. Interfacial characteristics of adhesive luting resins and composites with dentine. *Dent Mater* 2007;23:829-39.

Alvarez-Fernandez MA, Pena-Lopez JM, Gonzalez-Gonzalez IR, Olay-Garcia MS. Características generales y propiedades de las cerámicas sin metal. *RCOE* 2003; 8: 525-546.

Andersson M, Odén A. A new all-ceramic crown. A dense-sintered, high-purity alumina coping with porcelain. *Acta Odontol Scand.* 1993; 51: 59-64.

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

Bailey JH. Porcelain-to-composite bond strengths using four organosilane materials. *J Prosthet Dent* 1989;61:174-7.

Banomyong D, Palamara JE, Burrow MF, Messer HH. Effect of dentin conditioning on dentin permeability and micro-shear bond strength. *Eur J Oral Sci* 2007;115:502-9.

Barghi N. To silanate or not to silanate: making a clinical decision. *Compend Contin Educ Dent* 2000;21:659-62.

Barkmeier WW, Shaffer SE, Gwinnett AJ. Effects of 15 vs 60 second enamel acid conditioning on adhesion and morphology. *Oper Dent*. 1986; 11:111-116.

Baumgartner JC, Cuenin PR. Efficacy of several concentrations of sodium hypochlorite for root canal irrigation. *J Endod*. 1992; 18: 605-612.

Behr M, Rosentritt M, Regnet T, Lang R, Handel G. Marginal adaptation in dentin of a self-adhesive universal resin cement compared with well-tried systems. *Dent Mater*. 2004; 20: 191-197.

Blatz MB, Sadan A, Kern M. Resin-ceramic bonding: a review of the literature. *J Prosthet Dent* 2003; 89:268-274.

Borges GA, Sophr AM, de Goes MF, Sobrinho LC, Chan DC. Effect of etching and airborne particle on the microstructure of different dental ceramics. *J Prosthet Dent* 2003;89:479-88.

Bottino M, Valandro LF, Scotti R, Buso L. Effect of surface treatments on the resin bond to zirconium-based ceramic. *Int J Prosthodont* 2005;18:60-5.

Braga R, Cesar PF, Gonzaga CC. Mechanical properties of resin cements with different activation modes. *J Oral Rehabil* 2002; 29: 257-262.

Brudevold F, Steadman LT, Smith FA. Inorganic and organic components of tooth structure. *Ann N Y Acad Sci.* 1960; 29: 110-132.

Burke FJ. Trends in indirect dentistry: 3. Luting materials. *Dent Update* 2005; 32: 251-254.

Busscher HJ, Retief DH, Arends J. Relationship between surface-free energies of dental resins and bond strengths to etched enamel. *Dent Mater.* 1987; 3: 60-63.

Burke, FJ. Trends in indirect dentistry: 3. Luting materials. *Dent Update* 2005; 32: 251-254.

Caldwell RC, Muntz ML, Gilmore RW, Pigman W. Microhardness studies of intact surface enamel. *J Dent Res.* 1957; 36: 732-738.

Cantoro A, Goracci C, Carvalho CA, Coniglio I, Ferrari M. Bonding potential of self-adhesive luting agents used at different temperatures to lute composite onlays. *J Dent* 2009;37:454-461.

Carrigan PJ, Morse DR, Furst ML, Sinai IH. A scanning electron microscopic evaluation of human dentinal tubules according to age and location. *J Endod.* 1984; 10: 359-363.

Carvalho RM, Pegoraro TA, Tay FR, Pegoraro LF, Silva NR, Pashley DH. Adhesive permeability affects coupling of resin cements that utilize self-etching primers to dentine. *J Dent* 2004;32:55-65.

Carvalho RM, Tay FR, Sano H, Yoshiyama M, Pashley DH. Long-term mechanical properties of EDTA-demineralized dentin matrix. *J Adhes Dent* 2000; 2: 193-199.

Casselli DS, Martins LR. Postoperative sensitivity in Class I composite resin restorations in vivo. *J Adhes Dent* 2006; 8: 53-58.

Chen JH, Matsumura H, Atsuta M. Effect of different etching periods on bond strength of composite resin to a machinable porcelain. *J Dent* 1998;26:53-8.

Cheung, GS. Reducing marginal leakage of posterior composite resin restorations: a review of clinical techniques. *J Prosthet Dent* 1990; 63: 286-288.

Chiche G, Pinault A. *Protesis fija estética en dientes anteriores*. Barcelona: Masson, 2000.

De Goes MF, Pachane GC, García-Godoy F. Resin bond strength with different methods to remove excess water from the dentin. *Am J Dent* 1997; 10: 298-301.

de Groot K, de Visser AC, Driessen AA, Wolke JG. Improved cements containing phosphate polymers. *J Dent Res* 1980; 59: 1493-1496.

De Munck J, Vargas M, Van Landuyt K, Hikita K, Lambrechts P, Van Meerbeek B. Bonding of an auto-adhesive luting material to enamel and dentin. *Dent Mater* 2004; 20: 963-971.

Della Bona, A. Restaurações estéticas indiretas para dentes anteriores. In: Busato, AL.; Hernandez PA.; Macedo, RP. *Dentística: restaurações estéticas*. Sao Paulo: Editora Artes Médicas, 2002. p 575-601.

Della Bona A, Anusavice KJ, Mecholsky JJ Jr. Failure analysis of resin composite bonded to ceramic. *Dent Mater* 2003; 19: 693-699.

Della Bona A, Anusavice KJ, Shen C. Microtensile strength of composite bonded to hot-pressed ceramic. *J Adhes Dent* 2000;2:305-13.

Della Bona A, Shen C, Anusavice KJ. Work of adhesion of resin on treated lithia disilicate-based ceramic. *Dent Mater* 2004; 20: 338-344.

Dias WR, Pereira PN, Swift EJ Jr. Effect of bur type on microtensile bond strengths of self-etching systems to human dentin. *J Adhes Dent* 2004; 6: 195-203.

Diaz-Arnold AM, Vargas MA, Haselton DR. Current status of luting agents for fixed prosthodontics. *J Prosthet Dent* 1999; 81: 135-141.

Dursun E, Wiechmann D, Attal JP. The effect of moisture on the shear bond strength of gold alloy rods bonded to enamel with a self-adhesive and a hydrophobic resin cement. *Eur J Orthod.* 2009; 29. [Epub ahead of print]

Duarte S Jr, Botta AC, Meire M, Sadan A. Microtensile bond strengths and scanning electron microscopic evaluation of self-adhesive and self-etch resin cements to intact and etched enamel. *J Prosthet Dent* 2008; 100:203-10.

El Zohairy AA, De Gee AJ, Mohsen MM, Feilzer AJ. Microtensile bond strength testing of luting cements to prefabricated CAD/CAM ceramic and composite blocks. *Dent Mater* 2003; 19: 575-583.

El Zohairy A, De Gee A, Mohsen M, Feilzer A. Effect of conditioning time of self-etching primers on dentin bond strength of three adhesive resin cements. *Dent Mater* 2005; 21: 83-93.

Erhardt MC, Cavalcante LM, Pimenta LA. Influence of phosphoric acid pretreatment on self-etching bond strengths. *J Esthet Restor Dent* 2004;16:33-40.

Erickson RL, Barkmeier WW, Latta MA. The role of etching in bonding to enamel: a comparison of self-etching and etch-and-rinse adhesive systems. *Dent Mater* 2009;25:1459-1467.

Erickson RL. Mechanism and clinical implications of bond formation for two dentin bonding agents. *Am J Dent* 1989; 2 Spec No: 117-123.

Erickson RL. Surface interactions of dentin adhesive materials. *Oper Dent* 1992; Suppl 5:81-94.

Filho AM, Vieira LC, Araújo E, Júnior SM. Effect of different ceramic surface treatments on resin microtensile bond strength. *J Prosthodont* 2004;13:28-35.

Fogel HM, Marshall FJ, Pashley DH. Effects of distance from the pulp and thickness on the hydraulic conductance of human radicular dentin. *J Dent Res* 1988; 67: 1381-1385.

Foxton RM, Nakajima M, Tagami J, Miura H. Effect of acidic pretreatment combined with a silane coupling agent on bonding durability to silicon oxide ceramic. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 2005; 73: 97-103.

Foxton RM, Pereira PN, Nakajima M, Tagami J, Miura H. Durability of the dual-cure resin cement/ceramic bond with different curing strategies. *J Adhes Dent* 2002;4:49-59.

Fraga R, Luca-Fraga L, Pimenta LA. Physical properties of resinous cements: an in vitro study. *J Oral Rehabil* 2000, 27: 1064-1067.

Frankenberger R, Krämer N, Petschelt A. Technique sensitivity of dentin bonding: effect of application mistakes on bond strength and marginal adaptation. *Oper Dent*. 2000; 25: 324-330.

Friederich R, Kern M. Resin bond strength to densely sintered alumina ceramic. *Int J Prosthodont* 2002;15:333-8.

Fuentes V, Ceballos L, Osorio R, Toledano M, Carvalho RM, Pashley DH. Tensile strength and microhardness of treated human dentin. *Dent Mater* 2004; 20: 522-529.

Furukawa K, Inai N, Tagami J. The effects of luting resin bond to dentin on the strength of dentin supported by indirect resin composite. *Dent Mater* 2002;18:136-42.

Fusayama T, Nakamura M, Kurosaki N, Iwaku M. Non-pressure adhesion of a new adhesive restorative resin. *J Dent Res* 1979; 58: 1364-1370.

Garberoglio R, Brännström M. Scanning electron microscopic investigation of human dentinal tubules. *Arch Oral Biol* 1976; 21: 355-362.

Gerth HU, Dammaschke T, Zuchner H, Schafer E. Chemical analysis and bonding reaction of RelyX Unicem and Bifix composites - a comparative study. *Dent Mater* 2006; 22: 934-941.

Gilpatrick RO, Ross JA, Simonsen RJ. Resin-to-enamel bond strengths with various etching times. *Quintessence Int* 1991; 22: 47-49.

Gogos C, Stavrianos C, Kolokouris I, Economides N, Papadoyannis I. Shear bond strength of two resin cements to human root dentin using three dentin bonding agents. *Oper Dent* 2007; 32: 31-36.

Goldberg M, Septier D, Lécolle S, Vermelin L, Bissila-Mapahou P, Carreau JP, Gritli A, Bloch-Zupan A. Lipids in predentine and dentine. *Connect Tissue Res* 1995; 33: 105-114.

Gottlieb EW, Retief DH, Jamison HC. An optimal concentration of phosphoric acid as an etching agent. Part I: Tensile bond strength studies. *J Prosthet Dent* 1982; 48: 48-51.

Goracci C, Cury AH, Cantoro A, Papacchini F, Tay FR, Ferrari M. Microtensile bond strength and interfacial properties of self-etching and self-adhesive resin cements used to lute composite onlays under different seating forces. *J Adhes Dent* 2006; 8: 327-335.

Griffith AA. The phenomena of rupture and flow in solids. *Phil Trans Roy Soc London* 1920; A221: 308-311.

Gwinnett AJ. The ultrastructure of the "prismless" enamel of permanent human teeth. *Arch Oral Biol* 1967; 12: 381-388.

Gwinnett AJ. Histologic changes in human enamel following treatment with acidic adhesive conditioning agents. *Arch Oral Biol* 1971; 16: 731-738.

Gwinnett AJ. Moist versus dry dentin: its effect on shear bond strength. *Am J Dent* 1992; 5: 127-129.

Gwinnett AJ. Quantitative contribution of resin infiltration/hybridization to dentin bonding. *Am J Dent* 1993; 6: 7-9.

Gwinnett AJ, Buonocore MG. Adhesives and caries prevention; A preliminary report. *Br Dent J* 1965; 20; 119: 77-80.



Gwinnett AJ, Kanca JA 3rd. Micromorphology of the bonded dentin interface and its relationship to bond strength. *Am J Dent* 1992; 5: 73-77.

Habelitz S, Balooch M, Marshall SJ, Balooch G, Marshall GW Jr. *In situ* atomic force microscopy of partially demineralized human dentin collagen fibrils. *J Struct Biol* 2002; 138: 227-236.

Han L, Okamoto A, Fukushima M, Okiji T. Evaluation of physical properties and surface degradation of self-adhesive resin cements. *Dent Mater J* 2007; 26: 906-914.

Hasegawa T, Itoh K, Koike T, Yukitani W, Hisamitsu H, Wakumoto S, et al. Effect of mechanical properties of resin composites on the efficacy of the dentin bonding system. *Oper Dent* 1999; 24: 323-330.

Hikita K, Van Meerbeek B, De Munck J, Ikeda T, Van Landuyt K, Maida T, Lambrechts P, Peumans M. Bonding effectiveness of adhesive luting agents to enamel and dentin. *Dent Mater* 2007; 23: 71-80.

Hölland W, Schweiger M, Frank M, Rheinberger V. A comparison of the microstructure and properties of the IPS Empress 2 and the IPS Empress glass-ceramic. *J Biomed Mater Res* 2000;53:297-303.

Hooshmand T, van Noort R, Keshvad A. Storage effect of a pre-activated silane on the resin to ceramic bond. *Dent Mater* 2004; 20: 635-642.

International Organization for Standardization. ISO TR 11405 dental materials guidance on testing of adhesion tooth structure. Geneva Switzerland: WHO, 1993.

Con formato: Numeración y viñetas

Jayasooriya PR, Pereira PN, Nikaido T, Tagami J. Efficacy of a resin coating on bond strengths of resin cement to dentin. *J Esthet Restor Dent* 2003;15:105-13.

Kato G, Nakabayashi N. The durability of adhesion to phosphoric acid etched, wet dentin substrates. *Dent Mater* 1998; 14: 347-352.

Kato H, Matsumura H, Atauta M. Effect of etching and sandblasting on bond strength to sintered porcelain of unfilled resin. *J Oral Rehabil* 2000;27:103-10.

Kamada K, Taira Y, Yoshida K, Atsuta M. Effect of four silane coupling agents on bonding of two resin-modified glass ionomer cement to a machinable ceramic. *Dent Mater J* 2007;26:240-4.

Kern M, Thompson VP. Bonding to glass infiltrated alumina ceramic: adhesive methods and their durability. *J Prosthet Dent* 1995; 73: 240-249.

Komine F, Tomic M, Gerds T, Strub JR. Influence of different adhesive resin cements on the fracture strength of aluminum oxide ceramic posterior crowns. *J Prosthet Dent* 2004; 92: 359-364.

Kugel G, Ferrari M. The science of bonding: from first to sixth generation. *J Am Dent Assoc* 2000;131 Suppl: 20S-25S.

Kwon YS, Song YS, Kim JC. New treatment for treatment keratopathy: superficial lamellar keratectomy, EDTA chelation and amniotic membrane transplantation. *J Korean Med Sci* 2004;19:611-5.

Lopes HP, Siqueira-Jr JF, Carlos Nelson Elias. Substâncias químicas empregadas no preparo dos canais radiculares. In: Lopes HP, Siqueira-Jr JF. Endodontia: Biologia e Técnica. 2. ed., Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.A.; 2004. p. 535-579

Månson-Rahemtulla B, Retief DH, Jamison HC. Effect of concentrations of phosphoric acid on enamel dissolution. *J Prosthet Dent* 1984; 51: 495-498.

Mak YF, Lai SC, Cheung GS, Chan AW, Tay FR, Pashley DH. Micro-tensile bond testing of resin cements to dentin and an indirect resin composite. *Dent Mater* 2002; 18: 609-621.

Marshall GW Jr. Dentin: microstructure and characterization. *Quintessence Int* 1993; 24: 606-617.

Marshall GW Jr, Balooch M, Kinney JH, Marshall SJ. Atomic force microscopy of conditioning agents on dentin. *J Biomed Mater Res* 1995; 29: 1381-1387.

Marshall GW Jr, Marshall SJ, Kinney JH, Balooch M. The dentin substrate: structure and properties related to bonding. *J Dent* 1997; 25: 441-458.

Martín de las Heras S, Valenzuela A, Overall CM. The matrix metalloproteinase gelatinase A in human dentine. *Arch Oral Biol* 2000; 45: 757-765.

Matinlinna JP, Lassila LV, Vallittu PK. The effect of five silane coupling agents on the bond strength of a luting cement to a silica-coated titanium. *Dent Mater* 2007 23:1173-1180.

MaxCem. Technical Product Profile 2007. <[www.kerrdental.com](http://www.kerrdental.com)>

Mazzitelli C, Monticelli F, Osorio R, Casucci A, Toledano M, Ferrari M. Effect of simulated pulpal pressure on self-adhesive cements bonding to dentin. *Dent Mater* 2008;24:1156-63.

McLean JW, Hughes TH. The reinforcement of dental porcelain with ceramic oxides. *Br Dent J* 1965; 21;119: 251-267.

Mecholsky JJ Jr. Fracture mechanics principles. *Dent Mater* 1995; 11: 111-112.

Meckel AH, Griebstein WJ, Neal RJ. Structure of mature human dental enamel as observed by electron microscopy. *Arch Oral Biol* 1965; 10: 775-783.

Meola MT, Papaccio G. A scanning electron microscope study of the effect of etching time and mechanical pre-treatment on the pattern of acid etching on the enamel of primary teeth. *Int Dent J* 1986; 36: 49-53.

Monticelli F, Osorio R, Toledano M, Goracci C, Tay FR, Ferrari M. Improving the quality of the quartz fiber postcore bond using sodium ethoxide etching and combined silane/adhesive coupling. *J Endod* 2006; 32: 447-451.

Monticelli F, Osorio R, Mazzitelli C, Ferrari M, Toledano M. Limited decalcification/diffusion of self-adhesive cements into dentin. *J Dent Res* 2008;87:974-979.

Moszner N, Salz U, Zimmermann J. Chemical aspects of self-etching enamel-dentin adhesives: A systematic review. *Dent Mater* 2005; 21: 895-910.

Nakabayashi N, Kojima K, Masuhara E. The promotion of adhesion by the infiltration of monomers into tooth substrates. *J Biomed Mater Res* 1982; 16: 265-273.

Nakabayashi N, Nakamura M, Yasuda N. Hybrid layer as a dentin-bonding mechanism. *J Esthet Dent* 1991; 3: 133-138.

Nakabayashi N, Saimi Y. Bonding to intact dentin. *J Dent Res* 1996; 75: 1706-1715.

Nakabayashi N, Pashley DH. Hybridization of dental hard tissues. Quintessence Editora LTDA; 2000.

Nicholson J, McKenzie M. The properties of polymerizable luting cements. *J Oral Rehabil* 1999; 26: 767-774.

Nunes TG, Polido M, Amorim A, Nunes SG, Toledano M. Multinuclear magnetic resonance studies on the chemical interaction of a self-etching adhesive with radicular and coronal human dentin. *J Mater Sci Mater Med* 2007; 18: 2093-2099.

Ogata M, Okuda M, Nakajima M, Pereira PN, Sano H, Tagami J. Influence of the direction of tubules on bond strength to dentin. *Oper Dent* 2001; 26: 27-35.

Osorio R, Erhardt MC, Pimenta LA, Osorio E, Toledano M. EDTA treatment improves resin-dentin bonds' resistance to degradation. *J Dent Res* 2005; 84: 736-740.

Ozcan MJ, Vallittu PK. Effect of surface conditioning methods on the bond strength of luting cement to ceramics. *Dent Mater* 2003; 19: 725-731.

Panighi M, G'Sell C. Effect of the tooth microstructure on the shear bond strength of a dental composite. *J Biomed Mater Res* 1993; 27: 975-981.

Pashley DH. Smear layer: physiological considerations. *Oper Dent Suppl* 1984; 3: 13-29.

Pashley DH. Clinical correlations of dentin structure and function. *J Prosthet Dent* 1991; 66: 777-781.

Pashley DH, Sano H, Ciucchi B, Yoshiyama M, Carvalho RM. Adhesion testing of dentin bonding agents: A review. *Dent Mater* 1995; 11: 117-125.

Pashley DH, Carvalho RM. Dentine permeability and dentine adhesion. *J Dent* 1997; 25: 355-372.

Pashley DH, Tay FR. Aggressiveness of contemporary self-etching adhesives. Part II: etching effects on unground enamel. *Dent Mater* 2001; 17: 430-444.

Pashley DH, Tay FR, Carvalho RM, Rueggeberg FA, Agee KA, Carrilho M, Donnelly A, Garcia-Godoy F. From dry bonding to water-wet bonding to ethanol-wet bonding. A review of the interactions between dentin matrix and solvated resins using a macromodel of the hybrid layer. *Am J Dent* 2007; 20: 7-20.

Pereira PN, Bedran-de-Castro AK, Duarte WR, Yamauchi M. Removal of noncollagenous components affects dentin bonding. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 2007; 80: 86-91.

Perinka L, Sano H, Hosoda H. Dentin thickness, hardness, and Ca-concentration vs bond strength of dentin adhesives. *Dent Mater* 1992; 8: 229-233.

Piconi C, Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials* 1999; 20: 1-25.

Pisani-Proenca J, Erhardt MC, Valandro LF, Gutierrez-Aceves G, Bolanos-Carmona MV, Del Castillo-Salmeron R, Bottino MA. Influence of ceramic surface conditioning

and resin cements on microtensile bond strength to a glass ceramic. *J Prosthet Dent* 2006; 96: 412-417.

Piwowarczyk A, Lauer HC, Sorensen JA. In vitro shear bond strength of cementing agents to fixed prosthodontic restorative materials. *J Prosthet Dent* 2004;92:265-73.

Proença JP, Polido M, Osorio E, Erhardt MC, Aguilera FS, García-Godoy F, et al. Dentin regional bond strength of self-etch and total-etch adhesive systems. *Dent Mater* 2007;23:1542-8.

Radovic I, Monticelli F, Goracci C, Vulicevic R, Ferrari M. Self-adhesive resin cements: A literature review. *J Adhes Dent* 2008;10:251-8.

RelyX Unicem. Technical Product Profile 2005. <[www.3m-espe.com](http://www.3m-espe.com)> [Consultado 25 de enero de 2006].

Retief DH. The mechanical bond. *Int Dent J* 1978; 28: 18-27.

Retief DH, Busscher HJ, de Boer P, Jongebloed WL, Arends J. A laboratory evaluation of three etching solutions. *Dent Mater* 1986; 2: 202-206.

Ripa LW, Gwinnett AJ, Buonocore MG. The "prismless" outer layer of deciduous and permanent enamel. *Arch Oral Biol* 1966; 11: 41-48.

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

Rosentritt M, Behr M, Lang R, Handel G. Influence of cement type on the marginal adaptation of all-ceramic MOD inlays. *Dent Mater* 2004; 20: 463-469.

Roulet JF, Söderholm KJ, Longmate J. Effects of treatment and storage conditions on ceramic/composite bond strength. *J Dent Res* 1995;74:381-7.

Salz U, Zimmermann J, Salzer T. Self-curing, self-etching adhesive cement systems. *J Adhes Dent* 2005; 7: 7-17.

Sanares AM, Itthagarun A, King NM, Tay FR, Pashley DH. Adverse surface interactions between one-bottle light-cured adhesives and chemical-cured composites. *Dent Mater* 2001;17:542-56.

Sano H, Shono T, Sonoda H, Takatsu T, Ciucchi B, Carvalho RM, Pashley DH. Relationship between surface area for adhesion and tensile bond strength – evaluation of a micro-tensile bond test. *Dent Mater* 1994; 10: 236-240.

Sano H, Takatsu T, Ciucchi B, Horner JA, Matthews WG, Pashley DH. Nanoleakage: leakage within the hybrid layer. *Oper Dent* 1995; 20: 18-25.

Sano H, Takatsu T, Ciucchi B, Russell CM, Pashley DH. Tensile properties of resin-infiltrated demineralized human dentin. *J Dent Res* 1995; 74: 1093-1102.

Sarr M, Mine A, De Munck J, Cardoso MV, Kane AW, Vreven J, et al. Immediate bonding effectiveness of contemporary composite cements to dentin. *Clin Oral Investig* 2009; 25. [Epub ahead of print]

Saunders WP, Strang R, Ahmad I. Shear bond strength of Mirage Bond to enamel and dentin. *Am J Dent*. 1991; 4: 265-267.

Scott DB, Simmelink JW, Nygaard V. Structural aspects of dental caries. *J Dent Res* 1974; 53: 165-178.



Sharawy M, Yaeger J. Enamel. In: Orban's Oral Histology and Embryology, 1986: 10th ed., S.N. Bhaskar, Ed., St.Louis: C. V. Mosby, pp. 45-100.

Shimada Y, Yamaguchi S, Tagami J. Micro-shear bond strength of dual-cured resin cement to glass ceramics. *Dent Mater* 2002; 18: 380-388.

Shimada Y, Tagami J. Effects of regional enamel and prism orientation on resin bonding. *Oper Dent* 2003; 28: 20-27.

Shirai K, De Munck J, Yoshida Y, Inoue S, Lambrechts P, Shintani H, et al. Effect of cavity configuration and aging on the bonding effectiveness of six adhesives to dentin. *Dent Mater* 2005;21:110-24.

Shortall AC, Baylis RL, Wilson HJ. Composite inlay/luting resin bond strength--surface treatment effects. *J Dent* 1996; 24: 129-135.

Silverstone LM, Saxton CA, Dogon IL, Fejerskov O. Variation in the pattern of acid etching of human dental enamel examined by scanning electron microscopy. *Caries Res* 1975; 9: 373-387.

Smith DC. A new dental cement. *Br Dent J* 1968; 124: 381-384.

Söderholm KJ, Shang SW. Molecular orientation of silane at the surface of colloidal silica. *J Dent Res* 1993; 72: 1050-1054.

Sultana S, Nikaido T, Matin K, Ogata M, Foxton RM, Tagami J. Effect of resin coating on dentin bonding of resin cement in Class II cavities. *Dent Mater J* 2007;26:506-13.

Swift EJ Jr, Perdigão J, Heymann HO. Bonding to enamel and dentin: a brief history and state of the art. *Quintessence Int* 1995; 26: 95-110.

Tay FR, Pashley DH. Aggressiveness of contemporary self-etching systems. I: Depth of penetration beyond dentin smear layers. *Dent Mater* 2001; 17: 296-308.

Ten Cate JM. In situ models, physico-chemical aspects. *Adv Dent Res* 1994; 8: 125-133.

Thurmond JW, Bakmeier WW, Wilwerding TM. Effect of porcelain surface treatments on bond strength of composite resin bonded to porcelain. *J Prosthet Dent* 1994; 72: 355-9.

Tinschert J, Zvez D, Marx R, Anusavice KJ. Structural reliability of alumina-, feldspar-, leucite-, mica- and zirconia-based ceramics. *J Dent* 2000; 28: 529-535.

Tjaderhane L, Larjava H, Sorsa T, Uitto VJ, Larmas M, Salo T. The activation and function of host matrix metalloproteinases in dentin matrix breakdown in caries lesions. *J Dent Res* 1998; 77: 1622-1629.

Toledano M, Osorio R, Ceballos L, Fuentes MV, Fernandes CA, Tay FR, Carvalho RM. Microtensile bond strength of several adhesive systems to different dentin depths. *Am J Dent* 2003; 16: 292-298.

Toledano M, Osorio R, Perdigo J, Rosales JI, Thompson JY, Cabrerizo-Vilchez MA. Effect of acid etching and collagen removal on dentin wettability and roughness. *J Biomed Mater Res* 1999;47:198-203.

Torii Y, Hikasa R, Iwate S, Oyama F, Itou K, Yoshiyama M. Effect of EDTA conditioning on bond strength to bovine dentin promoted by four current adhesives. *Am J Dent* 2003;16:395-400.

Tyas, MJ, Anusavice, KJ, Frencken, JE, Mount, GJ. Minimal intervention dentistry - a review. FDI Commission Project 1-97. *Int Dent J* 2000; 50: 1-12.

Tyldesley WR. The fracture of human enamel: a mechanical model. *Arch Oral Biol* 1970; 15: 997-999.

Valandro LF, Leite FP, Scotti R, Bottino MA, Niesser MP. Effect of ceramic surface treatment on the microtensile bond strength between a resin cement and an alumina-based ceramic. *J Adhes Dent* 2004; 6: 327-332.

van Dijken JW. All-ceramic restorations: Classification and clinical evaluations. *Compend Contin Educ Dent* 1999;20:1115-36.

Van Meerbeek B, Inokoshi S, Braem M, Lambrechts P, Vanherle G. Morphological aspects of the resin-dentin interdiffusion zone with different dentin adhesive systems. *J Dent Res* 1992; 71: 1530-1540.

Van Meerbeek B, Lambrechts P, Inokoshi S, Braem M, Vanherle G. Factors affecting adhesion to mineralized tissues. *Oper Dent*. 1992; Suppl 5: 111-124.

Van Meerbeek B, De Munck J, Yoshida Y, Inoue S, Vargas M, Vijay P, Van Landuyt K, Lambrechts P, Vanherle G. Buonocore memorial lecture. Adhesion to enamel and dentin: current status and future challenges. *Oper Dent* 2003; 28: 215-235.

Van Noort R, Noroozi S, Howard IC, Cardew G. A critique of bond strength measurements. *J Dent* 1989; 17: 61-67.

Van Noort R, Cardew GE, Howard IC, Noroozi S. The effect of local interfacial geometry on the measurement of the tensile bond strength to dentin. *J Dent Res* 1991; 70: 889-893.

Van Noort R. *Introduction to dental materials*. Ed.: Elsevier Science, 2007.

Van Strijp AJ, Jansen DC, DeGroot J, ten Cate JM, Everts V. Host-derived proteinases and degradation of dentine collagen in situ. *Caries Res* 2003; 37: 58-65.

Walter R, Miguez PA, Pereira PN. Microtensile bond strength of luting materials to coronal and root dentin. *J Esthet Restor Dent* 2005; 17: 165-171.

Watanabe I, Nakabayashi N. Measurement methods for adhesion to dentine: the current status in Japan. *J Dent* 1994a; 22: 67-72.

Watanabe I, Nakabayashi N, Pashley DH. Bonding to ground dentin by a phenyl-P self-etching primer. *J Dent Res* 1994b; 73: 1212-1220.

Watanabe I, Nakabayashi N, Pashley DH, Watanabe LG, Marshall GW Jr, Marshall SJ. Dentin shear strength: effects of tubule orientation and intratooth location. *Dent Mater* 1996; 12: 109-115.

Wegner SM, Kern M. Long-term resin bond strength to zirconia ceramic. *J Adhesive Dent* 2000;2:139-47.

Whittaker DK. Structural variations in the surface zone of human tooth enamel observed by scanning electron microscopy. *Arch Oral Biol* 1982; 27: 383-392.

White SN, Sorensen JA, Kang SK, Caputo AA. Microleakage of new crown and fixed partial denture luting agents. *J Prosthet Dent* 1992; 67:156-161.

Wilson AD, Prosser HJ, Powis DM. Mechanism of adhesion of polyelectrolyte cements to hydroxyapatite. *J Dent Res* 1983; 62: 590-592.

Yang B, Ludwig K, Adelung R, Kern M. Micro-tensile bond strength of three luting resins to human regional dentin. *Dent Mater* 2006; 22: 45-56.

Yoshida Y, Van Meerbeek B, Nakayama Y, Snauwaert J, Hellemans L, Lambrechts P, Vanherle G, Wakasa K. Evidence of chemical bonding at biomaterial-hard tissue interfaces. *J Dent Res* 2000; 79: 709-714.

Yoshida Y, Nagakane K, Fukuda R, Nakayama Y, Okazaki M, Shintani H, Inoue S, Tagawa Y, Suzuki K, De Munck J, Van Meerbeek B. Comparative study on adhesive performance of functional monomers. *J Dent Res* 2004; 83: 454-458.

Yoshiyama M, Suge T, Kawasaki A, Ebisu S. Morphological characterization of tube-like structures in hypersensitive human radicular dentine. *J Dent*. 1996; 24: 57-63.

Zhang Y, Pajares A, Lawn BR. Fatigue and damage tolerance of Y-TZP ceramics in layered biomechanical systems. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 2004; 15: 71: 166-171.