FREDERICO SEIDI HORI

**ADESIVOS EXPERIMENTAIS COM DIFERENTES PARÂMETROS
DE SOLUBILIDADE: TESTE DE MICROCISALHAMENTO APÓS
1, 7 E 90 DIAS**

São Paulo

2008

Frederico Seidi Hori

Adesivos experimentais com diferentes parâmetros de solubilidade: teste de microcisalhamento após 1, 7 e 90 dias

Dissertação apresentada à Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo, para concorrer ao Título de Mestre, pelo Programa de Pós-Graduação em Odontologia.

Área de concentração: Dentística

Orientador: Prof. Dr. Rubens Côrte Real de Carvalho

São Paulo

2008

Catálogo-na-Publicação
Serviço de Documentação Odontológica
Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo

Hori, Frederico Seidi

Adesivos experimentais com diferentes parâmetros de solubilidade: teste de microcisalhamento após 1,7 e 90 dias / Frederico Seidi Hori; orientador Rubens Côrte Real de Carvalho. -- São Paulo, 2008.

81p.: tab., fig., graf.; 30 cm.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Odontologia. Área de Concentração: Dentística) -- Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo.

1. Adesivos dentinários (Experimentação) 2. Dentística

CDD 617.675

BLACK D224

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE E COMUNICADA AO AUTOR A REFERÊNCIA DA CITAÇÃO.

São Paulo, ____/____/____

Assinatura:

E-mail:

FOLHA DE APROVAÇÃO

Hori FS. Adesivos experimentais com diferentes parâmetros de solubilidade: teste de microcisalhamento após 1, 7 e 90 dias [Dissertação de Mestrado]. São Paulo: Faculdade de Odontologia da USP; 2008.

São Paulo, ____/____/2009

Banca Examinadora

1) Prof(a). Dr(a). _____

Titulação: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

2) Prof(a). Dr(a). _____

Titulação: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

3) Prof(a). Dr(a). _____

Titulação: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

DEDICATÓRIA

Ao meu pai, **Yoichi**, Cirurgião-Dentista, por ser ao mesmo tempo meu pai, professor, incentivador e orientador da minha vida profissional. A quem devo grande parte de todas as minhas conquistas. Pela sua sede de conhecimento e amor à profissão, mesmo após quase 5 décadas de atuação.

À minha mãe, **Anna**, por ser minha mãe, sempre fazendo de tudo por mim até hoje. Desde a infância sempre investindo na minha formação intelectual e pessoal. A cada dia que amadureço, percebo o quanto você fez por mim. A quem está por trás de todas as minhas conquistas.

Aos meus irmão **André** e **Carolina**, por todas as vezes que me ajudaram quando precisei. Por todos os momentos alegres que me proporcionam até hoje.

AGRADECIMENTOS

Ao **Professor Titular Rubens Côrte Real de Carvalho**, pela orientação não só nesse trabalho, mas também pelos conselhos profissionais e pessoais dados ao longo desses anos. Por acreditar em mim, sempre estimulando a busca pelo melhor. Admiro a sua humildade, apesar de todo o seu enorme conhecimento e sabedoria. Serei para sempre muito grato a você.

Ao **Prof. Dr. Flávio Augusto Merichello dos Santos** e ao **Prof. Dr. Márcio Garcia dos Santos**, pelos ensinamentos e conselhos pessoais e profissionais, pela amizade, e por mostrar novos caminhos na odontologia.

Às amigas **Alessandra Pereira de Andrade** e **Ângela Mayumi Shimaoka**, por toda ajuda e companheirismo desde o início, mesmo antes de entrar na pós-graduação.

Ao amigo **Sérgio Brossi Botta**, pela amizade e por sua participação na coleta dos dentes desse trabalho.

Ao amigo **Washington Steagall**, pela sua paciência e grande disposição em contribuir com a estatística desse trabalho.

À amiga **Simone Moretto**, pelo companheirismo e por me emprestar de boa vontade os dispositivos utilizados nesse trabalho.

À amiga **Clarissa Calil Bonifácio**, por toda a ajuda no programa, desde as disciplinas até a parte experimental.

À Profa. **Dra. Ana Cecília Correia Aranha**, pela amizade e pela disposição em ajudar.

Aos colegas da Pós Graduação, por todos os bons momentos, dentro e fora da faculdade,

À química da FGM, **Dra. Márcia Margarete Meier**, pela formulação dos adesivos experimentais, pelas opiniões e por sua eficiência que foram muito importantes nesse trabalho.

Ao diretor técnico da FGM, **Friedrich Georg Mittelstadt**, por dar incentivo à pesquisa e facilitar a execução desse trabalho.

À técnica do laboratório **Soninha**, por sua compreensão e pela grande ajuda no laboratório.

Hori FS. Adesivos experimentais com diferentes parâmetros de solubilidade: teste de microcisalhamento após 1, 7 e 90 dias [Dissertação de Mestrado]. São Paulo: Faculdade de Odontologia da USP; 2008.

RESUMO

Adesivos modernos são misturas complexas de monômeros resinosos hidrofílicos e hidrofóbicos dissolvidos em combinações de água/solvente. A inclusão de monômeros altamente hidrofílicos nos sistemas adesivos está transformando-os em membranas permeáveis que são altamente susceptíveis aos efeitos de degradação da água. Desenvolver formulações adesivas que promovem uma melhor penetração de componentes hidrofóbicos dentro da matriz dentinária é de grande importância. O método mais válido para se avaliar o processo de degradação *in vitro* é a armazenagem dos espécimes em água. Neste estudo avaliamos através do microcisalhamento com delimitação da área adesiva de 0,8 mm, a resistência adesiva de 3 adesivos experimentais com diferentes graus de hidrofilia. Os fatores de variação foram 2: o tipo de adesivo experimental utilizado, em 4 níveis (Bis-GMA, Bis-EMA/ Bis-GMA, PBH, Single Bond) e o período de armazenamento, em 3 níveis (1 dia, 7 dias, 90 dias), totalizando 12 níveis de variação. Foram confeccionadas 120 superfícies de dentina de 30 terceiros molares extraídos, totalizando um n= 10. O modelo estatístico escolhido foi o teste paramétrico de ANOVA de dois fatores independentes. Os adesivos experimentais apresentaram valores na faixa de 11.31 a 12.96 MPa, sendo que o PBH apresentou os menores valores de resistência adesiva, Bis-GMA os maiores e Bis-EMA/Bis-GMA valores intermediários, enquanto que o grupo Controle está dentro de uma faixa média

de 24 MPa. Através da MEV, observamos que os adesivos experimentais não formaram camada híbrida, embora tenha ocorrido a penetração nos túbulos dentinários e a formação de tags de resina. Provavelmente, a menor hidrofilicidade dos adesivos não permitiu a penetração dos adesivos na matriz de colágeno úmida para provocar uma hibridização levando a resistências adesivas bem menores que o adesivo controle. Com o presente estudo, concluímos que adesivos dentinários com componentes monoméricos hidrofóbicos, embora formem tags de resina, se tornam incapazes de penetrar nas fibras colágenas e formar camada híbrida e conseqüentemente têm baixa resistência adesiva e que também tende a decair com o tempo.

Palavras-chave: Adesão; Parâmetros de solubilidade; Microcislamento

Hori FS. Experimental adhesives with different hydrophilicity: microshear test in 1, 7 and 90 days [Dissertação de Mestrado]. São Paulo: Faculdade de Odontologia da USP; 2008.

ABSTRACT

The most recent adhesives systems have fewer steps required for bonding to simplify use and hopefully reduce technique sensitivity. A trend in adhesive dentistry is providing simpler and faster adhesives. Single bottle adhesives are complex mixtures of hydrophilic and hydrophobic resin monomers dissolved in water/solvent combinations. In this study we evaluate by microshear test 3 experimental adhesives with different degree of hydrophilicity after 1, 7 and 90 days. The variation factors were 2: the type of the adhesive used, at 4 levels (Bis-GMA, Bis-EMA/Bis-GMA, PBH, Single Bond) and the period of storage, in 3 levels (1 day, 7 days, 90 days), totalizing 12 levels of variation. The etch-and-rinse experimental adhesive systems were formulated by FGM, Joinville, SC, BR. The experimental units were confectioned on 120 dentine surfaces of 30 third extracted molar, totalizing $n = 10$. The specimens were stored in water distilled and divided in 4 groups of 10 specimens in accordance with the type of used monomer, being that each tooth origin 4 specimens. The delimitation of the adhesive area was used, made with adhesive ribbon double face with 1 circular perforation lined up of 0,8 mm of diameter made with a rubber sheet perforator in each specimen, being used for each one tygon tubing with light of 0,8 mm. The fractures were classified as adhesive, coesive in dentine, coesive in resin and mixing. Using the parametric test of variance analyses (ANOVA) of two independent factors, we observed that the experimental adhesives showed

values in the range of 11.31 a 12.96 MPa, as the PBH showed the lowest values of resistance, Bis-GMA the highest and Bis-EMA/Bis-GMA intermediary values, and the control group in the range of 24 MPa. Dentin adhesives with hydrophobic monomeric components can form resin tags, but they are disable to penetrate collagen fibers and form hybrid layers and consequently have low bond resistance that falls with time.

Keywords: Adhesion; Solubility parameters; Microshear

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Fórmula estrutural do Bis-GMA	22
Figura 2.2 – Fórmula estrutural do HEMA	22
Figura 2.3 – Fórmula estrutural do Bis-EMA	32
Figura 4.1 – Esquema ilustrativo do seccionamento dos dentes	41
Figura 4.2 – Confeção do corpo de prova: a) terceiro molar hígido; b) posicionamento dentro do tubo plástico; c) preenchimento com resina acrílica; d) dente incluído no acrílico; e) remoção da superfície oclusal; f) exposição da dentina; g) corte em fatia; h) polimento; i) superfície padronizada; j) medição no paquímetro; k) corte no meio do dente; l) divisão das metades; m) dente dividido em 4 fatias.....	41
Figura 4.3 – Esquema ilustrativo da delimitação da área de adesão	42
Figura 4.4 – Esquema ilustrativo do ensaio mecânico do microcisolamento	42
Figura 4.5 – Preparo do corpo de prova: Preparo do corpo de prova: a) fragmento dental; b) aplicação da fita dupla face perfurada; c) condicionamento ácido; d) aplicação do adesivo; e) fotoativação; f) remoção da fita e colagem do tubo tygon; g) preenchimento com resina composta; h) fotoativação; i) retirada do Tygon e da fita dupla face; j) corpo de prova preparado	43
Figura 4.6 – Divisão dos sistemas adesivos para cada dente	43
Figura 4.7 – Esquema da formação dos grupos experimentais	44
Figura 4.8 – Esquema ilustrativo do ensaio mecânico do microcisolamento.	45
Figura 4.9 – Fotografia do ensaio mecânico do microcisolamento	45

Figura 5.1 – Microscopia eletrônica de varredura: A) Área de fratura do Adesivo A (Bis-GMA); B) Área de fratura do Adesivo B (Bis-EMA).....	59
Figura 5.2 – Microscopia eletrônica de varredura: A) Área de fratura do Adesivo C (PBH); B) Área de fratura do Adesivo Controle (Single Bond)..	59
Figura 5.3 – Microscopia eletrônica de varredura: A) Ausência de camada híbrida no adesivo A (Bis-GMA); B) Ausência de camada híbrida no adesivo B (Bis-EMA).....	60
Figura 5.4 – Microscopia eletrônica de varredura: A) Ausência de camada híbrida no adesivo C(PBH); B) Formação de camada híbrida no adesivo controle (Single Bond)	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Composição química e parâmetros de solubilidade Hoy dos adesivos	38
Tabela 4.2 – Composição química e parâmetros de solubilidade Hoy da dentina e da água	39
Tabela 5.1 - Estatística descritiva e os parâmetros estatísticos dos dados. Variável dependente: MPa.	47
Tabela 5.2 – Força de adesão calculada em MPa para 90 dias	48
Tabela 5.3 – Teste de homogeneidade Testa a hipótese nula na qual o erro da variância da variável dependente é igual em todos os grupos. Design: Intercept+Adesivos+Tempo+Adesivos * Tempo Variável Dependente: MPa.....	49
Tabela 5.4 – Análise de variância	50
Tabela 5.5 – Teste de Tukey (HSD) para os grupos do fator Tempo	51
Tabela 5.6 - Teste complementar de múltipla comparação de Tukey para as médias do fator Adesivos	53
Tabela 5.7 - Teste de Tukey (HSD) para os grupos da interação Adesivos x Tempo.....	55
Tabela 5.8 - Interação Adesivos x Tempo	55
Tabela 5.9 – Porcentagem do tipo de fratura	58

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 5.1 - Intervalos de confiança de 95% para os grupos do fator Tempo..	52
Gráfico 5.2 - Intervalos de confiança de 95% para os grupos do fator Adesivos	54
Gráfico 5.3 - Intervalos de confiança de 95% para os grupos da interação Adesivos x Tempo	56
Gráfico 5.4 - Gráfico linear do comportamento dos valores de RA em função do tempo	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Bis-EMA	bisfenol A glicol dimetacrilato
Bis-GMA	bisfenil A glicidil metacrilato
HEMA	2-hidroxietil metacrilato
MPa	MegaPascal
TEGDMA	trietilenoglicol dimetacrilato
wt%	porcentagem de peso
δd	densidade de forças dispersivas
δp	densidade de forças polares
δh	densidade de ligações de hidrogênio
δt	densidade total de energia coesiva

SUMÁRIO

p.

1 INTRODUÇÃO	15
2 REVISÃO DE LITERATURA	19
3 PROPOSIÇÃO	35
4 MATERIAL E MÉTODOS	36
4.1 Materiais, instrumental e equipamentos	36
4.1.1 adesivos experimentais	38
4.2 Método	39
4.2.1 delineamento experimental	39
4.2.2 seleção e preparo das amostras	40
4.2.3 confecção das unidades experimentais	40
4.2.4 preparo da amostra	44
4.2.5 ensaio mecânico de microcisalhamento	44
4.2.6 análise dos padrões de fratura	45
5 RESULTADOS	47
6 DISCUSSÃO	62
7 CONCLUSÃO	67
REFERÊNCIAS	69
APÊNDICE	75
ANEXO	81

1 INTRODUÇÃO

Na prática odontológica atual o tempo e a praticidade dos procedimentos são fatores importantes considerados pelo clínico, principalmente quando se refere às restaurações adesivas. Porém, com a simplificação da utilização dos adesivos através da diminuição do número de frascos e passos, e mais recentemente com o surgimento dos sistemas auto-condicionantes, o maior problema atualmente é a durabilidade a longo prazo da camada adesiva, que acaba sofrendo degradação hidrolítica.

Adesivos modernos são misturas complexas de monômeros resinosos hidrofílicos e hidrofóbicos dissolvidos em combinações de água/solvente. Em adesivos simplificados, monômeros hidrofílicos e hidrofóbicos são misturados juntos com um alto conteúdo de solventes para mantê-los na solução (MONTICELLI et al., 2007).

Devido à essas características, têm sido reportado que os adesivos atuais se comportam como membranas permeáveis, sendo observado a formação de árvores de água e bolhas osmóticas o que a longo prazo leva à degradação hidrolítica e posterior falha da camada adesiva.

Inúmeras tentativas continuam sendo realizadas para se melhorar cada vez mais as características dos sistemas adesivos. Componentes presentes nos adesivos como monômeros, iniciadores, inibidores e solventes são continuamente modificados ou substituídos na expectativa de se conseguir propriedades químicas e mecânicas superiores. Entre todas essas substâncias,

os monômeros são o componente principal, uma vez que formam a matriz do adesivo.

O Bis-GMA ainda é a matriz resinosa mais comumente utilizada na formulação dos sistemas restauradores. As vantagens de se utilizar o Bis-GMA incluem seu alto módulo e temperatura de transição vítrea, baixa volatilidade, e relativa baixa contração de polimerização. No entanto, a viscosidade extremamente alta do Bis-GMA requer a diluição com um monômero de baixa viscosidade para se obter uma melhor manipulação, uma maior capacidade de se agregar carga e uma maior extensão da polimerização. Assim, é comum usar um monômero de menor viscosidade como um co-monômero diluente (SIDERIDOU; TSERKI; PAPANASTASIOU, 2002).

Com o desenvolvimento dos adesivos, o HEMA (2-hidroxietil metacrilato) é um dos co-monômeros diluentes mais comuns na maioria dos adesivos atuais e é usado em quantidades que variam de 30 a 50% para reduzir a viscosidade, facilitar a solubilidade do Bis-GMA, prevenir colapso do colágeno e aumentar a força de adesão (CETINGUC; OLMEZ; VURAL, 2007; NISHITANI et al., 2007).

No entanto, o HEMA tem sido reconhecido por ser excessivamente hidrofílico, promovendo a ligação da água em hidrogéis instáveis aptos a degradação hidrolítica. Além disso, ele se difunde rapidamente através da dentina em direção à polpa, o que pode induzir reações de hipersensibilidade em indivíduos susceptíveis e genotoxicidade.

Uma série de novos monômeros vem sendo sintetizada e investigada para uma possível substituição dos co-monômeros utilizados atualmente. Porém, para essa substituição seria conveniente que esses monômeros

tivessem características como: alta taxa de copolimerização com outros monômeros de radicais livres, solubilidade e miscibilidade com soluções aquosas de acetona e etanol (principais solventes nos adesivos auto-condicionantes), estabilidade tanto do monômero quanto do polímero formado contra a degradação por oxigênio, calor, luz e água durante armazenamento, mínima absorção de água e baixo grau de inchamento, resistência mecânica suficiente da camada adesiva, baixa contração de polimerização e baixa toxicidade e citotoxicidade dos monômeros (MOSZNER; SALZ; ZIMMERMANN, 2005).

Modificações em monômeros como Bis-GMA também são estudadas com a finalidade de se preservar suas vantagens e diminuir ao máximo suas propriedades negativas. O bisfenol A glicol dimetacrilato (Bis-EMA) já é utilizado comercialmente e tem uma estrutura que lembra a do Bis-GMA, mas sem os dois grupos –OH hidrofílicos. Sua principal diferença com o Bis-GMA é que além de ser um monômero menos hidrofílico é também menos viscoso (SIDERIDOU et al., 2004).

Existem inúmeros testes para se avaliar uma nova formulação de adesivo. Testes como grau de conversão, contração volumétrica, tempo de polimerização, propriedades mecânicas e citotoxicidade são comumente utilizados. Porém, eles estão mais relacionados às características dos monômeros empregados e são o primeiro passo para se fazer uma nova formulação.

O segundo passo é verificar seu desempenho no tecido dental, para que possa ser cogitada sua possível utilização na clínica. Estudos laboratoriais são ferramentas úteis para prever seu comportamento, uma vez que estudos

longitudinais são complexos e demorados. Os mais empregados são os testes de resistência adesiva, como o de tração, cisalhamento, microtração e microcisalhamento.

Inúmeros estudos também mostram uma diferença na resistência adesiva quando se variam os períodos de tempo que as amostras preparadas ficam armazenadas em água até ser realizado o teste de resistência. A literatura demonstra que a resistência adesiva tende a cair com o tempo. Além disso, mostra também que após aproximadamente 3 meses, todas as classes de adesivos exibem evidências mecânicas e morfológicas de degradação que remetem aos efeitos do uso *in vivo*.

Assim, podemos verificar que existe uma grande importância nas características químicas do adesivo, e entre elas a hidrofiliabilidade do componente monomérico, que pode levar a um grande potencial de problemas associados a esta propriedade.

2 REVISÃO DA LITERATURA

O principal objetivo dos adesivos dentais é promover união entre o tecido dental e a resina composta. Para a adesão do esmalte e dentina, retenção micromecânica é assumida como principal mecanismo de adesão. Isso é conseguido por um processo de troca aonde material dental inorgânico é substituído por monômeros resinosos que permanecem interligados nas retenções depois de polimerizados. Microscopicamente esse processo é chamado “hibridização” (NAKABAYASHI; KOJIMA; MASUHARA, 1982).

Porém, a capacidade adesiva dos adesivos dentais é baseada em duas etapas. Na primeira, o adesivo se adere ao esmalte e dentina, e na segunda o adesivo se liga ao compósito. Essa última têm mostrado ser um processo de co-polimerização de ligações duplas residuais($-C=C-$) na camada inibida de oxigênio (VAN MEERBEEK; VARGAS, 2001).

Tradicionalmente, adesivos contém monômeros resinosos acrílicos, solventes orgânicos, iniciadores e inibidores, e algumas vezes partículas de preenchimento. Para garantir uma boa ligação covalente entre o adesivo e o compósito, adesivos contém monômeros que são similares aos dos materiais restauradores. Similar aos compósitos, a resina polimerizada no adesivo, também chamada de matriz, funciona como corpo promovendo continuidade estrutural e propriedades físico-mecânicas como resistência. Assim, monômeros deveriam ser considerados como o componente principal dos adesivos. Basicamente, dois tipos de monômeros podem ser distinguidos:

monômeros de ligação cruzada e monômeros funcionais. Enquanto monômeros funcionais têm somente um grupo polimerizável, monômeros de ligação cruzada têm dois grupos polimerizáveis (grupos vinílicos ou --C=C--) ou mais (VAN LANDUYT et al., 2007).

Nos monômeros, o grau de conversão é um fator importante porque influencia as propriedades mecânicas do polímero e a quantidade de monômeros livres que podem ser diluídos do compósito. No entanto, o grau de conversão não dá uma completa caracterização da estrutura do polímero. Conversão é uma medida média e não leva em consideração que áreas de alta e baixa conversão podem demonstrar a mesma quantidade de duplas ligações remanescentes que um material mais homogeneamente polimerizado. Polímeros diferem em linearidade e mesmo tendo diferentes densidades de ligações cruzadas podem ter valores similares de conversão (ASMUSSEN; PEUTZFELDT, 2001).

Monômeros de alto peso molecular reduzem a concentração de duplas ligações no sistema, o que pode diminuir a densidade de ligações cruzadas e prejudicar as propriedades mecânicas. No entanto, uma menor concentração de duplas ligações no sistema também reduz a contração volumétrica durante a polimerização. Para contornar esse problema, copolimeriza-se monômeros de alto peso molecular com monômeros de baixo peso molecular. O objetivo é otimizar a conversão de duplas ligações do sistema sem levar à diminuição da densidade de ligações cruzadas, o que prejudica as propriedades mecânicas da rede de polímero. Assim, aumentando-se o peso molecular do monômero resinoso de baixo peso molecular melhora-se a conversão de duplas ligações e reduz-se a contração de polimerização, diminuindo a densidade de ligações

cruzadas do polímero, o que pode ser prejudicial às propriedades mecânicas da rede polimérica. Dentro de certos limites, aumentar o peso molecular do monômero e diminuir a concentração de duplas ligações no sistema pode ser um procedimento efetivo para aumentar a conversão e diminuir a contração de polimerização, enquanto se mantém a resistência mecânica do polímero (ANSETH et al., 1996).

Desde o seu desenvolvimento em 1960, o bisfenil A glicidil metacrilato (Bis-GMA), também chamado “Bowen-resin”, ainda é a base resinosa mais comumente utilizada na formulação dos sistemas restauradores. As vantagens de se utilizar o Bis-GMA incluem seu alto módulo e temperatura de transição vítrea, baixa volatilidade e relativa baixa contração de polimerização. O Bis-GMA é altamente viscoso quando não polimerizado e devido ao seu alto peso molecular, promove baixa contração de polimerização e rápido endurecimento, e o polímero resultante é caracterizado por qualidades mecânicas superiores (PEUTZFELDT, 1997).

No entanto, a viscosidade extremamente alta do Bis-GMA requer a diluição com um monômero de baixa viscosidade para se obter uma melhor manipulação, uma maior capacidade de se agregar carga e uma maior extensão de polimerização. Os dois anéis aromáticos volumosos no espaçador também deixam esse monômero bastante rígido (Figura 2.1). Essa propriedade tem um efeito negativo na taxa de conversão, uma vez que grupos metacrilatos polimerizáveis terão dificuldade de achar outro grupo metacrilato. Sendo assim, monômeros de baixo peso molecular são requeridos para não comprometer a polimerização. Tanto co-monômeros como UDMA, HEMA ou TEGDMA são usados como diluentes (LABELLA; DAVY, 1998).

Figura 2.1 – Fórmula estrutural do Bis-GMA

Como o Bis-GMA tem baixa solubilidade em água, fabricantes usualmente adicionam acetona ou 2-hidroxietilmetacrilato (HEMA) para facilitar a solubilidade do Bis-GMA. Primers auto-condicionantes contém 20% de água e 20% de etanol ou acetona, junto com 60% de monômeros ácidos e dimetacrilatos. Inúmeros primers auto-condicionantes contém várias concentrações de HEMA (NISHITANI et al., 2007).

HEMA, um monômero hidrofílico de tamanho reduzido, é um dos componentes mais comuns na maioria dos adesivos atuais e é usado em quantidades que variam de 30-50% para reduzir a viscosidade, prevenir colapso do colágeno e aumentar a força de adesão (Figura 2.2) (CETINGUC; OLMEZ ; VURAL, 2007).

Figura 2.2 – Fórmula estrutural do HEMA

Em adesivos auto-condicionantes, monômeros hidrofílicos e hidrofóbicos são misturados juntos com um alto conteúdo de solventes para mantê-los na solução. Adesivos de frasco único tanto auto-condicionantes como condicione-e-lave, são misturas complexas de monômeros resinosos hidrofílicos e hidrofóbicos dissolvidos em combinações de água/solvente. A presença de HEMA é importante para manter resina na solução e prevenir a separação de fase quando os solventes evaporam (MONTICELLI et al., 2007).

Por outro lado, o HEMA diminui o vapor de pressão da água quando adicionado a mistura de água, fazendo mais difícil a remoção da água do adesivo e retendo-a na camada adesiva. Quando copolimerizado com outro monômero resinoso na presença de água, pode formar um hidrogel na camada híbrida, que contém fibras colágenas hidrofílicas e resina hidrofílica, absorvendo e liberando água. Adesão em dentina é mais desafiante do que adesão em esmalte, principalmente devido à complexa estrutura hidratada da dentina, e também a água pode difundir da dentina hidratada através de caminhos de água na camada híbrida para alcançar a interface adesivo-compósito (HIRAISHI et al., 2007).

Na presença de água, a separação de fase de componentes hidrofóbicos e hidrofílicos não polimerizados pode ocorrer facilmente. A presença de separação de fase de monômero e água afeta a taxa de polimerização e o grau de conversão, e induz uma estrutura não homogênea do adesivo polimerizado, o que pode ser um mecanismo potencial para a degradação (GUO et al., 2008).

A presença do HEMA e solventes podem comprometer a estabilidade hidrolítica e a durabilidade da complexa interface dente/adesivo. Para contornar

esse problema, adesivos livres de HEMA estão sendo desenvolvidos. No entanto, o problema desses adesivos é que a separação de fase entre o solvente e os componentes do monômero pode ocorrer. Menos solvente na camada híbrida significa mais resina e também uma melhor taxa de conversão de polimerização, e conseqüentemente uma camada híbrida mais resistente e impermeável (DE MUNCK et al., 2007).

Assim, desenvolvendo formulações de adesivos que podem diminuir a separação de fase e promover uma melhor penetração de componentes hidrofóbicos dentro da matriz dentinária desmineralizada é muito importante. Em adesivos a base de Bis-GMA/HEMA, a presença de água pode causar a separação de fase entre monômeros hidrofílicos e hidrofóbicos, e inibir a infiltração do monômero relativamente hidrofóbico Bis-GMA. A água pode inibir a polimerização do adesivo, especialmente o componente hidrofílico dos adesivos. Isso se deve ao fato de que fotoiniciadores como a canforoquinona e seus co-iniciadores usados na maioria dos adesivos dentais são relativamente hidrofóbicos (GUO et al., 2007).

Monômeros não reagidos aprisionados dentro do compósito podem reduzir a utilidade do compósito através da oxidação e da degradação hidrolítica, o que pode ser manifestada em formas como a descoloração das partículas e envelhecimento acelerado. Além do mais, substâncias dissolvidas dos materiais polimerizados (monômeros residuais, impurezas dos monômeros, aditivos, produtos de degradação) podem irritar o tecido mole, estimular o crescimento de bactérias cariogênicas como *Lactobacillus acidophilus* e *Streptococcus sobrinus*, e promover reações alérgicas e mutagênicas (HANSEL et al., 1998; SIDERIDOU; ACHILIAS, 2005).

Além disso, vários estudos têm mostrado que o TEGDMA e o HEMA têm potencial citotóxico, sendo que o TEGDMA é 10 vezes mais tóxico que o HEMA em modelos *in vitro*. Ambos os monômeros têm a capacidade de induzir a apoptose *in vitro*. Apoptose é a principal forma de morte celular no organismo, e monômeros como o TEGDMA e o HEMA têm a capacidade de induzir a morte celular de macrófagos *in vitro* (BECHER et al., 2006).

Sabe-se também que enzimas presentes na saliva como a pseudocolinesterase salivar (PCE) degradam preferencialmente o TEGDMA e seus derivados, enquanto que a colesterol esterase (CE) aumenta a quebra de componentes de Bis-GMA (DARMANI; AL-HIYASAT, 2006).

Uma maior taxa de conversão final é interessante, pois a quantidade de monômeros extraída de monômeros não reagidos foi achada como dependente do grau de conversão. Quanto maior o grau de conversão e consequentemente menor a quantidade de monômeros não reagidos, menor é o valor de solubilidade (SIDERIDOU; ACHILIAS; KARABELA, 2007).

Sabe-se que a entrada da água dentro da camada híbrida e subsequente liberação de componentes resinosos são responsáveis por polimerização *in situ* ineficiente e degradação dos componentes resinosos (SANTERRE; SHAJII; LEUNG, 2001).

A interface dente-adesivo está sujeita a degradação química e mecânica. Quimicamente, as reações mais importantes são a hidrólise e a plastificação dos componentes resinosos, sendo ambos relacionados à entrada de água. Uma vez que esse ingresso é um processo de difusão, os mecanismos de degradação relacionados também vão ser difuso-dependentes. Hidrólise pode quebrar ligações covalentes, ligando as diferentes unidades de

fibras colágenas assim como os polímeros resinosos (HASHIMOTO; OHNO, 2000).

A quebra de produtos resultante e os monômeros residuais podem ser liberados e então piorar a mecânica interfacial e permitir mais água para ingressar. Água pode reduzir as forças friccionais entre as cadeias, o que reduz as propriedades mecânicas da resina e faz o polímero sofrer absorção, um processo conhecido como plastificação da resina (DE MUNCK et al., 2005).

Um adesivo parcialmente polimerizado é mais permeável a movimentação de fluídos, sofrendo maior absorção de água e comprometendo a integridade a longo prazo da ligação compósito adesivo. Além do mais, a entrada de água ou solventes incompletamente removidos dentro da resina resultam em degradação hidrolítica subsequente da camada híbrida através da clivagem de ligações éster (CADENARO et al., 2005).

Todas as diferentes formas de infiltração marginal, nano-infiltração, ou o ingresso de fluídos orais através de canais nanométricos ao longo das fibras colágenas dentro da camada híbrida, são prejudiciais à integridade do adesivo. O armazenamento por longos períodos em água faz a resistência adesiva cair e a porcentagem de falhas adesivas aumentar significativamente (DE MUNCK et al., 2003).

Foi reportado que adesivos condicione-e-lave de frasco único simplificados são similares aos adesivos auto-condicionantes passo-único em dois aspectos. O primeiro é a espessura total da camada adesiva reduzida, devido à eliminação de uma camada adicional de adesivo. O outro é que grupos iônicos (carboxil e fosfato) e hidrofílicos (hidroxil) que estão originalmente presentes em monômeros adesivos são retidos dentro de micro-

espaços da camada adesiva, agindo como sólidos hidrofílicos que continuam a puxar água da dentina vitalizada após a polimerização levando a degradação a longo prazo (TAY et al., 2004).

Devido à alta concentração de monômeros ácidos e hidrofílicos, baixa espessura do adesivo, e a falta de mais resinas hidrofóbicas, adesivos auto-condicionantes de passo-único têm sido reportados por se comportar como membranas permeáveis após a polimerização. Embora a discussão desse fenômeno seja relativamente novo em dentística, a formação osmótica de bolhas é a maior causa de perda de adesão quando o substrato coberto por resina é exposto a altas umidades relativas, assim como as bolhas são os locais iniciais de falha adesiva. A água não aprisionada que não foi completamente removida pode existir como árvores de água, promovendo canais para rápida movimentação de água dentro do adesivo polimerizado (TAY et al., 2004).

Já foi demonstrado que a água é capaz de passar por barreiras de difusão formadas por camadas de resina orgânica. A maioria dos adesivos de passo-único atuais contém HEMA que pode polimerizar na presença de água para formar um hidrogel microporoso com poros de tamanho variando de 10 a 100µm. O movimento de água pode ocorrer na presença de concentrações aumentadas de íons orgânicos dissolvidos, não polimerizados, solúveis em água, monômeros resinosos hidrofílicos ou componentes de colágeno e proteoglicanos dissolvidos dentro da camada inibida de oxigênio do adesivo polimerizado. A diferença de concentração pode estabelecer um gradiente de pressão osmótica, causando movimentação de água de uma região de baixa concentração (túbulos dentinários em substrato de dentina hidratada) para uma

região de alta concentração (interface adesivo-compósito). Isso pode resultar em formação de microscópicas gotas de água por osmose na não polimerizada interface dente/adesivo. Bolhas de ar na interface adesiva não podem ser totalmente eliminadas nem com a aplicação mais cuidadosa possível. Prevê-se que com o tempo, a água deve acumular dentro desses pontos fracos via osmose, com o crescimento da pressão osmótica ajudando a aumentar essas falhas. Isso pode explicar porque a resistência adesiva de adesivos que contêm componentes resinosos hidrofílicos diminui com o tempo (TAY et al., 2002).

A hidrofiliabilidade do adesivo influencia o número de locais de ligação de hidrogênio ao longo das cadeias de polímero e das forças atrativas entre o polímero e as moléculas de água. O volume livre determina a configuração espacial dos segmentos moleculares e a disponibilidade de nanoporos dentro da estrutura polimérica. Quando comparado os dois fatores, a hidrofiliabilidade do adesivo é de principal importância em determinar a sorção de água, enquanto o volume livre tem um efeito secundário na absorção de água. A função dos nanoporos no transporte de água é principalmente abrir a matriz e facilitar o acesso das moléculas de água para os locais polares.

O parâmetro de solubilidade de Hildebrand tem sido usado como uma ajuda no desenvolvimento de adesivos dentinários, uma vez que a máxima resistência ocorre quando os parâmetros de solubilidade da resina são próximos da superfície dentinária com primer. Parâmetros de solubilidade têm sido empregados para caracterizar interações solvente-colágeno. No esquema do parâmetro de solubilidade Hoy, a densidade de energia coesiva total (δ^2) é equivalente ao parâmetro de solubilidade de Hildebrand, o que é a soma de todas as forças atrativas intramoleculares. Os parâmetros de solubilidade Hoy

têm sido caracterizados como forças polares (δ^p), forças de ligação de hidrogênio (δ^h) e forças dispersivas (δ^d). Geralmente utiliza-se os parâmetros triplos de solubilidade Hoy por permitir o ranqueamento da hidrofília de adesivos experimentais baseados em metacrilatos por seu parâmetro de solubilidade para ligações de hidrogênio (δ^h) (KING et al., 2005).

Vários estudos têm mostrado que embora ocorra uma alta força de adesão imediata, a técnica de adesão molhada produz uma camada híbrida porosa. Tal porosidade pode ser causada tanto pela difusão restrita de monômeros resinosos dentro de uma matriz de colágeno contraída por condições de sobresecagem ou devido à água residual aprisionada dentro das fibras em superfícies sobremolhadas. Independente da causa, camadas híbridas porosas provavelmente contribuem para a deterioração a longo prazo da interface dentina-resina. Infelizmente, a inclusão de monômeros altamente hidrofílicos nos sistemas adesivos está transformando-os em membranas permeáveis que são altamente susceptíveis aos efeitos de degradação da água (REIS et al., 2004).

Estudos de durabilidade adesiva têm sido feitos através de exposição direta à água da interface resina-dentina, e foi achado que a força de união à dentina tanto de sistemas condicione-e-lave como de auto-condicionantes decaem com o tempo. Testes comparativos entre adesivos contendo ou não HEMA também têm sido continuamente executados. Neste trabalho, com adesivos a base de HEMA ou não, verificou-se que após 1 ano de armazenamento, a resistência à microtração foi significativamente menor se comparada com 1 dia, 3 meses e 6 meses (TORKABADI; NAKAJIMA, 2008).

Ignorando o fato de que adesivos são sensíveis à fadiga mecânica, o fator principal responsável por afetar a durabilidade *in vivo* é a hidrólise dos componentes da interface, como o colágeno e a resina, e subsequentemente a diluição dos produtos hidrolisados. O método mais válido para se avaliar esse processo de degradação *in vitro* é a armazenagem dos micro-espécimes em água. Dentro de aproximadamente 3 meses, todos adesivos exibem evidências mecânicas e morfológicas de degradação que remetem ao envelhecimento *in vivo* (DE MUNCK et al., 2005).

Para tentar reproduzir melhor a situação clínica, solução de saliva artificial pode ser utilizada, mas as quedas da resistência de adesão obtidas são similares às aquelas obtidas com degradação em água pura (KITASAKO; BURROW, 2000). Enzimas também podem ser utilizadas. Por exemplo, esterases que podem ser produzidas por bactéria *in vivo* são capazes de catalizar a quebra dos componentes resinosos (FINER; SANTERRE, 2004).

A maioria dos processos de degradação são difuso-dependentes. Consequentemente, a extensão da difusão é tão importante quanto o tempo da difusão. Uma maneira de se excluir os efeitos difuso-dependentes é armazenar o menor tempo possível. Por exemplo, quando pequenos bastões de microtração são armazenados, uma queda significativa na força de adesão para dentina foi detectada dentro de 90 dias (ARMSTRONG; KELLER; BOYER, 2001).

Vários trabalhos utilizam o teste de microcisolamento como teste de resistência adesiva. Nesse estudo, verificou-se a desproteinização da dentina com 10% NaCl e a sua influência na resistência ao microcisolamento. Concluiu-se que o aumento ou a diminuição da resistência ao

microcissalhamento com o NaCl, dependeu totalmente da formulação dos sistemas adesivos testados (SILVA; DUARTE, 2007).

Kikushima et al. (2005) também utilizaram o teste de microcissalhamento para comparar o desempenho dos sistemas adesivos Clearfil SE Bond e Single Bond quando aplicados à dentina e ao cimento dental. Concluíram que as maiores resistências adesivas foram obtidas em dentina independente do sistema adesivo utilizado (KIKUSHIMA; SHIMADA., 2005).

As vantagens de se utilizar o teste de microcissalhamento para se avaliar a resistência adesiva de sistemas adesivos incluem a possibilidade de utilização de um menor número de dentes para a realização de estudos, a rapidez e facilidade do teste e a opinião compartilhada por outros pesquisadores (FOONG et al., 2006; SADR; SHIMADA; TAGAMI, 2007).

Há muito tempo se estuda novas formulações com novos monômeros para tentar contornar os problemas enfrentados pelos adesivos ao longo do tempo. Estudou-se a copolimerização do tetrahidrofurfuril metacrilato, hidroxipropil metacrilato e isorbonil metacrilato com o Bis-GMA. Embora as resinas baseadas em Bis-GMA diluídas com esses monômeros exibiram menor contração que o Bis-GMA/TEGDMA, uma diminuição na conversão de ligações duplas foi observada (LABELLA; DAVY, 1998).

Uma série de análogos do Bis-GMA são comercializados e testados pelas indústrias. O bisfenol A glicol dimetacrilato (Bis-EMA) é o principal deles e tem sido proposto como um monômero menos hidrofílico (Figura 2.3). O Bis-EMA tem uma estrutura que lembra a do Bis-GMA, mas sem os dois grupos – OH hidrofílicos, o que também faz dele menos viscoso (HOLMES, 1998; QIAN, 2005; SIDERIDOU et al., 2004).

Monômeros Bis-EMA com diferentes pesos molares estão disponíveis, variando apenas o comprimento do grupo espaçador. Infelizmente, ainda é escasso o número de informações sobre as propriedades do Bis-EMA na literatura (OGLIARI et al., 2008).

Figura 2.3 – Fórmula estrutural do Bis-EMA

Iniciado por Decker et al., uma série de monômeros mono(meta)acrílicos contendo uma segunda funcionalidade não-vinílica que aumenta a cinética de polimerização foi desenvolvida e investigada. Monômeros acrílicos contendo um grupo carbonato cíclico foram copolimerizados com uretano e oligômeros fenoxi diacrílicos, resultando em 90% de conversão alcançada dentro de 0,02s de exposição ao UV na presença de ar (DECKER; MOUSSA, 1991).

Lu et al. em 2005, testaram vários novos monômeros substituindo o TEGDMA, e todos tiveram grau de conversão maior que o controle Bis-GMA/TEGDMA. Utilizando-se os novos monômeros como diluentes reativos observou-se que não apenas ocorria uma maior extensão de polimerização, mas também uma polimerização mais rápida e uma menor contração de polimerização (LU et al., 2005).

A modificação de outros monômeros como o PMDM também já foi estudada. O monômero adesivo PMGDM testado como substituto do PMDM

mostrou melhoras no adesivo como possibilidade de maior espessura do adesivo com fechamento total dos túbulos e conseqüente aumento da força de cisalhamento (VENZ; DICKENS, 1993).

Existem também autores que acham que a mistura do Bis-GMA e seus derivativos é uma estratégia promissora para reduzir a quantidade de contração de polimerização nos compósitos resinosos assim como melhorar as suas propriedades mecânicas (KIM et al., 2004).

Sabe-se que a desvantagem do Bis-GMA é a sua alta viscosidade causada por uma ligação de hidrogênio entre os grupos hidroxila na cadeia alquílica. Substituindo o grupo hidroxila por um grupo metóxi, conseguiu-se reduzir a viscosidade do Bis-GMA de 574 (Pa.s) para 3,7 (Pa.s). Com isso pôde-se diminuir a quantidade de TEGDMA utilizado como um co-monômero diluente. Em uma mistura tradicional de Bis-GMA/TEGDMA = 70/30, a quantidade de TEGDMA foi reduzida de 30wt% para 5wt%. Além disso, houve uma queda na contração de polimerização de aproximadamente 47%, uma menor absorção de água e melhores propriedades mecânicas (KIM et al., 2006).

Hussain, Dickens e Bowen em 2004, associaram um novo co-monômero com o HEMA e realizaram testes de cisalhamento. O co-monômero metacrilato de beta-ciclodextrina (MCD) obteve valores máximos de adesão similares ao grupo controle. Concluíram que o MCD pode ser utilizado como co-monômero adesivo e mais pesquisas devem ser feitas para aumentar a força de adesão sem se tornar muito hidrofílico (HUSSAIN; DICKENS; BOWEN, 2005).

Outro trabalho procurou avaliar a influência do sal aniônico na cinética da polimerização de um adesivo experimental composto de Bis-GMA, TEGDMA e HEMA utilizando-se canforoquinona como fotoiniciador. Observou-se que a adição de um segundo componente como sal aniônico ou amina aumentam a taxa de polimerização e de conversão independentemente da concentração do co-iniciador (OGLIARI et al., 2007).

3 PROPOSIÇÃO

Este estudo tem como objetivo avaliar a força de união à dentina humana com 3 diferentes tipos de adesivo (com diferentes graus de hidrofília) após 1, 7 e 90 dias, assim como analisar os tipos de fratura ocorridos durante o ensaio mecânico.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo serão listados todos os materiais, instrumentais e equipamentos utilizados para a realização desse estudo, assim como descritos o delineamento experimental e os procedimentos executados para a resposta dos questionamentos científicos apresentados no capítulo anterior.

4.1 Materiais, instrumental e equipamentos

30 terceiros molares recém extraídos

Ácido fosfórico 37% (cond AC 37, FGM, Joinville, SC, BR)

Adesivo Single Bond (3M ESPE, St. Paul, MN, USA)

Adesivos experimentais formulados - (FGM, Joinville, SC, BR)

Água destilada

Aparelho de ensaio mecânico marca Instron, modelo 4442 (Canton, MA, USA)

Aparelho de fotoativação (XL 3000, 3M ESPE, St. Paul, MN, USA)

Bisturi descartável nº 15 – lâmina inox

Disco de lixa de granulação 120 e 600 (Extec, Enfield, CT, USA)

Disco diamantado (Extec, Enfield, CT, USA)

Dispositivo para corte de matriz de tygon

Dispositivos para execução de teste de microcisalhamento em máquina Instron

Estufa para cultura bacteriológica (Orion 502, Fanem, Guarulhos, SP, BR)

Fio ortodôntico de aço inox para amarrilho Ø0.20mm (Morelli Ortodontia, Sorocaba, BR)

Fita dupla-face de polipropileno 0,05 mm de espessura (Tectape, Manaus AM, BR)

Gotejador PKT 1 Duplo Guth

Lupa estereoscópica com lente de aumento 40x (SZ40 – Olympus Corporation, Tokio, Japan)

Máquina para seccionamento de dentes Isomet 1000 (Extec Technologies, EUA)

Paquímetro digital (série 500, Mitutoyo Sul Americana, São Paulo, SP, BR)

Perfurador de lençol de borracha (modelo Ainsworth, Wilcos do Brasil indústria e Comércio LTDA, Petrópolis, RJ, BR)

Pinça Adson sem dente 12 cm (Erwin Guth, São Paulo, SP, BR)

Pinça anatômica 30 cm (Erwin Guth, São Paulo, SP, BR)

Pincéis descartáveis Brush M (3M ESPE, St. Paul, Minn, USA)

Politriz Ecomet 3 (Buehler, EUA)

Resina composta Z350 (3M ESPE, St. Paul, Minn, USA)

Seringa tríplice (Dabi Atlante, Riberão Preto, BR)

Programa para estatística SPSS 15.0 for Windows

Sputter coater SDC 050 (Bal-tec, AG, Liechtenstein)

Tubos plásticos com diâmetro interno de 0,8 mm (Tygon, Norton Performance Plastic Co, Cleveland, OH, USA)

4.1.1 adesivos experimentais

Os sistemas adesivos do tipo condicione-e-lave experimentais foram formulados pela FGM, Joinville, SC, BR, segundo os critérios estabelecidos para este trabalho. A composição química e os parâmetros de solubilidade Hoy estão descritos na tabela abaixo (Tabela 4.1 e Tabela 4.2). Uma vez que fabricantes se recusam a revelar a exata composição dos seus produtos, os parâmetros de solubilidade Hoy de adesivos dentinários comercialmente disponíveis não podem ser calculados (CETINGUC; OLMEZ; VURAL, 2007).

Tabela 4.1 – Composição química e parâmetros de solubilidade Hoy dos adesivos

Adesivo	Composição	Parâmetros de solubilidade Hoy (J/cm^3) ^{1/2}			
		δd	δp	δh	δt
Adesivo A	Bis-GMA, HEMA, canforoquinona, etanol	14,1	12,1	14,3	23,5
Adesivo B	Bis-EMA, Bis-GMA, HEMA, canforoquinona, etanol	14,0	11,5	14,2	23,0
Adesivo C	PBH, canforoquinona, etanol	14,7	12,5	12,1	22,8
Adesivo controle Single Bond	Bis-GMA, HEMA, dimetacrilatos, copolímero de ácido polialkenóico, água e etanol	ND	ND	ND	ND

Tabela 4.2 – Composição química e parâmetros de solubilidade Hoy da dentina e da água

Substrato		Composição	Parâmetros de solubilidade Hoy(J/cm ³) ^{1/2}			
			δd	δp	δh	δt
Dentina/Colágeno		30% água, 70% peptídeos	11.8	15.3	22.5	30.1
Água		100% água	12.2	22.8	40.4	48.0

4.2 Método

4.2.1 delineamento experimental

Nesse estudo a variável resistência adesiva foi avaliada quantitativamente por meio de ensaio mecânico de microcisalhamento. Os fatores de variação foram 2: o tipo de adesivo utilizado, em 4 níveis (Bis-GMA, Bis-EMA/ Bis-GMA, PBH, Single Bond) e o período de armazenamento, em 3 níveis (1 dia, 7 dias, 90 dias), totalizando 12 níveis de variação. As unidades experimentais foram confeccionadas sobre 120 superfícies de dentina de terceiros molares extraídos, totalizando um n= 10.

Os corpos de prova foram armazenados em água destilada e divididos em 4 grupos de 10 espécimes de acordo com o tipo de co-monômero utilizado. Cada dente deu origem a 4 espécimes, fraturados após períodos de armazenagem de 1 dia, 7 dias e 90 dias.

4.2.2 seleção e preparo das amostras

Foram selecionados 30 terceiros molares íntegros extraídos de pacientes na faixa etária entre 18-30 anos, de acordo com o disposto na Resolução nº 196/96 do Conselho Nacional de Saúde, que versa sobre pesquisas envolvendo seres humanos (Anexo A). O órgão doador foi o Banco de Dentes da FOUSP. Os dentes permaneceram estocados a 4° C em solução de cloramina a 0,5% e utilizados em um prazo máximo de 3 meses após a sua extração. Os dentes foram divididos aleatoriamente em 3 grupos, segundo o período de tempo de armazenagem.

4.2.3 confecção das unidades experimentais

Cada dente teve a sua superfície oclusal removida utilizando-se um disco de diamante acoplado em máquina Isomet 1000, a fim de que uma superfície dentinária plana, média e livre de esmalte fosse obtida, além de um corte paralelo na junção amelo-cimento com a finalidade de se adequar as amostras para a colocação no dispositivo de teste de microcisalhamento em máquina Instron (Figura 4.1). Depois, foram realizados mais 2 cortes (1 vestibulo-lingual e 1 mésio-distal) (Figura 4.2). Todas as superfícies foram observadas em lupa estereoscópica a fim de garantir a ausência de esmalte ou de exposição dos cornos pulpare. Após isso realizou-se a padronização da camada de esfregaço da superfície dentinária com lixas de granulação 600 em

politriz durante 1 minuto (CHIBA; RIKUTA, 2006; SADR et al., 2007; SADR; SHIMADA; TAGAMI, 2007).

Figura 4.1 – Esquema ilustrativo do seccionamento dos dentes

Figura 4.2 – Confeção do corpo de prova: a) terceiro molar hígido; b) posicionamento dentro do tubo plástico; c) preenchimento com resina acrílica; d) dente incluído no acrílico; e) remoção da superfície oclusal; f) exposição da dentina; g) corte em fatia; h) polimento; i) superfície padronizada; j) medição no paquímetro; k) corte no meio do dente; l) divisão das metades; m) dente dividido em 4 fatias

A delimitação da área adesiva foi feita com fita adesiva dupla face ácido resistente, recortada com dimensão suficiente para recobrir a superfície de cada amostra (Figura 4.3). Cada fragmento recebeu 1 perfuração circular alinhada, com 0,8 mm de diâmetro realizada com um perfurador de lençol de borracha. A fita adesiva foi aderida ao fragmento delimitando superfícies de

dentina com diâmetro de 0,8 mm, sobre as quais foram aplicados os sistemas adesivos a serem avaliados (SHIMAOKA, 2007).

Figura 4.3 – Esquema ilustrativo da delimitação da área de adesão

Um tubo tygon com diâmetro interno de 0,8 mm e altura de 0,5 mm coincidindo com o diâmetro da perfuração da fita foi posicionado na outra face da fita e o sistema adesivo fotopolimerizado. Os tubos foram preenchidos com resina composta e polimerizada por 20 segundos (Figura 4.4 e 4.5).

Figura 4.4 – Esquema ilustrativo do ensaio mecânico do microcisalhamento.

Figura 4.5 – Preparo do corpo de prova: a) fragmento dental; b) aplicação da fita dupla face perfurada; c) condicionamento ácido; d) aplicação do adesivo; e) fotoativação; f) remoção da fita e colagem do tubo tygon; g) preenchimento com resina composta; h) fotoativação; i) retirada do Tygon e da fita dupla face; j) corpo de prova preparado

4.2.4 preparo da amostra

Os espécimes foram armazenados em água destilada à temperatura de 37° C e após 1 hora de armazenamento os tubos foram cortados em hemicírculos e removidos com o auxílio de uma lâmina de bisturi. Cada dente deu origem a 4 espécimes (Figura 4.6 e 4.7). Os espécimes serão observados por meio de um lupa estereoscópica com 40x de aumento para certificação da ausência de defeitos.

Figura 4.6 – Divisão dos sistemas adesivos para cada dente

Figura 4.7 – Esquema da formação dos grupos experimentais.

4.2.5 ensaio mecânico de microcisalhamento

Os espécimes foram fixados ao dispositivo da máquina universal de testes de matérias com adesivo à base de cianocrilato de modo que os cilindros de resina composta permanecessem alinhados à célula de carga (Figura 4.8).

Um fio metálico de 0,2 mm de diâmetro foi utilizado para laçar o prolongamento da célula de carga e cada cilindro de resina composta (Figura 4.9). O fio manteve contato com o semicírculo inferior dos cilindros, mantendo contato com a superfície dentinária (SHIMADA; KIKUSHIMA; TAGAMI, 2002).

A força de cisalhamento aplicada foi de 1 mm/min até ocorrer a fratura do espécime. Os valores no momento da fratura foram registrados em Newton e posteriormente convertidos para MegaPascal segundo a fórmula:

$$\text{MPa} = \frac{\text{Newton}}{\text{área (mm}^2\text{)}}$$

Figura 4.8 – Esquema ilustrativo do ensaio mecânico do microcisalhamento

Figura 4.9 – Fotografia do ensaio mecânico do microcisalhamento

4.2.6 análise dos padrões de fratura

O padrão de fratura de cada espécime foi observado com o auxílio de lupa estereoscópica, com aumento de 40x. Foi considerado o tipo de fratura presente em 80% da superfície da área de adesão. As fraturas foram classificadas como adesivas (falhas entre substrato e adesivo), coesivas em dentina, coesivas em resina (falhas na resina composta ou na camada de adesivo) e mistas (mais de um dos tipos citados).

5 RESULTADOS

Este trabalho possui uma variável independente, que é a força de adesão, cuja unidade é MegaPascal (MPa). Os fatores de variação são dois: o tipo de adesivo e o tempo de armazenamento. A tabela 5.1 mostra a estatística descritiva e os parâmetros estatísticos dos dados (APÊNDICE A, B e C).

Tabela 5.1 - Estatística descritiva e os parâmetros estatísticos dos dados. Variável dependente: MPa

Adesivos	Tempo	N	Média	Variância	D.P.	Erro(95%)	Max.	Min.	C.V.(%)
A	1 dia	10	14,16	3,32	1,82	1,13	17,87	10,60	12,86%
	7 dias	10	14,26	3,26	1,80	1,12	16,18	9,99	12,65%
	90 dias	10	10,47	1,34	1,16	0,72	11,52	8,48	11,04%
	Total	30	12,96	5,67	2,38	0,85	17,87	8,48	18,37%
B	1 dia	10	15,59	3,34	1,83	1,13	18,14	12,66	11,73%
	7 dias	10	10,53	1,56	1,25	0,77	12,93	8,68	11,86%
	90 dias	10	9,57	1,31	1,14	0,71	11,50	8,04	11,95%
	Total	30	11,89	9,15	3,03	1,08	18,14	8,04	25,44%
C	1 dia	10	13,25	2,41	1,55	0,96	15,98	10,61	11,72%
	7 dias	10	13,15	2,91	1,71	1,06	16,41	10,82	12,97%
	90 dias	10	7,52	2,25	1,50	0,93	10,11	6,03	19,97%
	Total	30	11,31	9,79	3,13	1,12	16,41	6,03	27,67%
Controle	1 dia	10	28,24	2,36	1,54	0,95	30,37	25,59	5,44%
	7 dias	10	24,94	2,53	1,59	0,99	27,15	22,85	6,38%
	90 dias	10	19,75	3,81	1,95	1,21	23,21	17,10	9,88%
	Total	30	24,31	15,33	3,92	1,40	30,37	17,10	16,11%

Modelo experimental

O modelo estatístico escolhido para a análise dos dados deste estudo experimental foi o teste paramétrico de Análise de Variância (ANOVA) de dois fatores independentes, sendo a variável dependente, resistência adesiva (unidade = MPa) e os fatores de variação, Tipo de adesivo em 4 níveis (Adesivo A; Adesivo B; Adesivo C; Adesivo Controle) e Tempo de Armazenagem em 3 níveis (1 dia; 7 dias; 90 dias).

Teste de normalidade

Tabela 5.2 – Força de adesão calculada em MPa para 90 dias

	A	B	C	Controle
N	30	30	30	30
Média =	12.9637	11.8947	11.306	24.3103
Desvio padrão =	2.3812	3.0255	3.1283	3.9152
W =	0.964	0.8977	0.9199	0.9477
p =	0.4568	0.01	0.0264	0.2238

O teste de homogeneidade de Shapiro Wilk (Tabela 5.2) apontou que as amostras de A e Controle, estão normalmente distribuídas, com valores de $p > 0.05$. As amostras de B e C apresentam desvios da condição de normalidade com valores de $p < 0.05$. Apesar de nem todas as amostras estarem distribuídas de maneira normal, o teste F da ANOVA é conhecidamente robusto à falta de normalidade.

Teste de homogeneidade.

Tabela 5.3 – Teste de homogeneidade. Testa a hipótese nula na qual o erro da variância da variável dependente é igual em todos os grupos. Design: Intercept+Adesivos+Tempo+Adesivos *
Tempo Variável Dependente: MPa

F	gl1	gl2	Sig.
,474	11	108	,915

O teste de homogeneidade de Levene (Tabela 5.3) apontou que $F(11,108)=0.478$, $p=0.915$, não significativa, sendo então os dados homogêneos. O teste de homogeneidade é a premissa mais importante para a realização do teste de ANOVA.

Análise de Variância (ANOVA)

Tabela 5.4 – Análise de variância

Variável dependente: Mpa							
ANOVA							
Fonte de Variação	SQ	gl	QM	F	valor-P	F crit	Observed Power(a)
Tempo	737.98	2	368.99	145.72	2.12E-31	3.08	1
Adesivos	3421.84	3	1140.61	450.44	7.02E-61	2.69	1
Tempo*Adesivos	146.78	6	24.46	9.66	1.69E-08	2.18	1
Dentro (Resíduo)	273.48	108	2.53				
Total	4580.08	119					
(a) alpha = .05							
R ² = .940 (R ² Ajustado = .934)							

O resultado do teste de ANOVA (Tabela 5.4) aponta que tanto o fator Tempos com valores de $F(2;108)=145,72$ $p<0.01$, quanto o fator Adesivos com valores de $F(3;108)=450,44$ $p<0.01$ são significantes, assim como a interação, também é significativa com valores de $F(6;108)=9,66$ $p<0.01$.

O valor de R^2 , que mede a predição, ou melhor, o quanto que o modelo proposto explica da variabilidade da variável dependente é 0.940 com valor ajustado de 0.934 ou 93,4%. Em outras palavras, o modelo de ANOVA é bem adequado e explica 93.4% da variabilidade da variável dependente (MPa).

A coluna “Observed Power” demonstra que o modelo de ANOVA proposto tem suficiente habilidade de detectar corretamente a significância estatística, com valores superiores a 80.

O teste paramétrico complementar de múltipla comparação de Tukey foi aplicado para detectar as possíveis diferenças entre os grupos experimentais para cada fator e também para a interação.

A tabela 5.5 traz o teste complementar de múltipla comparação de Tukey para as médias do fator Tempos.

Tabela 5.5 – Teste de Tukey (HSD) para os grupos do fator Tempo

Tukey HSD				
Tempo	N	Subset		
		a	b	c
90 dias ^a	40	11.83±4.97		
7 dias ^b	40		15.72±5.77	
1 dia ^c	40			17.81±6.37
Sig.		1.000	1.000	1.000
Os dados estão dispostos em média±desvio-padrão. O erro utilizado foi o quadrado médio (resíduo) = 2.532. Valor q(3,108)5%=3,37; Valor crítico =0.847 N=40, alpha =.05				

O gráfico 5.1 mostra os intervalos de confiança para os grupos do fator tempo.

Gráfico 5.1 - Intervalos de confiança de 95% para os grupos do fator Tempo

De maneira geral pode-se observar que para o fator Tempo, os valores de resistência adesiva são diferentes entre si e diminuem com o aumento do tempo (Tabela 5.1). O gráfico 5.1 dos intervalos de confiança ilustra este comportamento, mostrando uma tendência linear de diminuição dos valores de resistência adesiva.

Teste de Tukey (HSD) para os grupos do fator Adesivos

A tabela 5.6 traz o teste complementar de múltipla comparação de Tukey para as médias do fator Adesivos.

Tabela 5.6 - Teste complementar de múltipla comparação de Tukey para as médias do fator Adesivos

Tukey HSD				
Adesivos	N	Subset		
		a	b	c
C^a	30	11.31±3.13		
B^{a,b}	30	11.89±3.30	11.89±3.30	
A^b	30		12.96±2.38	
Controle^c	30			24.31±3.92
Sig.		0.482	0.051	1.000
Os dados estão dispostos em média±desvio-padrão. O erro utilizado foi o quadrado médio (resíduo) = 2.532. Valor q(4,108)5%=3.7; Valor crítico = 1.075 N=30, alpha =.05				

O gráfico 5.2 mostra os intervalos de confiança para os grupos do fator adesivo.

Gráfico 5.2 - Intervalos de confiança de 95% para os grupos do fator Adesivos

De maneira geral pode-se observar que para o fator Adesivos, os valores de resistência adesiva agrupam-se em praticamente duas faixas de valores (Tabela 5.6). Os valores médios para os grupos A, B e C estão dentro de uma faixa de 11.31 a 12.96 MPa, sendo que C apresenta os menores valores de resistência adesiva, A os maiores e B valores intermediários, ao passo que os valores médios para o grupo Controle está dentro de uma faixa média de 24 MPa, destacando-se notadamente dos demais, sendo dentro da comparação geral, o grupo com os maiores valores de resistência adesiva. O gráfico 5.2 ilustra este comportamento.

Os resultados ainda mostram que os grupos B e A , apresentam uma semelhança estatística, “borderline” com valor $p=0.051$.

As tabelas 5.7 e 5.8 trazem o teste complementar de múltipla comparação de Tukey para as médias da Interação entre Adesivos e Tempo.

Tabela 5.7 - Teste de Tukey (HSD) para os grupos da interação Adesivos x Tempo

Tukey HSD		Subset						
Tratamentos	N	a	b	c	d	e	f	g
C90^a	10	7.52±1.50						
B90^{a,b}	10	9.57±1.14	9.57±1.14					
A90^b	10		10.47±1.16					
B7^b	10		10.53±1.25					
C7^c	10			13.15±1.71				
C1^{c,d}	10			13.25±1.55	13.25±1.55			
A1^{c,d}	10			14.16±1.82	14.16±1.82			
A7^{c,d}	10			14.26±1.80	14.26±1.80			
B1^d	10				15.59±1.83			
Controle90^e	10					19.75±1.95		
Controle7^f	10						24.94±1.59	
Controle1^g	10							28.24±1.54
O erro utilizado foi o quadrado médio (resíduo) = 2.532. Valor $q(12,108)5\%=4.73$; Valor crítico = 2.380 N=10, $\alpha = .05$								

Tabela 5.8 - Interação Adesivos x Tempo

	Bis-GMA	Bis-EMA	PBH	SB
1 dia	14.16±1.82 ^{c,d}	15.59±1.83 ^d	13.25±1.55 ^{c,d}	28.24±1.54 ^g
7 dias	14.26±1.80 ^{c,d}	10.53±1.25 ^b	13.15±1.71 ^c	24.94±1.59 ^f
90 dias	10.47±1.16 ^b	9.57±1.14 ^{a,b}	7.52±1.50 ^a	19.75±1.95 ^e

O gráfico 5.3 mostra os intervalos de confiança para os grupos da interação adesivo x tempo.

Gráfico 5.3 - Intervalos de confiança de 95% para os grupos da interação Adesivos x Tempo

As múltiplas comparações da interação entre os fatores Adesivos e Tempo estão dispostas nas tabelas 5.7 e 5.8. Pode-se observar que a interação ocorre devido a diferença de comportamento dos diferentes adesivos em função do tempo. Os adesivos A e C têm comportamentos semelhantes, não apresentando queda da resistência na primeira semana, enquanto que o adesivo B tem comportamento inverso, não apresentando queda a partir da primeira semana. O adesivo controle apresentou uma queda linear em relação aos adesivos experimentais. Porém mesmo após 90 dias o adesivo controle obteve resistência adesiva maior do que a resistência adesiva imediata dos adesivos experimentais.

O gráfico 5.4 mostra o comportamento dos valores de resistência adesiva em função do tempo.

Gráfico 5.4 - Gráfico linear do comportamento dos valores de RA em função do tempo

No gráfico linear e de dispersão, observa-se três padrões distintos. O grupo Controle, apresenta diminuição acentuada, quase linear dos valores de resistência adesiva, do tempo de 1 dia para o tempo de 90 dias, sendo as três médias diferentes estatisticamente entre si. Pode-se observar que todas as médias deste adesivo apresentam valores de resistência adesiva maiores em comparação a todos os outros adesivos.

Os adesivos A e C apresentam comportamento semelhante entre si, com manutenção dos valores de resistência adesiva nos primeiros 7 dias, seguida de acentuada diminuição de resistência adesiva até 90 dias.

O adesivo B apresenta um comportamento diferente dos demais, sendo que os valores de resistência adesiva decrescem do tempo de 1 dia para o tempo de 7 dias, de maneira mais intensa, mantendo os valores estáveis de 7 a 90 dias.

Análise das fraturas

Tabela 5.9 – Porcentagem do tipo de fratura

Tempo	Tipo de Fratura	A	B	C	Controle
1 dia	Adesiva	50%	60%	30%	20%
	Mista	40%	10%	60%	30%
	Coesiva em dentina	10%	10%	0%	0%
	Coesiva em resina	0%	20%	10%	50%
7 dias	Adesiva	30%	30%	30%	30%
	Mista	60%	60%	60%	40%
	Coesiva em dentina	10%	10%	10%	0%
	Coesiva em resina	0%	0%	0%	30%
90 dias	Adesiva	50%	60%	50%	0%
	Mista	40%	40%	40%	70%
	Coesiva em dentina	10%	0%	10%	0%
	Coesiva em resina	0%	0%	0%	30%

Observamos nos adesivos experimentais que em 7 e 90 dias não houveram fraturas coesivas em resina e as fraturas coesivas em dentina também não ultrapassaram 10% (Tabela 5.9). A maior parte das fraturas dos adesivos experimentais em 1 e 90 dias se concentrou em fraturas adesivas, e em 7 dias se concentrou em fraturas mistas. No adesivo controle, a maior parte das fraturas em 7 e 90 dias foram mistas, enquanto que em 1 dia, a maior parte das fraturas foram classificadas como coesivas em resina. Fraturas coesivas

em dentina foram as de menor incidência em todos os adesivos (APENDICE D,E e F).

Microscopia de varredura

Figura 5.1 – Microscopia eletrônica de varredura: A) Área de fratura do Adesivo A (Bis-GMA); B) Área de fratura do Adesivo B (Bis-EMA)

Figura 5.2 – Microscopia eletrônica de varredura: A) Área de fratura do Adesivo C (PBH); B) Área de fratura do Adesivo Controle (Single Bond)

Figura 5.3 – Microscopia eletrônica de varredura: A) Ausência de camada híbrida no adesivo A (Bis-GMA); B) Ausência de camada híbrida no adesivo B (Bis-EMA)

Figura 5.4 – Microscopia eletrônica de varredura: A) Ausência de camada híbrida no adesivo C (PBH); B) Formação de camada híbrida no adesivo controle (Single Bond)

Através da microscopia eletrônica de varredura com aumento de 200x observamos que as fraturas obtidas nos adesivos experimentais foram diferentes do adesivo controle (Figuras 5.1 e 5.2). Com aumento de 1500x e 2000x observamos que os adesivos experimentais não formaram camada

híbrida, diferente do adesivo controle que apresentou uma camada híbrida bem definida.

6 DISCUSSÃO

As primeiras gerações de adesivos dentinários eram relativamente hidrofóbicas, e substratos isentos de umidade eram requeridos para a adesão. Quando fabricantes reformularam os adesivos adicionando HEMA, os adesivos ficaram aptos para molhar a dentina e também tolerar maior umidade. Embora a incorporação de monômeros resinosos ácidos e hidrofílicos tenha melhorado substancialmente a adesão inicial de adesivos condicionamento-total e auto-condicionantes para intrinsecamente molhar substratos dentais, poucos fabricantes têm reconhecido os problemas potenciais associados com a crescente hidrofilia dos adesivos (TAY; PASHLEY, 2003). Presumivelmente, se infiltrarmos a dentina com adesivos mais hidrofóbicos eles vão absorver menos água e produzir camadas adesivas mais duráveis. Porém, o desafio é como infiltrar monômeros hidrofóbicos dentro de uma matriz hidrofílica sem induzir separação de fase.

Nesse estudo, testamos a resistência de união através do tempo de adesivos experimentais com diferentes graus de hidrofilia armazenados em água. Vários fatores relacionados à química e à estrutura da rede de polímero são importantes para determinar o quanto o material será afetado pelo meio aquoso. Características químicas importantes incluem a hidrofilicidade do polímero e as diferenças no parâmetro de solubilidade entre o polímero e o solvente (FERRACANE, 2006).

Os resultados mostraram que todos os adesivos experimentais apresentaram baixa resistência de adesão em relação ao adesivo controle

Single Bond. Enquanto os adesivos experimentais tiveram resistências adesivas na faixa entre 10 e 15 MPa, o adesivo controle apresentou uma média de 24 MPa. Considerando os monômeros utilizados, e a visível dificuldade de molhabilidade da dentina durante a aplicação, os adesivos experimentais são hipoteticamente mais hidrofóbicos que o adesivo controle. Porém, devido à falta de informações dos fabricantes, não pudemos quantificar o quão mais hidrofóbicos em relação ao adesivo controle eles são. Para poder saber qual dos adesivos experimentais era o mais e o menos hidrofílico, calculamos os triplos parâmetros de solubilidade Hoy de cada um deles.

Nos parâmetros de solubilidade Hoy, o valor de densidade total de energia coesiva (δ^t), é equivalente ao parâmetro de solubilidade de Hildebrand. A atual ênfase dos pesquisadores no (δ^h) pelos outros parâmetros é baseado no princípio que a contribuição polar (δ^p) para a densidade de energia coesiva é usualmente menor em relação aquela ligação de hidrogênio (δ^h) nas substâncias que podem fazer ligações de hidrogênio. Devido ao (δ^h) em geral ser muito maior do que (δ^p) ou (δ^d), então o (δ^t), o parâmetro de solubilidade Hildebrand, é muito influenciado por (δ^h). Assim, embora o (δ^t) seja calculado, o uso de (δ^h) para ranquear a habilidade de ligação de hidrogênio a solventes e monômeros tem uma utilidade funcional.

Primers com valores baixos de (δ^h) não podem prevenir formação de ligação interpeptídica dentro da matriz de colágeno, mas primers com altos valores de (δ^h) podem quebrar ligações de hidrogênio interpeptídicas em matriz dentinária, permitindo a ela ficar mais flexível e expandir (EDDLESTON et al., 2003). Depois de a dentina ser condicionada por ácido, a água ocupa o volume da dentina previamente ocupada por mineral. Uma vez que essa água contorna

e preenche as fibras colágenas, monômeros adesivos devem retirar água do colágeno para se desenvolver íntimo contato com fibras colágenas. No entanto, devido ao peso molecular de monômeros dentais estar por volta de 100-580 g/mol, suas concentrações molares (0.3-5 mol/L) são uma fração da concentração molar de água (55.6 mol/L). Assim, mesmo monômeros hidrofílicos como o HEMA não conseguem retirar muita água das fibras colágenas. As ligações de hidrogênio interfibrilares entre peptídeos de colágeno desenvolvem uma força atrativa calculada de $14.8 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$.

Os adesivos experimentais tiveram um (δ^h) calculado menor do que $14.8 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$. Para misturas de comonômeros quebrarem essas ligações de hidrogênio, a solução deve ter um parâmetro de solubilidade Hoy para força de ligações de hidrogênio (δ^h) que é próximo a $14.8 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$. Se não, pequena infiltração de resina pode ocorrer dentro da dentina intertubular, embora ela possa escoar para abrir túbulos e formar tags de resina (NISHITANI et al., 2006). Isso está de acordo com o que foi observado na microscopia eletrônica de varredura. Através da microscopia eletrônica de varredura, observamos que os adesivos experimentais não formaram camada híbrida, embora tenha ocorrido a penetração nos túbulos dentinários e a formação de tags de resina.

Provavelmente, a menor hidrofiliabilidade das composições experimentais não permitiu a penetração dos adesivos na matriz de colágeno úmida para provocar uma hibridização. Isso pode explicar também as resistências adesivas bem menores do que o adesivo controle, e também porque o adesivo C, o menos hidrofílico, tenha apresentado os menores valores de adesão, uma vez que para a adesão à dentina, “hibridização” é assumida como principal mecanismo de adesão (NAKABAYASHI; KOJIMA; MASUHARA, 1982).

Embora, existam estudos que suportam a hipótese de que fibras colágenas não são necessárias para altas resistências de adesão resina-dentina, estes próprios estudos demonstram que alta força de adesão não é um critério único para uma adesão bem sucedida. A qualidade da camada híbrida provavelmente determina sua durabilidade através do tempo (PRATI; CHERSONI; PASHLEY, 1999). Além disso, sabe-se que a camada híbrida tem a função de absorver o estresse, e na sua ausência ocorre a formação de grandes fendas marginais ao redor de restaurações circulares de compósitos (UNO; FINGER, 1995). É importante lembrar que todos esses estudos conseguiram alta resistência de adesão devido ao tratamento com hipoclorito de sódio, que levou à eliminação das fibras colágenas e à uma formação de tags de resina maiores. Situação diferente deste trabalho, no qual foi utilizado apenas o condicionamento ácido convencional.

Apesar de não haver qualquer evidência que indique a ocorrência de separação de fase dos adesivos experimentais, por ser um fenômeno comum nos sistemas adesivos atuais se torna uma hipótese que não pode ser descartada. Na presença de água, a separação de fase de componentes hidrofóbicos / hidrofílicos não polimerizados pode ocorrer facilmente sendo incerto como a hidrofiliabilidade dos componentes fotoiniciadores afetarão a polimerização dos adesivos. A taxa de polimerização e o grau de conversão dos adesivos são diferentes na presença de água quando diferentes sistemas iniciadores são empregados nas formulações. Quanto mais hidrofóbicos os componentes iniciadores são, menos eles serão afetados pela água. A canforoquinona utilizada nos adesivos experimentais é relativamente hidrofóbica e por isso quando ocorre microseparação de fase, ela tende a

existir na fase hidrofóbica (GUO et al., 2007). Porém, como utilizamos apenas a canforoquinona como sistema iniciador e mais nenhum iniciador hidrofílico, pode-se colocar a hipótese que o HEMA que penetrou na matriz de colágeno e se separou dos monômeros mais hidrofóbicos não se polimerizou e consequentemente não formou camada híbrida.

Além disso, todos os adesivos experimentais utilizaram como solvente o etanol em quantidades iguais em torno de 50%. Quando a concentração do etanol utilizado é abaixo da concentração requerida para formar um azeotrope com água (95,6% etanol, 4,4% água), o etanol evapora mais rápido que a água. Isso significa que a concentração de etanol nunca poderá alcançar a concentração de azeotrope, o que facilitaria a evaporação da água e melhoraria a polimerização dos adesivos. Sabe-se que monômeros hidrofóbicos são imiscíveis com água, e a contaminação desses monômeros resinosos com água pode resultar numa redução de 25% na resistência à tração de adesivos experimentais hidrofóbicos (SADEK et al., 2007).

Em relação ao tempo de armazenamento, todos os adesivos tiveram suas resistências de adesão diminuídas ao longo do tempo. O adesivo experimental B, à base de Bis-EMA/Bis-GMA, apesar de não ser o mais hidrofóbico, teve comportamento diferente dos demais através do tempo. Ao contrário dos outros dois adesivos, ele apresentou queda nos primeiros 7 dias e não depois de 90 dias. Apesar de ser muito próximo ao adesivo A nos parâmetros de solubilidade, ele é mais hidrofóbico que o adesivo A devido à estrutura química do Bis-EMA. Devido às essas características de sua estrutura química que podem ter ocorridas diferenças no comportamento. Diferenças como grau de polimerização e grau de conversão dos adesivos não foram

avaliadas e podem ter levado à variações na taxa de conversão de polimerização, e conseqüentemente à uma camada adesiva com maior ou menor resistência e impermeabilidade (DE MUNCK et al., 2007). Podemos também levantar a hipótese de que na camada adesiva formada pelo adesivo B possa ter ocorrido maior nanoinfiltração imediata e acúmulo de água o que explicaria a sua queda da resistência adesiva na primeira semana.

Analisando os tipos de fratura, observamos que no total dos adesivos experimentais houve uma predominância de fraturas adesivas e mistas e praticamente não houve fraturas coesivas em resina. Provavelmente devido à baixa resistência de adesão e do adesivo, assim como a ausência de camada híbrida, não houve resistência suficiente para atingir e competir com a resistência à fratura da resina. Ao contrário, o adesivo controle apresentou grande quantidade de fraturas coesivas em resina, significando que em muitos espécimes a sua resistência de união foi maior do que a resistência da resina composta.

7 CONCLUSÃO

Concluimos que os adesivos dentinários experimentais desse estudo têm baixa resistência adesiva que tende a decair com o tempo, sendo incapazes de penetrarem nas fibras colágenas e formarem camada híbrida, apresentando maior incidência de fraturas adesivas após submetidos ao teste de microcisalhamento.

REFERÊNCIAS¹

Anseth KS, Goodner MD, Reil MA, Kannurpatti AR, Newman SM, Bowman CN. The influence of comonomer composition on dimethacrylate resin properties for dental composites. *J Dent Res* 1996; 75(8): 1607-12.

Armstrong SR, Keller JC, Boyer DB. Mode of failure in the dentin-adhesive resin-resin composite bonded joint as determined by strength-based (muTBS) and fracture-based (CNSB) mechanical testing. *Dent Mater* 2001;17(3):201-10.

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

Becher R, Kopperud HM, Al RH, Samuelsen JT, Morisbak E, Dahlman HJ, Lilleaas EM, Dahl JE. Pattern of cell death after in vitro exposure to GDMA, TEGDMA, HEMA and two compomer extracts. *Dent Mater* 2006; 22(7):630-40.

Cadenaro M, Antonioli F, Sauro S, Tay FR, Lenarda RD, Prati C, et al. Degree of conversion and permeability of dental adhesives. *Eur J Oral Sci* 2005;113(6):525-30.

Cetinguc A, Olmez S, Vural N. HEMA diffusion from dentin bonding agents in young and old primary molars in vitro. *Dent Mater* 2007;23(3):302-7.

Chiba Y, Rikuta A. Influence of moisture conditions on dentin bond strength of single-step self-etch adhesive systems. *J Oral Sci* 2006;48(3):131-7.

Darmani H, Al-Hiyasat AS. The effects of BIS-GMA and TEG-DMA on female mouse fertility. *Dent Mater* 2006;22(4):353-8.

De Munck J, Ermis RB, Koshiro K, Inoue S, Ikeda T, Sano H, et al. NaOCl degradation of a HEMA-free all-in-one adhesive bonded to enamel and dentin following two air-blowing techniques. *J Dent* 2007; 35(1): 74-83.

¹De acordo com Estilo Vancouver. Abreviatura de periódicos segundo base de dados MEDLINE.

De Munck J, Van Landuyt K, Peumans M, Poitevin A, Lambrechts P, Braem M, Van Meerbeek B. A critical review of the durability of adhesion to tooth tissue: methods and results. *J Dent Res* 2005;84(2):118-32.

De Munck J, Van Meerbeek B, Yoshida Y, Inoue S, Vargas M, Suzuki K, et al. Four-year water degradation of total-etch adhesives bonded to dentin. *J Dent Res* 2003;82(2):136-40.

Decker C, Moussa K. A new class of highly reactive acrylic monomers. 2. Light-induced copolymerization with difunctional oligomers. *Makromol Chem Rapid* 1991;192:507-22.

Eddleston CL, Hindle AR, Agee KA, Carvalho RM, Tay FR, Rueggeberg FA, et al. Dimensional changes in acid-demineralized dentin matrices following the use of HEMA-water versus HEMA-alcohol primers. *J Biomed Mater Res* 2003;A 67(3):900-7.

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

Finer Y, Santerre JP. Salivary esterase activity and its association with the biodegradation of dental composites. *J Dent Res* 2004;83(1):22-6.

Foong J, Lee K, Nguyen C, Austin D, Ch'ng C, Burrow MF, et al. Comparison of microshear bond strengths of four self-etching bonding systems to enamel using two test methods. *Aust Dent J* 2006;51(3):252-7.

Guo X, Spencer P, Wang Y, Ye Q, Yao X, Williams. Effects of a solubility enhancer on penetration of hydrophobic component in model adhesives into wet demineralized dentin. *Dent Mater* 2007;23(12):1473-81.

Guo X, Wang Y, Spencer P, Ye Q, Yao X. Effects of water content and initiator composition on photopolymerization of a model BisGMA/HEMA resin. *Dent Mater* 2008; 24(6):824-31.

Hansel C, Leyhausen G, Mai UEH, Geurtsen W. Effects of various resin composite (co)monomers and extracts on two caries-associated micro-organisms in vitro. *J Dent Res* 1998;77(1):60-7.

Hashimoto M, Ohno H. In vivo degradation of resin-dentin bonds in humans over 1 to 3 years. *J Dent Res* 2000;79(6):1385-91.

Hiraishi N, Breschi L, Prati C, Ferrari M, Tagami J, King NM. Technique sensitivity associated with air-drying of HEMA-free, single-bottle, one-step self-etch adhesives. *Dent Mater* 2007;23(4):498-505.

Holmes BN. Dental restoratives comprising Bis-EMA6. US Patent 1998 ; 6,030,606, assignee.

Hussain LA, Dickens SH, Bowen RL. Shear bond strength of experimental methacrylated beta-cyclodextrin-based formulations. *Biomaterials* 2005;26(18):3973-9.

Kikushima D, Shimada Y. Micro-shear bond strength of adhesive systems to cementum. *Am J Dent* 2005;18(5):364-8.

Kim JW, Kim LU, Cho BH, Kim OY. Characteristics of novel dental composites containing 2,2-bis[4-(2-methoxy-3-methacryloyloxy propoxy) phenyl] propane as a base resin. *Biomacromolecules* 2006;7(1):154-60.

Kim Y, Kim CK, Cho BH, Son HH, Um CM, Kim OY. A new resin matrix for dental composite having low volumetric shrinkage. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 2004;70(1):82-90.

King NM, Hiraishi N, Yiu CKY, Pashley EL, Loushine RJ, Rueggeberg FA, Pashley DH, Tay FR. Effect of resin hydrophilicity on water-vapour permeability of dental adhesive films. *Eur J Oral Sci* 2005;113(5):436-42.

Kitasako Y, Burrow MF. The influence of storage solution on dentin bond durability of resin cement. *Dent Mater* 2000;16(1):1-6.

Labella R, Davy KW. Monomethacrylate co-monomers for dental resins. *Eur J Oral Sci* 1998;106(3):816-24.

Lu H, Stansbury JW, Nie J, Berchtold KA, Bowman CN. Development of highly reactive mono-(meth)acrylates as reactive diluents for dimethacrylate-based dental resin systems. *Biomaterials* 2005;26(12):1329-36.

Monticelli F, Osorio R, Proença JP, Toledano M. Resistance to degradation of resin-dentin bonds using a one-step HEMA-free adhesive. *J Dent* 2007;35(2):181-6.

Moszner N, Salz U, Zimmermann J. Chemical aspects of self-etching enamel-dentin adhesives: a systematic review. *Dent Mater* 2005;21(10):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(3):265-73.

Nishitani Y, Yoshiyama M, Donnelly AM, Agee KA, Sword J, Tay FR, et al. Effects of resin hydrophilicity on dentin bond strength. *J Dent Res* 2006;85(11): 1016-21.

Nishitani Y, Yoshiyama M, Hosaka K, Tagami J, Donnelly A, Carrilho M, Tay FR, et al. Use of Hoy's solubility parameters to predict water sorption/solubility of experimental primers and adhesives. *Eur J Oral Sci* 2007;115(1): 81-6.

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

Ogliari FA, Ely C, Petzhold CL, Demarco FF, Piva E. Influence of chain extender length of aromatic dimethacrylates on polymer network development. *Dent Mater* 2008;24(2):165-71.

Peutzfeldt A. Resin composites in dentistry: the monomer systems. *Eur J Oral Sci* 1997;105(2):97-116.

Prati C, Chersoni S, Pashley DH. Effect of removal of surface collagen fibrils on resin-dentin bonding. *Dent Mater* 1999;15(5):323-31.

Qian X. Dental restorative compositions. 2005. US Patent 6,837,712 B2, assignee.

Reis A, Loguercio AD, Carvalho RM, Grande RH. Durability of resin dentin interfaces: effects of surface moisture and adhesive solvent component. *Dent Mater* 2004;20(7):669-76.

Sadek FT, Pashley DH, Carvalho RM, Grande RHM. Tubular occlusion optimizes bonding of hydrophobic resins to dentin. *J Dent Res* 2007;86(6):524-8.

Sadr A, Ghasemi A, Shimada Y, Tagami J. Effects of storage time and temperature on the properties of two self-etching systems. *J Dent* 2007;35(3):218-25.

Sadr A, Shimada Y, Tagami. Effects of solvent drying time on micro-shear bond strength and mechanical properties of two self-etching adhesive systems. *Dent Mater* 2007;23(9):1114-9.

Santerre JP, Shajii L, Leung BW. Relation of dental composite formulations to their degradation and the release of hydrolyzed polymeric-resin-derived products. *Crit Rev Oral Biol Med* 2001;12(2):136-51.

Shimada Y, Kikushima D, Tagami J. Micro-shear bond strength of resin-bonding systems to cervical enamel. *Am J Dent* 2002;15(6): 373-7.

Shimaoka AM. Influência da delimitação da área adesiva no ensaio mecânico de microcisalhamento [Dissertação de Mestrado]. São Paulo: Faculdade de Odontologia da USP, 2007.

Sideridou I, Achilias DS, Spyroudi C, Karabela M. Water sorption characteristics of light-cured dental resins and composites based on Bis-EMA/PCDMA. *Biomaterials* 2004;25(2):367-76.

Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G. Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials* 2002;23(8):1819-29.

Sideridou ID, Achilias DS. Elution study of unreacted Bis-GMA, TEGDMA, UDMA, and Bis-EMA from light-cured dental resins and resin composites using HPLC. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 2005;74(1):617-26.

Sideridou ID, Achilias DS, Karabela MM. Sorption kinetics of ethanol/water solution by dimethacrylate-based dental resins and resin composites. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 2007;81(1):207-18.

Silva EM, Duarte PB. Nanoleakage and microshear bond strength in deproteinized human dentin. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 2007;81(2):336-42.

Tay FR, Frankenberger R, Krejci I, Bouillaguet S, Pashley DH, Carvalho RM, et al. Single-bottle adhesives behave as permeable membranes after polymerization. I. In vivo evidence. *J Dent* 2004;32(8):611-21.

Tay FR, Lai CN, Chersoni S, Pashley DH, Mak YF, Suppa P, et al. Osmotic blistering in enamel bonded with one-step self-etch adhesives. *J Dent Res* 2004;83(4): 290-5.

Tay FR, Pashley DH. Have Dentin Adhesives Become Too Hydrophilic? *Journal of the Canadian Dental Association* 2003;69(11):726-31.

Tay FR, Pashley DH, Suh BI, Carvalho RM, Itthagarun A. Single-step adhesives are permeable membranes. *J Dent* 2002;30(7-8):371-82.

Torkabadi S, Nakajima M. Bonding durability of HEMA-free and HEMA-containing one-step adhesives to dentine surrounded by bonded enamel. *J Dent* 2008;36(1):80-6.

Uno S, Finger WJ. Function of the hybrid zone as a stress-absorbing layer in resin-dentin bonding. *Quintessence Int* 1995;26(10):733-8.

Van Landuyt KL, Snauwaert J, De Munck J, Peumans M, Yoshida Y, Poitevin A, Coutinho E, Suzuki K, et al.. Systematic review of the chemical composition of contemporary dental adhesives. *Biomaterials* 2007;28(26):3757-85.

Van Meerbeek B, Vargas M. Adhesives and cements to promote preservation dentistry. *Oper Dent* 2001;6:119-44.

Venz S, Dickens B. Modified surface-active monomers for adhesive bonding to dentin. *J Dent Res* 1993;72(3):582-6.

Yiu CK, Pashley EL. Solvent and water retention in dental adhesive blends after evaporation. *Biomaterials* 2005;26(34):6863-72.

APÊNDICE A – Força de adesão calculada em MPa para 1 dia

1 dia				
Dente	A	B	C	Controle
1	13,31	17,42	12,26	26,63
2	13,17	13,73	11,54	30,37
3	14,18	16,04	14,83	27,60
4	14,64	17,42	15,98	25,59
5	13,63	18,14	14,00	29,92
6	17,87	12,66	13,60	29,65
7	14,65	13,56	13,04	27,15
8	15,10	15,25	13,05	29,06
9	10,60	16,22	10,61	28,12
10	14,41	15,47	13,61	28,33

APÊNDICE B – Força de adesão calculada em MPa para 7 dias

7 dias				
Dente	A	B	C	Controle
1	13,81	12,93	11,51	27,15
2	13,42	11,46	14,61	26,02
3	15,19	10,29	13,63	26,98
4	9,99	9,22	13,79	25,84
5	13,73	9,88	10,82	23,09
6	15,01	10,89	16,41	24,46
7	16,18	10,18	13,45	23,37
8	15,79	11,68	12,67	24,03
9	15,74	10,07	13,52	25,58
10	13,78	8,68	11,10	22,85

APÊNDICE C – Força de adesão calculada em MPa para 90 dias

90 dias				
Dente	A	B	C	Controle
1	11,50	10,33	6,43	20,04
2	11,37	8,74	6,03	18,55
3	9,89	10,25	10,11	23,21
4	10,81	10,71	8,04	17,81
5	9,38	11,5	6,61	18,93
6	11,52	8,04	9,85	18,43
7	9,08	9,69	7,98	22,05
8	11,43	8,42	7,66	17,10
9	11,25	9,55	6,33	20,22
10	8,48	8,42	6,11	21,18

APÊNDICE D – Tipo de fratura para 1 dia

1 dia				
	A	B	C	Controle
1	Mista	Adesiva	Mista	Coesiva res.
2	Mista	Coesiva res.	Coesiva res.	Adesiva
3	Mista	Coesiva res.	Mista	Adesiva
4	Adesiva	Adesiva	Mista	Coesiva res.
5	Adesiva	Adesiva	Adesiva	Coesiva res.
6	Adesiva	Adesiva	Mista	Coesiva res.
7	Coesiva res.	Adesiva	Mista	Mista
8	Mista	Coesiva dent.	Adesiva	Coesiva res.
9	Adesiva	Adesiva	Mista	Mista
10	Adesiva	Mista	Adesiva	Mista

APÊNDICE E – Tipo de fratura para 7 dias

7 dias				
	A	B	C	Controle
1	Adesiva	Mista	Adesiva	Mista
2	Mista	Coesiva dent.	Mista	Mista
3	Coesiva dent.	Adesiva	Adesiva	Mista
4	Mista	Mista	Mista	Adesiva
5	Adesiva	Adesiva	Coesiva dent.	Coesiva res.
6	Mista	Adesiva	Mista	Coesiva res.
7	Mista	Mista	Mista	Adesiva
8	Mista	Mista	Mista	Coesiva res.
9	Mista	Mista	Mista	Adesiva
10	Adesiva	Mista	Adesiva	Mista

APÊNDICE F – Tipo de fratura para 90 dias

90 dias				
	A	B	C	Controle
1	Mista	Adesiva	Mista	Mista
2	Adesiva	Adesiva	Adesiva	Mista
3	Coesiva dent.	Mista	Mista	Coesiva res.
4	Adesiva	Adesiva	Adesiva	Coesiva res.
5	Mista	Mista	Adesiva	Mista
6	Adesiva	Adesiva	Adesiva	Mista
7	Mista	Adesiva	Mista	Coesiva res.
8	Adesiva	Mista	Mista	Mista
9	Mista	Adesiva	Coesiva dent.	Mista
10	Adesiva	Mista	Adesiva	Mista

ANEXO A

Universidade de São Paulo
Faculdade de Odontologia
Comitê de Ética em Pesquisa

2a. via

PARECER DE APROVAÇÃO Protocolo 186/07

O grupo de trabalho indicado pelo Comitê de Ética em Pesquisa **APROVOU** em 04 de março de 2008 o protocolo de pesquisa: **"MONO-METACRILATO ULTRA-REATIVO UTILIZADO COMO UM COMONÔMERO DILUENTE EM SISTEMA ADESIVO EXPERIMENTAL"**, de responsabilidade do Pesquisador **FREDERICO SEIDI HORI**, sob orientação do Professor Doutor **RUBENS CÔRTE REAL DE CARVALHO**.

Tendo em vista a legislação vigente, devem ser encaminhados a este Comitê relatórios anuais referentes ao andamento da pesquisa e ao término cópia do trabalho em "cd". Qualquer emenda do projeto original deve ser apresentada a este CEP para apreciação, de forma clara e sucinta, identificando a parte do protocolo a ser modificada e suas justificativas.

São Paulo, 11 de dezembro de 2008.

Prof. Dr. João Gualberto de Cerqueira Luz
Coordenador do CEP-FOUSP