UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE BAURU

LETICIA FERREIRA DE FREITAS BRIANEZZI

**Avaliação do grau de sorção, solubilidade e taxa de conversão de
sistemas adesivos irradiados com laser de diodo.**

BAURU
2015

LETICIA FERREIRA DE FREITAS BRIANEZZI

Avaliação do grau de sorção, solubilidade e taxa de conversão de sistemas adesivos irradiados com laser de diodo

Dissertação/Tese apresentada a Faculdade de Odontologia de Bauru da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências no Programa de Ciências Odontológicas Aplicadas, na área de concentração Dentística.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Kiyoshi Ishikiriama

Versão Corrigida

BAURU
2015

B76a Brianezzi, L.F.F.
Avaliação do grau de sorção, solubilidade e taxa de conversão de sistemas adesivos irradiados com LASER de Diodo /Leticia Ferreira de Freitas Brianezzi. – Bauru, 2015.
122 p. : il. ; 31cm.

Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Odontologia de Bauru. Universidade de São Paulo

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Kiyoshi Ishikiriyama

Nota: A versão original desta dissertação encontra-se disponível no Serviço de Biblioteca da Faculdade de Odontologia de Bauru-FOB/USP

Autorizo, exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação/tese, por processos fotocopiadores e outros meios eletrônicos.

Assinatura:

Data:

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à Deus e à minha família! Em especial ao meu pai João Brianezzi Filho, minha mãe Elisabete Ferreira de Freitas Brianezzi, meu irmão João Paulo de Freitas Brianezzi e ao meu namorado Adolfo Coelho de Oliveira Lopes.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à **DEUS** por me iluminar e permitir essa trajetória. Por me mostrar, através de suas bênçãos, que principalmente nos momentos mais difíceis eu nunca estava só e por colocar pessoas boas e iluminadas em meu caminho.

Agradeço à meus pais, **João Brianezzi Filho e Elisabete Ferreira de Freitas Brianezzi**, pela oportunidade do estudo, pelo carinho, pelo amor incondicional, pelo incentivo, pela compreensão, pelos conselhos, pela proteção, pelo exemplo de pessoa e de amor, pela lealdade através do qual sempre me mostraram os melhores caminhos e tornaram-nos mais claros, através do qual sempre me ensinaram a ter força e persistência nos momentos de medo e dificuldade. Por não medirem esforços para que eu conseguisse realizar meus sonhos. Obrigada pela felicidade que me proporcionaram desde o dia que descobriram que eu viria ao mundo. Amo infinitamente!

Agradeço ao meu querido irmão, **João Paulo de Freitas Brianezzi (MORADDA)**, pela companhia nesses últimos anos, pelo exemplo de perseverança, por ter paciência e me ensinar, pelas belas músicas que me levam pra mais perto de Deus, por fazer parte da minha vida e crescer ao seu lado compartilhando momentos especiais.

Agradeço ao meu namorado, **Adolfo Coelho de Oliveira Lopes (Sazón)**, meu companheiro de todas as horas, pela sua alegria irradiante, amor, apoio, incentivo que são muito importantes para meu crescimento pessoal e profissional. Obrigada por sempre estar ao meu lado, confiar e acreditar em mim e pela ajuda na confecção de vários esquemas para seminários durante todo o mestrado. Cada momento a seu lado é de pura felicidade. Obrigada por cada momento juntos!

Agradeço aos meus avós paternos e maternos, **João Brianezzi e Elisa Pires da Costa; Alcides Ferreira de Freitas e Benedita Ferreira de Freitas** e aos meus padrinhos, **Virgílio Senegalia e Olinda de Oliveira Senegalia**, por sempre orarem por mim e me abençoarem todos os dias.

Agradeço ao meu orientador, **Prof. Dr. Sérgio Kiyoshi Ishkiriama**, meu pai científico. Obrigada por toda ajuda, paciência, amizade, conselhos e por toda transmissão de conhecimento clínico e teórico. Obrigada por acreditar em mim quando eu não mais acreditava. A sua paixão pela odontologia me contagiou. Obrigada por mostrar a existência de um caminho em que a humildade, dedicação e disciplina podem fazer a diferença. Minha eterna gratidão!

Aproveito para agradecer à sua esposa, **Profª. Drª Bella Luna Columbini Ishikiriama**, por toda atenção e carinho. Pelas excelentes aulas de periodontia e farmacologia que tive em seu curso e por me contagiar pela vontade de dar aula.

Agradeço à **Profª Drª Linda Wang** por todo carinho, atenção, dedicação e empenho em nos proporcionar um mestrado tão rico. As horas extras desta dedicação certamente estarão gravadas eternamente em nossos corações. Obrigada pelo apoio e incentivo. A presença de professores como a senhora, na FOB, nos dá a certeza de que o ensino em nossa casa irá melhorar a cada dia . Muito obrigada por tudo!

Agradeço à **Profª Drª Regina Guenka Palma Dibb**, por nos proporcionar os conhecimentos fundamentais para o desenvolvimento desta dissertação, assim como equipamentos e acessórios. Obrigado pela maneira sempre gentil e alegre que nos recebeu em sua sala, e pelo tempo dedicado às nossas dúvidas que trazemos a cada viagem.

Agradeço à **Profª Drª Maria Cecília Veronezi**, professora e amiga que admiro muito. Um exemplo de pessoa e profissional. Obrigada por todo carinho, atenção, apoio, ajuda e ensinamentos. Os finais de semana de curso foram ótimos!

Agradeço ao **Prof Dr Heitor Honório**, pelas aulas de estatística, paciência, atenção cada vez que me recebia em sua sala para sanar minhas dúvidas.

Agradeço também ao **Prof. Dr. Rafael Francisco Lia Mondelli**, pela maestria com que lidera a Dentística, à **Profª. Drª. Maria Teresa Atta**, pelos ensinamentos e pelo empenho prestado à graduação fazendo nos apaixonar pelo ensino.

Agradeço ao **Prof. Dr. Carlos Eduardo Francischone** pelo enorme conhecimento clínico transmitido na clínica de restaurações indiretas, ao **Prof. Dr. Aquira Ishikiriama** pelo conhecimento prático e teórico de anatomia e escultura dentária que pudemos desfrutar durante as clínicas da graduação e laboratórios, principalmente no laboratório de restaurações provisórias.

Agradeço também à **Profª. Drª. Ana Flávia Sanches Borges** e ao **Prof. Dr. Paulo Afonso Francisconi** pela profundidade e pela alegria que conduziram nossas disciplinas de materiais dentários. **Profª Drª Juliana Bombonati e Prof. Dr. Adilson Furuse**, atenção, ensinamentos e pelas considerações feitas para meu crescimento profissional.

Agradeço a todos meus veteranos de pós-graduação pela ajuda, apoio e incentivo em especial o **Ms. Rafael Massunari Maenosono (Jack)** (meu irmão científico) que é um exemplo de pessoa, pós-graduando e agora professor. Obrigada por todo conhecimento, ajuda, carinho, paciência, oportunidades, pelas palavras de incentivo que muito me alegram e me fortalecem e ao Ms. **Odair Bim Júnior** por toda paciência e ajuda em minha pesquisa especialmente pelos conhecimentos transmitidos para o teste de grau de conversão.

Agradeço a todos os companheiros de pós-graduação por toda excelente convivência, e pela integração, que nos fez crescer juntos. Em especial agradeço aos amigos **Adriana** (minha irmã científica) e **Ana Luísa, Marina, Martha, Tamires, Maria Angélica, Marlyni, Mayara, Rafael (Poma)**, pela amizade e pelos bons momentos vividos durante este período.

Agradeço a todas minhas amigas de graduação, que mesmo longe, sempre me apoiaram durante todo o mestrado: **Vanessa Vieira, Raíssa, Vanessa Pavonni, Luana e Vivian**.

Agradeço aos funcionários do Departamento de Dentística, Endodontia e Materiais Odontológicos, em especial ao **Seu Nelson**, à **Natália**, à **Áudria**, à **Charlene** e ao **Alcídes** pela ajuda e alegria nos momentos de convivência, à **Rita**, **Sandra** pela paciência e atenção que tem conosco auxiliando-nos com toda documentação e à **Zuleica**, **Elísio** e **Lígia** por toda ajuda.

Aproveito para agradecer todos os funcionários da **pós-graduação e biblioteca** por toda atenção e paciência.

Agradeço aos **alunos de graduação** pela amizade e pela alegria que transparece durante os laboratórios e clínicas, além de toda a convivência externa.

AGRADECIMENTOS INSTITUCIONAIS

Ao **Prof. Dr. Marco Antônio Zago**, digníssimo reitor da Universidade de São Paulo.

Ao **Profª Drª Maria Aparecida Moreira Machado**, digníssimo Diretor da Faculdade de Odontologia de Bauru da Universidade de São Paulo.

Ao **Prof. Dr. José Roberto Pereira Lauris**, Prefeito do Campus da Faculdade de Odontologia de Bauru da Universidade de São Paulo.

Ao **Prof. Dr. Paulo César Rodrigues Conti**, Presidente da Comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Odontologia de Bauru da Universidade de São Paulo.

A **Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)** órgão de fomento de meu mestrado.

“Tenho a impressão de ter sido uma criança brincando a beira-mar, divertindo-me em descobrir uma pedrinha mais lisa ou uma concha mais bonita que as outras, enquanto o imenso oceano da verdade continua misterioso diante dos meus olhos.”

Isaac Newton

RESUMO

O LASER tem sido utilizado previamente a polimerização de sistemas adesivos em dentina como uma estratégia para melhorar as suas propriedades. O objetivo deste estudo foi investigar o efeito do LASER de diodo na sorção (SB), solubilidade e grau de conversão das principais categorias de sistemas adesivos. Quatro sistemas adesivos foram testados: convencional de 3 passos (Adper™ Scotchbond™ Multi-Purpose-MP), convencional de 2 passos (Adper™ Single Bond 2-SB), autocondicionante de 2 passos (Clearfil™ SE Bond-SE) e o sistema universal (Adper™ Single Bond Universal-SU). O adesivo fluido foi dispensado numa matriz de teflon (6.0 x 6.0 x 1 mm), irradiado com laser de diodo com 970 nm e polimerizado com luz LED. Para o teste de sorção e solubilidade foram preparados espécimes em uma matriz de teflon quadrada (n=10): MP, SB, SE e SU (sem irradiação) e MP-L, SB-L, SE-L e SU-L (grupos com irradiação). Essa mensuração foi monitorando a mudança de massa depois dos ciclos de armazenamento de desidratação/ água. Para o grau de conversão, espécimes similares eram preparados e divididos 8 grupos iguais (n=5), utilizando a espectroscopia infravermelho transformada de Fourrier (FTIR) com reflectância total atenuada (ATR). Cada espécime era comprimido contra o cristal do ATR (diamante/ZnSe) com um pressão micrométrica. As amostras não polimerizadas ($\approx 3.0\mu\text{L}$, n=5) de cada adesivo era escaneada para calcular o grau de conversão. Para sorção ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$) houve diferença estatisticamente significativa para ambos os fatores ($p < 0.05$) sem interação entre eles $\text{SB} > \text{SU} > \text{MP} > \text{SE}$. Para a solubilidade ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$), somente o fator adesivo foi significativo ($p < 0.05$): $\text{SB} > \text{SU} > \text{MP} = \text{SE}$. A irradiação do LASER antes da polimerização aumentou o grau de conversão dos sistemas adesivos $\text{SB-L} > \text{MP-L} > \text{SE-L} > \text{MP} > \text{SB} > \text{SE} > \text{SU-L} > \text{SU}$. A irradiação aumentou a sorção, mas não afetou a solubilidade dos sistemas adesivos. Além disso, a irradiação com LASER de diodo melhorou o grau de conversão de três sistemas adesivos testados.

Palavras Chaves: Lasers, Adesivos dentinários, Espectroscopia Infravermelho Transformada de Fourier

ABSTRACT

Evaluation of water sorption/solubility and conversion degree of the adhesive systems irradiated with diode laser.

Laser irradiation has been used over the dentin bonding systems (DBS) prior to polymerization as a strategy to improve their properties. The aim of this study was to investigate the effect of diode laser on water sorption (WS), solubility (WSB) and conversion degree (DC) of main categories of DBS. Four bonding agents were tested: 3-step total-etch (Adper™ Scotchbond™ Multi-Purpose-MP), 2-step total-etch (Adper™ Single Bond 2-SB), 2-step self-etch Clearfil™ SE Bond-SE) and universal system (Adper™ Single Bond Universal-SU). The fluid DBSs were dispensed into Teflon molds (6.0 x 6.0 x 1mm), irradiated with a 970 nm diode laser and then polymerized with a LED curing unit. For WS/WSB tests, square-shaped DBS were prepared (n=10): MP, SB, SE and SU (control groups/ no laser irradiation) and MP-L, SB-L, SE-L and SU-L (laser irradiated groups). WS/WSB were measured by monitoring the mass changes after dehydration/water storage cycles. For DC tests, similar square-shaped specimens were prepared and assigned into eight similar groups (n=5), using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) with attenuated total reflectance (ATR). Each cured specimen was compressed against the ATR crystal (diamond/ZnSe) with a micrometric, low-pressure clamp. Uncured resin samples ($\approx 3.0\mu\text{L}$, n=5) of each adhesive were also scanned for DC calculation. For WS ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$), both factors were statistically significant ($p < 0.05$), without interaction between them $\text{SB} > \text{SU} > \text{MP} > \text{SE}$. For WSB ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$), only DBS was a significant factor ($p < 0.05$): $\text{SB} > \text{SU} > \text{MP} = \text{SE}$. Laser irradiation immediately before photopolymerization has increased the DC (%) of the tested adhesives: $\text{SB-L} > \text{MP-L} > \text{SE-L} > \text{MP} > \text{SB} > \text{SE} > \text{SU-L} > \text{SU}$. Irradiation with diode laser improved the conversion degree of all tested dentin bonding systems. Furthermore the diode laser increased the sorption, but did not affect their water solubility.

Keywords: Lasers. Dentin Bonding Agents. Spectroscopy, Fourier Transform Infrared.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- FIGURAS

Figura 1 - Matriz em teflon medindo 6 x 6 x 1 mm	67
Figura 2 - LASER de Diodo (Siro LASER, Sirona Dental Systems, Bensheim, Alemanha	68
Figura 3 - Espécime de adesivo sendo irradiado	68
Figura 4 - Mesa XY BioPDI, São Carlos, Brasil.....	69
Figura 5 - Modelo esquemático do teste de sorção e solubilidade.....	71
Figura 6 - Fórmula do grau de conversão.....	73
Figura 7 - Modelo Esquemático do teste do grau de conversão.....	74

- GRÁFICOS

Gráfico 1 - Gráfico 1: Representação gráfica das médias do grau de sorção x sistema adesivo, com ou sem irradiação com laser (ug/mm ³).....	79
Gráfico 2 - Gráfico 2: Representação gráfica das médias do grau de solubilidade x sistema adesivo obtida após o teste (ug/mm ³).....	82
Gráfico 3 - Representação gráfica da correlação entre sorção x solubilidade em (ug/mm ³).....	81
Gráfico 4 - Gráfico 4: Representação gráfica das médias da absorbância x sistema adesivo depois da polimerização em unidades de absorbância (UA).....	83
Gráfico 5 - Representação gráfica das médias da absorbância x sistema adesivo depois da polimerização em unidades de absorbância (UA).....	84
Gráfico 6 - Representação gráfica da média do grau de conversão x sistema adesivo em %.....	85

-QUADROS

Quadro 1	Composição química dos sistemas adesivos utilizados, de acordo com os fabricantes.....	65
Quadro 2	Divisão dos grupos de acordo com os fatores de variação.....	66
Quadro 3	Parâmetros utilizados para irradiação da área teste com LASER de Diodo.....	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Médias e desvio padrão da sorção em $\mu\text{g}/\text{mm}^3$	70
	39
Tabela 2 - Média e desvio padrão da solubilidade em $\mu\text{g}/\text{mm}^3$	80
Tabela 3 - Média e desvio padrão da absorbância antes da polimerização em unidades de absorbância (UA).....	82
Tabela 4 - Média e desvio padrão da absorbância antes x depois da polimerização em unidades de absorbância (UA).....	83
Tabela 5 - Média do grau de conversão (%)	84

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

BisGMA	Bisfenol A Glicidil Metacrilato
cm	centímetro
Er:YAG	Granada de Ítrio e Alumínio, dopado com Érbio
HEMA	2-Hidroxi-etilmetacrilato
Hz	Hertz (s^{-1})
J	Joule
J/cm ²	Joule por centímetro quadrado
LASER	<i>Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation</i> (Amplificação da Luz por Emissão Estimulada de Radiação)
LED	Light Emitting Diodes (Diodos Emissores de Luz)
MDP	<i>10-methacryloxydecyl dihydrogen phosphate</i>
mm	milímetro
Nd:YAG	Granada de Ítrio e Alumínio, dopado com Neodímio
Nd:YFL	Fluoreto de Ítrio e Lítio, dopado com Neodímio
nm	nanômetros
s	segundo
™	<i>Trademark</i>
W	Watts
W/cm ²	Watts por centímetro quadrado
μm	micrômetro
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared spectroscopy</i>
ATR	<i>Attenuated total reflectance</i>
DC	<i>Degree Conversion</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

$\pm$	mais ou menos
$<$	menor
CSE	Clearfil™ SE Bond
DE	Densidade de Energia
DP	Densidade de Potência
SU	Adper™ SingleBond Universal
Ep	Energia por pulso
Et	Energia total
F	Frequência
h	Altura
MP	Adper™ Scotchbond Multi-Purpose Plus
SB	Adper™ SingleBond 2
V	Volume

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	37
2	REVISÃO DE LITERATURA	43
2.1	LASER E ADESÃO	45
2.2	SORÇÃO E SOLUBILIDADE	49
2.3	GRAU DE CONVERSÃO	53
3	PROSPOSIÇÃO	59
4	MATERIAL E MÉTODOS	63
4.1	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL	65
4.2.	SORÇÃO E SOLUBILIDADE	66
4.2.2	Preparo dos espécimes	66
4.2.3	Teste de sorção de água e solubilidade	70
4.3	GRAU DE CONVERSÃO	71
4.3.1	Teste do grau de conversão	72
4.4	ANÁLISE ESTATÍSTICA	74
5	RESULTADOS	77
5.1	SORÇÃO	79
5.2	SOLUBILIDADE	80
5.3.	CORRELAÇÃO DE PEARSON	81
5.4.	ABSORBÂNCIA	82
5.4.1.	Grau de conversão	84
6	DISCUSSÃO	87
6.1.	Sorção e Solubilidade	89
6.2.	Grau de conversão	97
7	CONCLUSÕES	103
8	REFERÊNCIAS	107
9	ANEXOS	122

1 Introdução

1 INTRODUÇÃO

Com a evolução tecnológica e científica na área odontológica, surgiram novos materiais restauradores que apresentam propriedades adesivas permitindo assim a confecção de preparos cavitários mais conservadores. Um desses materiais é a resina composta, que atualmente é muito utilizada, não somente por ter propriedades estéticas favoráveis, mas por apresentar, ao longo dos últimos anos, uma melhora significativa no seu desempenho clínico (OPDAM, 2004 e 2007; PALLESSEN, 2013; OPDAM, 2014).

Um dos fatores que determina maior longevidade das restaurações de resina composta é a interação entre o sistema adesivo e a estrutura dentária (TORNEY DL, DENEHY GE, TEIXEIRA LC; 1977). Quando essa interação ocorre entre sistema adesivo e esmalte, é considerada estável, uma vez que o esmalte apresenta em sua composição maior quantidade de mineral e menor quantidade de água, que é o principal fator de degradação da interface, influenciando no selamento marginal (BUONOCORE *et al*, 1955; OSORIO *et al*, 2003; ARISU *et al*, 2008). Por outro lado, o mesmo não se aplica à dentina, uma vez que a maior complexidade deste substrato determina a utilização de técnicas mais sensíveis para obtenção de uma adesão efetiva, atualmente determinada através da formação da camada híbrida (NAKABAYASHI, 1982).

Além disso, evidências de degradação hidrolítica (SPENCER *et al*. 2010) e enzimática (PASHLEY *et al.*, 2004; HEBLING *et al.*, 2005; CARRILHO *et al.*, 2007; BRESCHI *et al.*, 2008; TJÄDERHANE *et al.*, 2013) sugerem menor estabilidade da união entre sistema adesivo e dentina, que podem explicar os menores índices de sucesso obtidos em ensaios clínicos (SPENCER *et al*, 2010; SIMECEK *et al*, 2009; SONCINI *et al*, 2007; BERNADO *et al*, 2007; LEVIN *et al*, 2007; DEROUEN *et al*, 2006; MURRAY *et al*, 2002; MJOR *et al*; 2000).

Para contornar esta situação, diversos trabalhos têm sido desenvolvidos para buscar alternativas que aperfeiçoem a união entre a dentina e o sistema adesivo, tornando-a mais estável e duradoura. Uma alternativa é a irradiação de sistemas adesivos com LASER, pois alguns autores relataram que houve um aumento significativo da resistência de união ao irradiar um sistema adesivo, já aplicado sobre a dentina, com um LASER de Neodímio (Neodymium-doped: yttrium lithium fluoride (Nd:YLF)) (1047nm), mas previamente à fotopolimerização

(GONÇALVES, ARAÚJO *et al.*, 1999; ARAÚJO, EDUARDO *et al.*, 2001). Outros estudos utilizando o LASER Nd:YAG(1064nm), que possui o comprimento de onda próximo do Nd:YLF, apresentaram resultados altamente satisfatórios em relação ao aumento da resistência de união à dentina (FRANKE, TAYLOR *et al.*, 2006, GHIGGI *et al.*, 2010; MARIMOTO *et al.* 2012). O LASER Nd:YAG possui proporções bem menores que o LASER Nd:YLF, com possibilidade de utilização clínica, no entanto, ainda continuam robustos e com custo muito alto.

Outra alternativa é o LASER de Diodo que possibilita a escolha de vários comprimentos de onda sendo um deles (970 nm) próximo ao do LASER Nd:YAG (1064nm) (GUTKNECHT *et al.*, 2004). Ele apresenta maior praticidade, devido ao seu tamanho e melhor custo benefício em relação ao LASER Nd:YAG. Maenosono *et al.*, 2015, avaliando o efeito da irradiação com o LASER de Diodo sobre sistemas adesivos aplicados sobre a dentina, antes da fotopolimerização, observaram um significativo aumento da resistência de união em sistemas adesivos simplificados. Apesar dessa interação obtida pela associação da irradiação LASER aos diferentes sistemas adesivos, a análise de outras propriedades é necessária para melhor compreender o mecanismo pelo qual acontece este aumento na resistência de união.

Os sistemas adesivos são materiais resinosos capazes de sofrer o processo de absorção de água e liberação de componentes quando os polímeros estão em um ambiente aquoso (ITO *et al.*, 2010 e FABRE *et al.*, 2007). Esses fenômenos de sorção e solubilidade podem ser precursores de uma variedade de processos químicos e físicos que acarretam em efeitos destrutivos. Tem sido relatado que a absorção de água e solubilidade dos adesivos pode levar não só à descoloração marginal, mas também pode afetar as propriedades mecânicas da interface adesivo–dentina e possivelmente comprometer a longevidade da restauração (HOSAKA *et al.*, 2010; ITOH *et al.*, 2010). Segundo alguns autores, isso acontece porque antes da polimerização, as misturas contendo HEMA podem formar hidrogéis com água e mesmo após a polimerização do HEMA, o HEMA polimerizado atrai a água (ITO *et al.*, 2005) e promove a formação do mesmo produto, que enfraquece a resistência mecânica do adesivo (TORKABADI *et al.*, 2008; YIU *et al.*, 2004; ITOH *et al.*, 2010). Além disso, solventes são provavelmente outro fator que influencia na maior absorção de água (MALARCANE *et al.*, 2006), pois a presença de solventes

residuais pode produzir defeitos (espaços) no interior do adesivo polimerizado, que seriam substituídos por água durante a imersão na mesma (HOSAKA *et al*, 2010).

Hosaka *et al*, em 2010, observaram que o álcool isopropílico como solvente torna mais difícil sua evaporação por secagem ao ar do que a acetona e o etanol. Desse modo, a utilização de adesivos contendo acetona ou etanol seria uma estratégia para diminuir a quantidade de solvente residual e consequentemente diminuir a sorção e solubilidade dos adesivos, no entanto, deve estar associada com uma taxa de conversão adequada, visto que um grau de conversão insuficiente também acarreta em maior sorção de água, maior liberação de monômeros não reagidos (YAP *et al.*, 2004; MALACARNE *et al*, 2006; ARRAIS, *et al*; 2007), e consequentemente uma menor longevidade da camada híbrida.

Visto que há uma relação entre a resistência de união e grau de sorção e solubilidade, é interessante analisar o efeito do LASER nestas propriedades, podendo ser uma hipótese para determinação dos maiores valores de resistência de união obtido com a irradiação LASER (HOSAKA *et al*, 2010).

Outra característica altamente relevante consiste no grau conversão dos sistemas adesivos (CADENARO *et al.*, 2008). Uma inadequada polimerização do sistema adesivo resulta em um pior desempenho clínico devido às propriedades físico-mecânicas inferiores, inclusive apresentando maiores sorção e solubilidade (MALACARNE *et al*, 2006; HASS *et al*, 2013). Um estudo mostrou que a fonte de luz utilizada para polimerização pode influenciar no grau de conversão e na resistência de união obtida em dentina, no entanto, essa influência é dependente do material (BORGES *et al*, 2010; GAGLIANONE *et al*, 2012; HASS 2013). Acredita-se que os solventes possam influenciar nessas propriedades, pois a presença deles geram uma conversão incompleta dos monômeros e formam polímeros com baixas propriedades mecânicas (MANSO *et al*, 2007; GIANNINI *et al*, 2008;). Devido à associação da resistência de união com o grau de conversão, aprecia-se que o LASER através do aumento da temperatura possa melhorar a evaporação do solvente residual e consequentemente melhorar o grau de conversão, podendo ser uma hipótese para a determinação dos maiores valores de resistência de união obtida com a irradiação do LASER.

Em busca de evidências do efeito da irradiação do LASER de diodo nas propriedades físico-químicas dos sistemas adesivos, que poderiam explicar o aumento na resistência de união à dentina, o objetivo deste estudo foi avaliar o grau

de sorção/ solubilidade e taxa de conversão de sistemas adesivos irradiados com LASER de diodo

2 Revisão de Literatura

2 REVISÃO DE LITERATURA

Para melhor compreensão, a revisão de literatura foi dividida em três partes: adesão e o LASER; sorção/ solubilidade e grau de conversão.

2.1. ADESÃO e o LASER

Adesão é um assunto que tem sido muito pesquisado desde que Buonocore, em 1955, preconizou o condicionamento ácido. Inicialmente a indicação era exclusiva para o esmalte, e tinha a finalidade de favorecer o vedamento marginal e melhorar a adesão das restaurações de resina composta às estruturas dentais.

Devido à composição e propriedades da dentina, umidade e permeabilidade, há uma constante preocupação em se desenvolver materiais ou métodos que sejam compatíveis com este substrato, promovendo um adequado selamento nas restaurações. O condicionamento ácido na dentina muitas vezes expõe os túbulos dentinários aumentando a permeabilidade com consequente infiltração bacteriana ou passagem de fluidos e estímulos (PASHLEY *et al.*, 2011).

O LASER foi introduzido em Dentística na década de 60 por Stem e Sogannaes (1964), quando irradiaram o LASER de Rubi sobre esmalte e dentina. Observaram uma redução na permeabilidade da dentina e desmineralização do esmalte, no entanto, o procedimento foi considerado de alto risco à polpa dentária devido ao calor gerado pela irradiação. Atualmente, o LASER vem sendo estudado não somente para a realização de preparo cavitário (AMARAL *et al.*, 2008), remoção de tecido cariado (TACHIBANA *et al.*, 2008), condicionamento de esmalte e dentina (ODA 2001), mas também na aplicação sobre sistemas adesivos na tentativa de melhorar a adesão (GONÇALVES *et al.*, 1999; FRANKE *et al.* 2006).

ODA *et al.*, em 2001, avaliaram morfologicamente (MEV) a interface adesiva de restaurações de resina composta classe V em dentes bovinos, onde a dentina foi irradiada com LASER Er:YAG (frequência de 1,5Hz, 40mJ de energia por pulso, com uma fibra de 320µm de diâmetro, desfocado a 1mm de distância) e o LASER Nd:YAG (2Hz de frequência, 80mJ de energia por pulso, focado), em substituição do condicionamento ácido ou associado ao mesmo. Com base nas observações microscópicas, os autores concluíram que somente no tratamento da superfície da

dentina com laser Er:YAG e condicionamento ácido houve penetração da resina na dentina. Nos tratamentos com laser Nd:YAG, houve apenas uma aparente superposição da resina na superfície dentinária, sugerindo que houve oclusão dos túbulos com características de fusão na dentina superficial. Outros estudos que avaliaram a morfologia a união entre adesivo/resina em dentina com LASER Er:YAG corroboram com os resultados encontrado por esses autores (GHIGGI *et al.*, 2010; FERREIRA *et al.*, 2009). No entanto, OLIVEIRA *et al.*, 2013 encontraram formação de camada híbrida somente para o grupo da dentina não irradiada com LASER ER:YAG.

Em 2001, Ceballos *et al.*, compararam a infiltração marginal em restaurações de resina composta em cavidades classe V que foram condicionadas com ácido fosfórico a 35% (controle) ou irradiadas com com LASER Er:YAG após imersão em 0,5% de fucsina básica. Foi observada uma menor infiltração marginal na margem oclusal dos espécimes irradiados com LASER Er:YAG. Na margem gengival, localizada na junção amelocementária, tanto a irradiação com LASER quanto o condicionamento ácido determinaram grande quantidade de infiltração marginal, no entanto sem diferença entre os tratamentos. Os autores não consideraram a irradiação com LASER Er:YAG uma alternativa válida para substituir o condicionamento ácido para restaurações de resina composta. Outros estudos que avaliaram a infiltração marginal após o condicionamento com LASER Er:YAG corroboram com os achados de Ceballos. Independente dos parâmetros utilizados, em nenhum destes estudos foi observada menor infiltração marginal que o grupo controle (RIBEIRO *et al.*, 2005; MOLDES *et al.*, 2009; ESTEVES-OLIVEIRA *et al.*, 2008; YAMAN *et al.*, 2012).

Outros autores também avaliaram a resistência adesiva, através do teste de microtração, da dentina irradiada com LASER Er:YAG (OLIVEIRA *et al.*, 2005; MANHÃES *et al.*, 2005; LESS *et al.*, 2007; SOUZA-ZANORI *et al.*, 2007.; AMARAL *et al.*, 2008; TACHIBANA *et al.*, 2008; ERGUICII *et al.*, 2009; RAMOS *et al.*, 2010; LIONETTI *et al.*, 2011; DALKILIC *et al.*, 2012). Alguns autores encontraram valores de resistência adesiva similares entre as superfícies tratadas com LASER ou pelo modo convencional, principalmente quando o preparo cavitário foi realizado com LASER e o condicionamento para preparação da dentina foi realizado com ácido. Outros tentaram variar a distância focal do LASER, no entanto, observaram que ela

não influencia na resistência adesiva (CORONA *et al.*, 2005; CHIMELLO-SOUSA *et al.*, 2006; LESS *et al.*, 2007). Além disso, nenhum dos autores obtiveram resultados que justifique a utilização do LASER Er:YAG com o objetivo de melhorar a adesão entre a resina composta e a dentina.

Em 2006, Delfino *et al.* avaliaram, por meio do teste de microtração, a resistência adesiva em cavidades preparadas com LASER Er:YAG, utilizando 300mJ e 250mJ de energia por pulso, ambas em uma frequência de 4Hz, distância focal de 12mm, em um tempo de 45 segundos associado a dois sistemas adesivos autocondicionantes One Step Plus (Bisco Inc. Schaumburg IL, USA) e Tyrian SPE/One Step (Bisco Inc. Schaumburg IL, USA). Os valores de resistência adesiva para esmalte utilizando o LASER foram menores do que os obtidos com turbina de alta rotação (controle) e o aumento da densidade de energia promoveu melhor resistência adesiva em esmalte ao grupo restaurado com sistemas adesivos convencionais. Segundo os autores, cavidades preparadas com LASER Er:YAG são menos receptivas para adesão do que cavidades preparadas com brocas.

Outros estudos utilizando o mesmo LASER para condicionamento de esmalte ou da dentina utilizaram não só o teste de microtração (NEVES *et al.*, 2011), mas também de tração (MARTÍNEZ-INSUA *et al.*, 2000), cisalhamento (BERTRAND *et al.*, 2006; BRULAT *et al.*, 2008) e microcisalhamento (DUNN *et al.*, 2005; DAVARI *et al.*, 2013) para testar a resistência adesiva. Assim como os outros autores, esses não encontraram resultados positivos do condicionamento com LASER de Er:YAG em relação ao condicionamento da dentina com ácido. Além disso, alguns autores encontraram menores valores resistência adesiva para cavidades preparadas e condicionadas com o LASER Er:YAG (TORRES *et al.*, 2009; KOLINIOTOU-KOUMPIA *et al.*, 2012; OLIVEIRA *et al.*, 2013).

Uma diferente forma de utilização do LASER foi proposta por Gonçalves *et al.* (1999) que investigaram os efeitos da irradiação do LASER de Nd:YLF (densidade de energia de 1,31J/cm², frequência de 0,3Hz, energia por pulso de 250mJ e diâmetro do feixe de 5mm) sobre a resistência ao cisalhamento do sistema adesivo Scotchbond Multi-Purpose Plus (3M ESPE, St Paul, EUA). Em relação ao pré-tratamento da dentina, a irradiação do LASER Nd:YLF foi realizada em dois grupos: antes do condicionamento ácido e após a aplicação do sistema adesivo, mas antes da sua polimerização. Esses autores foram os primeiros a sugerirem a irradiação do

LASER sobre o adesivo antes da sua fotopolimerização. Os resultados sugeriram que o tratamento da dentina com o LASER sobre o sistema adesivo não polimerizado é promissora e eficaz na obtenção de maior resistência adesiva. Segundo os autores essa variação da técnica permitiu a criação de um substrato com uma ligação adesiva melhor e fisicamente mais resistente.

Outros autores avaliaram a resistência adesiva do substrato irradiados com LASER Nd:YAG após a aplicação do sistema adesivo através do teste de tração (MATOS *et al.*, 2000) e microtração (FRANKE *et al.* 2006; ROLLA *et al.* 2006; MAENOSONO *et al.*, 2015). Segundo os autores, o melhor momento para a aplicação do laser Nd: YAG é após o uso do sistema adesivo e antes da fotopolimerização. Além disso, através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) alguns destes autores observaram uma melhor penetração do sistema adesivo na dentina quando o LASER foi utilizado, no entanto, se a densidade de energia é muito alta, a resistência adesiva e a penetração do sistema adesivo na dentina são reduzidas (FRANKE *et al.*, 2006).

Em 2013, Marimoto *et al.*, avaliaram a resistência de união de sistemas adesivos convencional de 2 passos (Adper™ SingleBond 2, 3M ESPE, EUA) e autocondicionante de passo único (Xeno III, Dentsply De Trey GmbH D, Germany) irradiados com LASER Nd:YAG após a sua aplicação, mas antes de sua fotopolimerização. Através do teste de cisalhamento, os autores observaram que ambos os adesivos aumentaram significativamente a resistência de união à dentina, sendo que o sistema adesivo Xeno III apresentou maior resistência ao cisalhamento em comparação com sistema adesivo Single Bond 2.

Recentemente, Maenosono *et al.* (2015) investigaram o efeito da irradiação do LASER de Diodo (970nm) após a aplicação de diferentes sistemas adesivos (Adper™ Scotchbond Multi-Purpose Plus, Adper™ SingleBond 2, Clearfil™ SE Bond, Adper™ EasyOne) na resistência adesiva imediata, através do teste de microtração. Utilizou-se potência de 0,8W, frequência de 10Hz, densidade de energia de 66,67 J/cm², 80mJ de energia por pulso em um tempo de 30 segundos com varredura manual. Os resultados mostraram que o LASER de Diodo melhorou a resistência adesiva de sistemas adesivos simplificados (Adper™ SingleBond 2, Adper™ EasyOne). De acordo com os autores, a utilização desse LASER com esta técnica mostra-se promissora na obtenção de uma melhor adesão de sistemas adesivos simplificados ao tecido dentinário.

2.2. SORÇÃO E SOLUBILIDADE

A durabilidade da interface sistema adesivo/dentina é um fator fundamental para determinar a longevidade de uma restauração adesiva. No entanto, essa durabilidade pode ser afetada por diversos fatores como, por exemplo, a degradação hidrolítica que se inicia com a entrada de água para o interior do material, processo conhecido como sorção.

Os sistemas adesivos são materiais capazes de absorver água que proporciona um aumento do volume e do peso do material resinoso (SIDERIDOU *et al*, 2008); difunde-se para dentro da resina e separa suas cadeias poliméricas, gerando a expansão. Além disso, produz-se uma movimentação dos monômeros residuais e de íons, gerando a solubilidade. Esse último processo pode desencadear falhas na reação dos componentes, principalmente nos monômeros, resultando em contração, um menor peso e redução das propriedades mecânicas. Estes fenômenos reduzem a durabilidade das restaurações e induzem a formação de microfendas (TAY *et al.*, 2003; SIDERIOU *et al*, 2004; ANTUTI *et al.*, 2005; MALACARNE *et al*, 2006; FABRE *et al*, 2007; ITO *et al.*, 2010; HOSAKA *et al.*, 2010), além de estimular o crescimento de bactérias (SIDERIOU *et al*, 2004).

Muitos autores acreditam que o 2-hidroxietil metacrilato (HEMA) é o principal componente que contribui para maior absorção de água e solubilidade. Hosaka *et al.* (2010) avaliaram a relação das alterações do módulo de elasticidade e resistência adesiva (microtração) com o grau de sorção de adesivos autocondicionantes de um passo (Xeno IV (Dentsply Caulk), G Bond (GC Corp.), Clearfil S3 Bond (Kuraray Medical Inc.), Bond Force (Tokuyama Dental Corp.) e One-Up Bond F Plus (Tokuyama Dental Corp)). Os resultados mostraram que a absorção de água, durante 24 horas, reduziu os módulos de elasticidade e resistência adesiva final de todos os adesivos testados. De acordo com os autores, a absorção de água dos sistemas adesivos era dependente, em parte, da concentração do HEMA e de outros componentes hidrofílicos dos sistemas adesivos testados. Corroborando com esses resultados, Collares *et al.*, em 2011, avaliaram o efeito de diferentes concentrações experimentais do HEMA no grau de conversão, na sorção de água, solubilidade, na resistência adesiva de adesivos experimentais e puderam concluir que o HEMA contribui para uma maior degradação adesiva. Segundo alguns autores, isso

acontece porque o HEMA, antes da polimerização, pode formar hidrogéis com água e mesmo após a polimerização, o HEMA-polimerizado atrai a água (ITO *et al*, 2005) e promove a formação do mesmo produto, que diminui a resistência mecânica de diferentes sistemas adesivos (TORKABADI *et al*, 2008; YIU *et al*, 2004; ITOH *et al*, 2010; WALTER *et al.*, 2013).

Outro fator que parece influenciar nessas propriedades é o solvente contido nos sistemas adesivos (MALACARNE *et al.*, 2006). Hosaka *et al*, em 2010, observaram que o álcool isopropílico como solvente torna mais difícil sua evaporação por secagem pelo ar do que a acetona e o etanol. Desse modo, a utilização de adesivos contendo acetona ou etanol seria uma estratégia para diminuir a quantidade de solvente residual e consequentemente diminuir a sorção e solubilidade dos adesivos.

No entanto, Chimeli *et al.*, 2014 investigaram a influência da evaporação do solvente na sorção/solubilidade e na nanoinfiltração de diferentes sistemas adesivos: Clearfil S3 Bond (CS3); Clearfil SE Bond (controle), Optibond Solo Plus (OS), Scotchbond Universal (SBU). Os solventes (água e etanol) eram evaporados por 30 segundos ou não era evaporado, e todos os espécimes foram fotopolimerizados por 80 segundos (550mW/cm²). Os resultados mostraram que o solvente não teve influência na sorção e solubilidade dos sistemas adesivos testados. De acordo com os autores, apesar do solvente não apresentar influência na cinética da difusão da água, os sistemas adesivos que não tiveram o solvente evaporado tiveram maiores valores de nanoinfiltração. Os autores afirmam que isso possa ter acontecido devido à formação de porosidade do adesivo polimerizado causada pela presença de solventes residuais.

Outra hipótese testada foi o aquecimento dos adesivos com jato de ar. Bail *et al.*, em 2012, avaliaram protocolos para eliminar a acetona de sistemas adesivos e seu efeito na cinética da sorção de água e na porcentagem do grau de conversão. A evaporação do solvente foi auxiliada pela aplicação de jatos de ar, na temperatura ambiente (23°C) ou a 40°C. Os sistemas adesivos experimentais eram de metacrilato e tinham a hidrofiliabilidade aumentada (R2: hidrofiliabilidade similar aos sistemas adesivos convencionais de três passos e autocondicionante de dois passos, R3: possui hidrofiliabilidade intermediária e é similar aos adesivos convencionais de dois passos, R5: similar ao adesivo autocondicionante de um passo). Os resultados mostraram que a eliminação completa da acetona não foi

possível, mas foi significativamente maior após a aplicação de ar com temperatura de 40°C. Além disso, houve uma maior redução de solvente para o adesivo menos hidrofílico. Os autores concluíram que a evaporação da acetona por corrente de ar pode aperfeiçoar a polimerização e reduzir a absorção de água e solubilidade de sistemas adesivos experimentais.

Porém ainda no mesmo ano, Reis *et al.*, também avaliaram o efeito da temperatura na sorção e solubilidade de sistemas adesivos, só que associado a resistência de união de sistemas adesivos convencionais simplificados. A evaporação era realizada nas seguintes temperaturas: 60°C ou 20°C durante 40 segundos. Os autores observaram que o material parece ser mais influenciado pela composição do que pela temperatura usada para a evaporação do solvente.

Castro *et al.*, em 2013, investigaram se a temperatura de uma resina composta (ICE,SDI Limited, Bayswater, Victoria, Australia) e o tempo de polimerização poderiam afetar a sorção e solubilidade. Os adesivos foram divididos em três temperaturas: 10°C, 25°C e 60°C, e o tempo de polimerização foi dividido em cinco grupos: 5s, 10s, 20s, 40s e 60s. Os espécimes polimerizadas por 5s mostraram altos valores de sorção e solubilidade do que as polimerizadas nos tempos de 40s ou 60s. Na temperatura de 60°C, o adesivo mostrou uma relação inversa com o tempo de polimerização e apresentou menores valores de sorção para todos os tempos quando comparados com 10°C. O mesmo resultado foi encontrado quando comparadas as temperaturas de 10°C e 25°C. Para solubilidade, as temperaturas de 10°C apresentaram valores maiores em relação à 60°C, para todos os tempos de polimerização. Os autores concluíram que altas temperaturas e o tempo de polimerização promovem uma diminuição da sorção e solubilidade dos adesivos testados.

Em 2014, Vale *et al.*, reforçaram os resultados de Castro *et al.*, 2013. No entanto, avaliaram o efeito do pré-aquecimento de sistemas adesivos de frasco único na sorção e solubilidade associados ao grau de conversão. Os adesivos testados foram: Adper Easy One e Adper Single Bond 2 (3M ESPE), Excite Tetric N-Bond (Ivoclar/Vivadent) e XP Bond (Dentisply). Os adesivos foram armazenados por duas horas à 25°C ou 60°C para posterior confecção dos espécimes. Para o grau de conversão foi utilizada espectroscopia transformada de Fourier (FTIR). Os resultados obtidos mostraram que os sistemas adesivos pré-aquecidos à 60°C

apresentaram altos valores de grau de conversão e menor sorção e solubilidade (exceto o XP Bond) do que a 25°C.

Recentemente, Argolo *et al.*, em 2014, investigaram a influência do ato de agitar o frasco do sistema adesivo e da temperatura de armazenamento, na sorção e solubilidade de sistemas adesivos simplificados (Adper Single Bond 2; e One Coat Bond SL). Os sistemas adesivos foram armazenados em 1°C, 20°C e 40°C por uma hora antes da confecção dos espécimes. Antes da aplicação dos adesivos eles eram agitados em um vibrador (VH Equipment Medicos Odontologicos Ltda, Araraquara, SP, Brasil) numa velocidade de 60Hz/40W por 20s. Os maiores valores de sorção foram observados para a temperatura de 1°C e os menores valores de sorção para 20°C, sendo estatisticamente significativa. A agitação mecânica aumentou a sorção em todas as temperaturas, mas não afetou a sua solubilidade. Desse modo os autores concluíram que a agitação do frasco influencia negativamente na dinâmica de difusão independente da temperatura do adesivo.

Atualmente, pode-se observar que há uma busca da menor sorção e solubilidade dos sistemas adesivos. Visto que há uma relação dessas propriedades com a resistência adesiva, é válido avaliar o efeito do LASER nessas propriedades, podendo ser uma justificativa para melhora da resistência adesiva.

2.3. GRAU DE CONVERSÃO

O grau de conversão afeta muitas propriedades dos materiais resinosos e pode influenciar significativamente nos fenômenos clínicos (FERRACANE *et al.*, 1997).

Através do grau de conversão observamos a porcentagem de grupos vinil que se transformaram em grupos alifáticos. A avaliação é realizada comparando os comprimentos de onda das bandas do metacrilato não polimerizado C=C, em 1638 cm^{-1} , com a banda aromática C=C, em 1610 cm^{-1} , usada como um padrão interno (PIANELLI *et al.*, 1999). Assim, a proporção de ligações duplas de carbono que são convertidas em ligações simples determina o grau de conversão (GC)(BOING *et al.*, 2011). De acordo com a literatura o grau de conversão pode ser avaliado por vários métodos: microscopia ótica e eletrônica de varredura, espectroscopia (infravermelho) transformada de Fourier (FTIR) (IMAZATO *et al.*, 1995; IMAZATO *et al.*, 1999) e a espectroscopia Raman (SHIN *et al.*, 1993), sendo as duas últimas mais utilizada atualmente.

Sabe-se que o grau de conversão é dependente de vários fatores sendo um deles a luz que, em muitos casos, é a responsável pelo início da polimerização dos materiais resinosos. Ye *et al.*, em 2006, investigaram o efeito da irradiação de luz na fotopolimerização de três sistemas adesivos (Single Bond (3M ESPE), One-Up Bond F (Tokuyama) e Adper Prompt (3M ESPE)) monitorando o grau de conversão durante e depois da polimerização (10, 20 e 40s), através do FTIR com resolução 4cm^{-1} utilizando um dispositivo auxiliar de reflexão total atenuada (ATR). A eficiência da fotopolimerização dos adesivos investigados variou em função da fonte de luz (LED/ Halógena) e da distância (0 e 20mm). Os autores observaram que o LED obteve um desempenho melhor do que a luz halogéna, em termos de taxa de polimerização e grau de conversão para Adper Prompt. No entanto, a polimerização dos adesivos Single Bond e One-up Bond M ocorreu principalmente em função do tempo de exposição, independentemente das unidades de luz ou intensidades. Outros autores comprovaram os dados de Ye (ARRAIS *et al.*, 2007; IONAS *et al.*, 2010; GAGLIONE *et al.*, 2012) e afirmam que o grau de conversão também é dependente da composição do material.

Silikas *et al.*, 2000 investigaram a relação entre o grau de conversão e os valores de tensão de contração de duas resinas compostas que foram

polimerizadas por dois níveis de intensidade de luz, por diferentes períodos de tempo. As resinas Z100 e Tetric Ceram foram avaliadas através da espectroscopia transformada de Fourier imediatamente pós-cura e valores de contração foram obtidas continuamente por 30 min a partir de fotoiniciação com a técnica de disco ligado. Todas as amostras foram fotopolimerizável numa inicial temperatura de 23°C com a unidade Elipar Highlight sob os seguintes modos de intensidade de luz variável (I) 40s a 750 mW / cm²; (II) modo TwoStep de irradiação "soft-start" de 10 s em 200 mW / cm², mais 30 s a 750 mW / cm²; (III) 40 s a 200 mW / cm²; e (IV) de 10 s a 200 mW / cm². O modo II de irradiação não reduziu o grau de conversão. Os valores de tensão correspondentes da contração após 30 minutos não foram significativamente diferentes. No entanto, os efeitos da redução da intensidade de luz durante 10 s e 40 s (modos III e IV) mostraram redução dos níveis de tensão de contração. Para ambas resinas compostas, os dados de todos os tempos de polimerização e intensidade de luz deram uma relação linear de regressão entre a contração de polimerização X valores de grau de conversão.

Muñoz *et al.*, em 2013 analisaram a resistência a microtração, nanoinfiltração e grau de conversão dentro da camada híbrida para o uso do sistema adesivo simplificado universal como adesivos autocondicionante e convencional. Como grupo controle foram utilizados: Clearfil SE Bond(autocondicionante) e Adper Single Bond (convencional). Terceiros molares foram restaurados e obtiveram palitos utilizados na resistência a microtração. Alguns palitos de cada grupo foram utilizadas para a determinação de do grau de conversão pela espectroscopia Raman. A partir dos resultados os autores concluíram que o desempenho dos adesivos universais mostrou-se dependente do material. Os resultados indicam que esta nova categoria de adesivos usado em dentina quer como autocondicionante ou como convencional foram inferiores quanto a, pelo menos, uma das propriedades avaliadas em comparação com os adesivos de controle.

Cornélio *et al.*, (2014) avaliaram a influência do Bis- EMA sobre o grau de conversão, sorção e solubilidade de resinas composta experimentais. Quatro resinas composta experimentais foram polimerizadas por 10 s, 20 s e 40 s. O grau de conversão foi analisado pela espectroscopia Raman. Para a análise de sorção e solubilidade, as amostras foram armazenados em água a 37 ° C durante diferentes períodos de armazenamento: 24 h, 7 dias e 30 dias. Observou-se que quando os espécimes eram polimerizados por 20 ou 40 s o grau de conversão aumentou com o

aumento do teor de bis-EMA. No entanto, a presença de 15% em peso de bis-GMA não afetou o grau de conversão, exceto quando polimerizado com 10 s. Os autores concluíram que o elevado teor de bis-EMA é afetado pela presença de bis-GMA quando o fotopolimeizador tem menor densidade de energia, o que sugere que as restrições causadas pela presença de ponte de hidrogênio é dependente do tempo de irradiação utilizado. Em 2007, Ye *et al.*, avaliaram o grau de conversão, resistência de união e módulo de elasticidade de sistemas adesivos experimentais polimerizados na presença de diferentes concentrações de etanol (0, 5, 10, 20, 30 e 40% em peso), utilizando o FTIR. Baseado na concentração de etanol, os autores observaram uma diferença pequena no grau de conversão do BisGMA, no entanto, os dados mostram que houve diferença significativa nas propriedades mecânicas avaliadas. Holmes *et al.*, em 2007 também avaliaram o efeito da concentração do solvente no grau de conversão de adesivos experimentais não só a base de etanol, mas também a base de acetona. Os autores concluíram que o grau de conversão era independente do tipo de solvente e dependente da quantidade do mesmo.

Pongprueska *et al.*, em 2014 avaliaram como a evaporação afeta o tempo de validade de sistemas adesivos universais. Três versões diferentes do Scotchbond Universal (SBU, a 3M ESPE, Seefeld, Alemanha) foram preparados utilizando perda de peso. SBU0 foi deixada aberta para o ar até a perda de peso máxima foi obtida, enquanto SBU50 foi deixado aberto até ocorrer 50% da evaporação. Em contraste, SBU100 foi mantida fechada e foi assumido que ele contém a máxima concentração de todos os ingredientes. O grau de conversão foi determinado usando espectroscopia de infravermelho Transformada de Fourier em diferentes substratos (sobre a dentina ou placa de vidro e misturado com pó de dentina) e a microtração em dentina também foi medida. O grau de conversão de SBU100 foi maior do que a de a SBU50 e SBU0 para todos os substratos. O grau de conversão do adesivo aplicado ao vidro e dentina desidratado foi maior do que a aplicada sobre dentina. Os autores concluíram que a evaporação dos componentes pode comprometer a vida útil sistema universal de um frasco, reduzindo o grau de conversão e dificultando resistência de união. No entanto, os efeitos negativos só se tornaram evidentes depois de mais de 50% de evaporação.

Em 2014, Vale *et al.* avaliaram o efeito do pré-aquecimento de sistemas adesivos de frasco único no grau de conversão. Os adesivos testados foram: Adper Easy One e Adper Single Bond 2 (3M ESPE), Excite Tetric N-Bond

(Ivoclar/Vivadent) e XP Bond (Dentsply). Os adesivos foram armazenados por duas horas à 25°C ou 60°C para posterior confecção dos espécimes. Para o grau de conversão foi utilizada espectroscopia transformada de Fourier (FTIR). Os resultados obtidos mostraram que os sistemas adesivos pré-aquecidos à 60°C apresentaram altos valores de grau de conversão (exceto o XP Bond) do que a 25°C.

Outra hipótese testada foi o aquecimento dos adesivos com jato de ar. Bail *et al.*, em 2012, avaliaram protocolos para eliminar a acetona de sistemas adesivos na porcentagem do grau de conversão. A evaporação do solvente foi auxiliada pela aplicação de jatos de ar, na temperatura ambiente (23°C) ou a 40°C. Os sistemas adesivos experimentais eram de metacrilato e tinham a hidrofilicidade aumentada (R2: hidrofilicidade similar aos sistemas adesivos convencionais de três passos e autocondicionante de dois passos, R3: possui hidrofilicidade intermediária e é similar aos adesivos convencionais de dois passos, R5: similar ao adesivo autocondicionante de um passo). Os resultados mostraram que a eliminação completa da acetona não foi possível, mas foi significativamente maior após a aplicação de ar com temperatura de 40°C. Além disso, houve uma maior redução de solvente para o adesivo menos hidrofílico. Os autores concluíram que a evaporação da acetona por corrente de ar pode aperfeiçoar a polimerização de sistemas adesivos experimentais.

Klein- Júnior *et al.*, 2008 investigaram se a corrente de ar quente ou frio influenciava na taxa de evaporação do solvente de etanol/água (Single Bond, 3M ESPE) e acetona (Primer & Bond 2.1, Dentsply), na resistência a microtração, nanoinfiltração (MEV) e grau de conversão. A taxa de evaporação do solvente e GC dos adesivos foram avaliados por meio de uma balança analítica e FTIR, respectivamente. Observou-se que o Single Bond apresentou altos valores de microtração e baixos valores de nanoinfiltração quando utilizado o ar quente. No entanto, grau de conversão dos adesivos não foi alterado pelo corrente de ar quente. Através do MEV os autores observaram que os espécimes jateados com ar frio apresentavam um número maior de poros na camada adesiva que os espécimes jateados com ar quente. A partir disso, os pesquisadores concluíram que uma corrente de ar quente parece ser um instrumento clínico para melhorar a ligação e a qualidade da camada híbrida, uma vez que pode reduzir o número de poros na camada adesiva.

Cadenaro *et al.*, em 2008, avaliaram o GC de cinco adesivos experimentais em relação a sua hidrofiliicidade. Os adesivos variaram de hidrofóbicos a hidrofílicos. A hipótese testada foi de que grau de conversão das misturas de adesivos é afetado pela hidrofiliicidade do adesivo, pelas concentrações de solventes ou pelo tempo de polimerização. Os resultados mostraram que com 30% de diluição do etanol, os adesivos apresentavam maior grau de conversão em comparação com compostos puros, independentemente do tipo de adesivo e tempo de fotopolimerização. Em 2009, Cadenaro *et al.*, observaram que a quantidade de solvente residual aumentou significativamente com a concentração de etanol, além disso, os adesivos com 10 e 20 % de etanol aumentaram o GC em relação ao adesivos contendo 30%. Em 2010, os mesmos autores observaram que além da quantidade de solvente, o grau de conversão é influenciado pelo fotoiniciador.

Alguns autores tentaram correlacionar o grau de conversão com resistência adesiva (BAE *et al.*, 2005; BORGES *et al.*, 2010, ARGOLO *et al.*, 2012; HASS *et al.*, 2013). Apesar de usarem métodos diferentes, microcissalhamento, microtração, FTIR, Raman, os autores observaram uma correlação entre o grau de conversão e a resistência adesiva. Devido a essa associação, aprecia-se avaliar se o LASER promove uma melhora no grau de conversão, podendo ser uma justificativa para os maiores valores de resistência de união obtida com LASER de Diodo.

3 Proposição

3 PROPOSIÇÃO

O presente estudo “in vitro”, propôs avaliar as propriedades físico-químicas, através do *grau* de sorção, solubilidade e taxa de conversão, de quatro grupos de sistemas adesivos irradiados com LASER de diodo.

Serão testadas as seguintes hipóteses nulas:

1. Não há diferença no grau de sorção e entre sistemas adesivos irradiados ou não com LASER de Diodo.
2. Não há diferença no grau de solubilidade e entre sistemas adesivos irradiados ou não com LASER de Diodo.
3. Não há diferença na absorbância (grau de conversão) e entre sistemas adesivos irradiados ou não com LASER de Diodo.

Material e Métodos

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1. DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

O presente estudo *in vitro* apresentou dois fatores de variação: LASER em 2 níveis (com LASER e sem LASER de diodo) e o sistema adesivo em 4 níveis (Adper™Scotchbond™ Multi-Purpose (MP) (3M ESPE, St Paul, MN, EUA), Adper™ SingleBond 2 (SB) (3M ESPE, St Paul, MN, EUA), Clearfil™ SE Bond (CSE) (Kuraray Co. Ltda., Osaka, Japan) e Adper™ Single Bond Universal (SU) (3M ESPE, St Paul, MN, EUA) (Quadro 1). Já o grau de conversão apresentou 1 fator adicional: polimerização em 2 níveis (antes e depois da polimerização

O experimento foi representado por 120 espécimes de adesivo polimerizado divididos aleatoriamente em 8 grupos como representado no Quadro 2. O teste apresentou duas variáveis de resposta quantitativas: (i) sorção ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$), (ii) solubilidade ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$) e grau de conversão (%), que foram medidas por meio de teste de sorção e solubilidade (n=10) e espectroscopia infravermelho transformada de Fourier (n=5).

Quadro 1: Composição química dos sistemas adesivos utilizados, de acordo com os fabricantes.

MATERIAL	COMPOSIÇÃO
Adper™Scotchbond™ Multi-Purpose Plus 3M ESPE, St Paul, EUA	<i>Primer:</i> HEMA*, Copolímero de ácido polialcenóico, Água <i>Adesivo:</i> Bis-GMA**, HEMA*, Canforoquinona
Adper™ Single Bond 2 3M ESPE, St Paul, EUA	BisGMA**, HEMA*, Dimetacrilatos, Etanol, Água, Fotoiniciador, Copolímero funcional de metacrilato de ácidos poliacrílico e polialcenóico

Clearfil™ SE Bond Kuraray, Osaka, Japão	<i>Primer:</i> MDP***, HEMA*, Monômeros Dimetacrilatos, Água, Fotoiniciador <i>Adesivo:</i> MDP***, Bis-GMA**, HEMA*, Monômeros Dimetacrilatos, Carga (Micro), Fotoiniciador
Adesivo Single Bond Universal 3M ESPE, St Paul, EUA	MDP***, Bis-GMA**, HEMA*, Fotoiniciador, Dimetacrilatos, Água, Etanol, Silano

*HEMA: 2-Hidroxi-etilmetacrilato

**Bis-GMA: Bisfenol A Glicidil Metacrilato

***MDP: 10-Metacrilóiloxidecil dihidrogênio fosfato

Quadro 2: Divisão dos grupos de acordo com os fatores de variação.

	Adper™ Scotchbond™ Multi-Purpose Plus	Adper™ SingleBond 2	Clearfil™ SE Bond	Adper™ Single Bond Universal
CONTROLE	MP-C	SB-C	CSE-C	SU-C
LASER	MP-L	SB-L	CSE-L	SU-L

4.2. SORÇÃO E SOLUBILIDADE

4.2.1. PREPARO DOS ESPÉCIMES

Este estudo foi realizado em conformidade com as especificações da norma ISO 4049:2000, com exceção das dimensões (FABRE *et al*, 2007) e do formato do espécime, devido a fragilidade dos adesivos que em espessura muito fina pode se fraturar, e o formato quadrado que otimiza a padronização da irradiação do LASER. Uma matriz em “teflon” no formato quadrangular, medindo 6mm X 6mm e 1,0mm de espessura foi utilizada para confeccionar os espécimes (Figura 1).

Figura 1. Matriz em teflon medindo 6 x 6 x 1 mm

Cada adesivo foi igualmente dispensado até preencher a matriz completamente (6 μ L). Para adesivos solvatados (Adper™ SingleBond 2 (SB) (3M ESPE, St Paul, MN, EUA), e Adper™ Single Bond Universal (SU) (3M ESPE, St Paul, MN, EUA)), o ar comprimido livre de água/óleo foi jateado suavemente durante 20 s, a uma distância de 10 centímetros para facilitar a evaporação do solvente (CUCCI *et al*, 1998; FABRE *et al*, 2007; ITO, 2010).

Nos grupos LASER (L), os adesivos foram irradiados com LASER de Diodo (Siro LASER, Sirona Dental Systems, Bensheim, Alemanha) (Figura 2), no modo contato da fibra ótica (Figura 3) de forma que a ponta da fibra ficasse no meio do adesivo, com inclinação de 90°, fazendo-se uma varredura automática em ziguezague (mesa XY BioPDI, São Carlos, Brasil) (Figura 4) da área pré-determinada pela matriz, num tempo de 30s devido ao funcionamento da mesa que permite a varredura de toda a área e o deslocamento no eixo y é baseado na espessura da ponta, em seguida, a ponta da fibra ótica foi cortada e dispensada ao final de cada irradiação. Os parâmetros utilizados para irradiação do LASER de Diodo estão descritos no quadro 3 (Maenosono *et al*, 2015).

Figura 2: LASER de Diodo (Siro LASER, Sirona Dental Systems, Bensheim, Alemanha)

Figura 3. Espécime de adesivo sendo irradiado

Figura 4: Mesa XY BioPDI, São Carlos, Brasil

Quadro 3: Parâmetros utilizados para irradiação da área teste com LASER de Diodo

Parâmetro	Valor
Energia por pulso	80 mJ
Frequência	10 Hz
Potência	0,8 W
Área da secção transversal do feixe (Diâmetro da ponta de 200µm)	$3,14 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$
Área irradiada	36 mm^2
Tempo de irradiação	30 s
Energia Total	24 J
Densidade de Potência	$2547,77 \text{ W/cm}^2$
Densidade de Energia	$66,67 \text{ J/cm}^2$
Ciclo útil de trabalho	50%
Largura temporal	100ms

Na sequência foi posicionada, em todos os grupos, uma tira de poliéster sobre o adesivo e sobre ela uma lâmina de vidro foi colocada para a remoção dos excessos e também para se evitar o contato do adesivo fluido com o oxigênio atmosférico durante a fotopolimerização (MALACARNE *et al.* 2006). Em seguida, o sistema adesivo foi fotoativado com unidade fotopolimerizadora LED Blue Star 2 (Microdont, São Paulo, Brasil), com densidade de potência de $1\text{W}/\text{cm}^2$ por 20s, com a ponta posicionada perpendicularmente a superfície do espécime. O diâmetro da ponta do fotopolimerizador permitiu a cobertura de toda a superfície do espécime, não havendo necessidade de varredura.

4.2.2. TESTE DE SORÇÃO DE ÁGUA E SOLUBILIDADE

Os espécimes foram armazenados em dessecadores a 37 °C (cubetas contendo gel de sílica (**Synth**, Azul Mesh 2-4mm, São Paulo, SP, Brasil)). Os espécimes foram pesados diariamente em uma balança analítica (GR-202, A&D ENGINEERING, INC., São José, EUA) com uma legibilidade de 0,01 mg, até a obtenção de valor constante em massa (M1), ou seja, sem perda de água (oscilação de 0,0002 g).

Posteriormente, as amostras foram armazenadas em água destilada a 37°C por 7 dias, o volume de água para imersão sendo 3 ml por amostra. Nessa fase, antes das amostras serem pesadas, cada espécime foi seco cuidadosamente com um papel absorvente. Quando se obtivesse peso constante, este valor era registrado como M2. Após esta segunda pesagem, os espécimes foram submetidos a mais um processo de dessecação de 10 dias em que se executou novas pesagens até a obtenção de M3, observando-se o limite de oscilação de 0,0002 g (CUCCI *et al.*, 1998; FABRE *et al.*, 2007; HOSAKA *et al.*, 2010; ITO *et al.* 2010).

Os valores de absorção de água e a solubilidade, em micrograma por milímetro cúbico ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$), foram calculados utilizando as seguintes equações:

$$\text{(Sorção)} \quad WS = \frac{m2 - m3}{V} \quad \text{(Solubilidade)} \quad SL = \frac{m1 - m3}{V}$$

- M1: massa do espécime antes da imersão em água;
- M2: massa do espécime após a imersão em água;
- M3: massa do espécime após a imersão e dessecação;
- V: volume do espécime em mm³.

O volume (V) de cada espécime foi determinado através da fórmula de $V=x^2.h$, em que x^2 , corresponde a área do espécime e h é o valor médio da altura (espessura) que foi aferida em três pontos diferentes do espécime, com um especímetro (Digmatic Caliper, Mitutoyo Sul Americana, Rio de Janeiro, Brasil).

Figura 5. Modelo esquemático do teste de sorção e solubilidade

4.3. GRAU DE CONVERSÃO

4.3.1. DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

Para o cálculo do grau de conversão (equação 1) foi utilizada a variável de resposta denominada: absorvância (cm^{-1}). A absorvância é a capacidade de um material absorver a energia em um comprimento de onda específico.

Como neste estudo utilizaram-se espécimes diferentes devido à irradiação do LASER que não foi possível realizar no FTIR, e comumente utiliza-se o mesmo espécime, fez-se a média das absorvâncias medidas antes e após a polimerização e calculou-se o grau de conversão, obtendo assim um único valor para cada grupo. Com apenas um valor para cada grupo, não possível realizar uma análise estatística, por isso utilizou os valores de absorvância dos adesivos não polimerizados e polimerizados para a realização das comparações..

Equação 1. Fórmula do grau de conversão

$$DC = \left(1 - \frac{\frac{C = C}{C - C} \text{ polimerizado}}{\frac{C = C}{C - C} \text{ não - polimerizado}} \right) \times 100$$

DC: Degree of Conversion (grau de conversão)

4.3.2. TESTE DO GRAU DE CONVERSÃO

Para análise desse parâmetro foi realizada espectroscopia de infravermelho (FTIR - Shimadzu Corporation, Model IR Prestige 21, Kyoto, Japão) e para avaliação dos espectros não-polimerizado e polimeirizado foi utilizado um dispositivo de reflectância total atenuada (ATR – Smart Miracle™ com placa de cristal- Pike Technologies).

Para o espectro não polimerizado foi dispensado cerca de 3 μ l de adesivo sobre o cristal do ATR para se fazer a mensuração das bandas.

A obtenção dos espectros de absorbância dos adesivos polimerizados não foi realizada aproveitando-se as amostras dispensadas no ATR, uma vez que se faz necessária uma padronização referente à área de irradiação do LASER, que foi alcançada através de espécimes com forma geométrica padronizada. Assim, para medir o espectro dos adesivos após polimerização foram confeccionados espécimes de adesivo quadrados com a mesma matriz de teflon (6 mm X 6 mm e 1,0 mm espessura) que foi utilizada no teste de sorção e solubilidade, seguindo-se os mesmo passos para preparação do espécime descritos anteriormente

Figura 6- Espécime polimerizado prensado no ATR

Os espécimes foram armazenados em *ependorfs* até o momento da análise no FTIR, numa temperatura de 37°C. Após 24hrs, as amostras foram posicionadas sobre o ATR e prensadas numa força (408 psi) para permitir um melhor contato da amostra com o dispositivo para que a leitura fosse efetiva.

Através de um software, foi obtido um gráfico onde foram avaliadas as áreas de absorção de energia associadas aos grupos funcionais C=C (grupos polimerizáveis de metacrilato, com pico em 1638 cm^{-1}) dos adesivos nas versões fluida e polimerizada. Além disso, as áreas de absorção associadas ao anel aromático (grupo fenil com pico em 1608 cm^{-1}) também foram consideradas como referência interna de proporcionalidade de matéria entre as amostras fluidas e polimerizadas. Após a realização das médias da absorbância ($R_{\text{polimerizado}}$ e $R_{\text{não-polimerizado}}$), o grau de conversão foi obtido de acordo com a equação 2.

Equação 2: Fórmula simplificada do grau de conversão

$$DC = \left(1 - \frac{R_{polimerizado}}{R_{não\ polimerizado}}\right) \times 100$$

Figura 7. Modelo Esquemático do teste do grau de conversão

4.4. ANÁLISE ESTÁTÍSTICA

Os dados do teste de sorção e solubilidade foram analisados de acordo com a distribuição e homogeneidade dos valores. Como nesse teste apresenta dois fatores de variação: LASER em 2 níveis (sem LASER e com LASER de diodo) e o sistema adesivo com 4 níveis (Adper™Scotchbond™ Multi-Purpose (MP) (3M ESPE, St Paul, MN, EUA), Adper™ SingleBond 2 (SB) (3M ESPE, St Paul, MN, EUA), Clearfil™ SE Bond (CSE) (KurarayCo. Ltda., Osaka, Japan) e Adper™ Single Bond Universal (SU) (3M ESPE, St Paul, MN, EUA), os dados foram analisados por ANOVA a dois critérios, seguido do teste de comparações múltiplas, teste Tukey, com $p < 0,05$, além da Correlação de Pearson.

Já para análise de absorbância, o teste apresenta três fatores de variação: LASER em 2 níveis (sem LASER e com LASER de diodo) e o sistema adesivo com

4 níveis (Adper™Scotchbond™ Multi-Purpose (MP) (3M ESPE, St Paul, MN, EUA), Adper™ SingleBond 2 (SB) (3M ESPE, St Paul, MN, EUA), Clearfil™ SE Bond (CSE) (KurarayCo. Ltda., Osaka, Japan) e Adper™ Single Bond Universal (SU) (3M ESPE, St Paul, MN, EUA) e a polimerização em 2 níveis (antes da polimerização e depois da polimerização), os dados foram analisados por ANOVA a três critérios seguido do teste de comparações múltiplas, teste Tukey, com $p < 0,05$.

5 Resultados

5 RESULTADOS

5.1. SORÇÃO

Avaliando-se os resultados obtidos observou-se que no grupo controle os sistemas adesivos simplificados SB e SU obtiveram maior sorção de água ($p < 0,05$). Após irradiação com LASER, houve um aumento significativo na sorção de todos os sistemas adesivos em relação ao grupo controle, com exceção do grupo MP, que apresentou uma sorção ligeiramente menor quando irradiada com LASER ($p < 0,05$).

Os adesivos que foram irradiados com LASER e apresentaram maior sorção foram os sistemas simplificados SB e SU. Para o teste de sorção não houve interação entre os fatores LASER e sistema adesivo. As médias, desvio padrão e diferenças apontadas pela análise estatística estão descritas na Tabela 1, bem como ilustradas no Gráfico 1.

Tabela 1 – Médias e desvio padrão da sorção em $\mu\text{g}/\text{mm}^3$

Sistema Adesivo	Controle	LASER de Diodo
MP	101,86 $\pm$ 3,78 Ab	101,26 $\pm$ 4,64 Bb
SB	208,59 $\pm$ 6,38 Ad	214,48 $\pm$ 10,37 Bd
SE	90,04 $\pm$ 4,24 Aa	92,85 $\pm$ 4,93 Ba
SU	121,04 $\pm$ 6,88 Ac	125,76 $\pm$ 8,97 Bc

Letras maiúsculas representam diferenças entre colunas ($p < 0,05$).

Letras minúsculas representam diferenças entre linhas ($p < 0,05$).

Gráfico 1: Representação gráfica das médias do grau de sorção x sistema adesivo, com ou sem irradiação com laser ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$).

5.2. SOLUBILIDADE

No grupo controle os sistemas adesivos simplificados SB e SU obtiveram maior solubilidade, sendo o SB com maior solubilidade ($p < 0,05$). Os adesivos não simplificados (MP e SE) apresentaram os menores valores de solubilidade. Após irradiação com LASER, não houve um aumento significativo na solubilidade de todos os sistemas adesivos em relação ao grupo controle, sendo que as diferenças foram apontadas somente entre os adesivos ($p < 0,05$). Além disso, nos grupos LASER o mesmo padrão de resultado se manteve para os sistemas adesivos ($p < 0,05$).

Em relação ao parâmetro de solubilidade, o LASER não apresentou interação com sistema adesivo. As médias, desvio padrão e diferenças apontadas pela análise estatística estão descritas na Tabela 2, bem como ilustradas no Gráfico 2.

Tabela 2 – Média e desvio padrão da solubilidade em $\mu\text{g}/\text{mm}^3$

Sistema Adesivo	Controle	LASER de Diodo
MP	10,04 $\pm$ 5,38 Ac	9,66 $\pm$ 5,36 Ac
SB	86,70 $\pm$ 6,21 Aa	88,73 $\pm$ 7,27 Aa
SE	11,21 $\pm$ 4,39 Ac	10,18 $\pm$ 5,61 Ac
SU	78,20 $\pm$ 4,75 Ab	76,08 $\pm$ 4,85 Ab

Letras maiúsculas representam diferenças entre colunas ($p < 0,05$).

Letras minúsculas representam diferenças entre linhas ($p < 0,05$).

Gráfico 2: Representação gráfica das médias do grau de solubilidade x sistema adesivo obtida após o teste ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$).

5.3. CORRELAÇÃO SORÇÃO/SOLUBILIDADE

Após a análise da correlação de Pearson observou-se que houve uma correlação alta de 80% (0,8015) entre sorção e solubilidade. Isso mostra que quanto maior foi a sorção, maior foi a solubilidade dos sistemas adesivos como pode ser observado no gráfico 3.

Gráfico 3: Representação gráfica da correlação entre sorção x solubilidade em ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$).

5.4. ABSORBÂNCIA

A partir dos resultados podemos observar que houve diferença significativa no grupo controle antes da polimerização e depois da polimerização, sendo o grupo antes da polimerização o que apresentou maior absorvência. O mesmo padrão é observado para o grupo LASER antes da polimerização e depois da polimerização. Através da fórmula podemos observar que para um mesmo grupo de adesivo a forma fluída foi a mesma para calcular o grau de conversão do adesivo com e sem LASER e por isso as médias da absorvência (antes da polimerização) foram iguais para o grupo LASER quanto para o grupo controle.

As médias, desvio padrão e diferenças apontadas pela análise estatística estão descritos na Tabela 3, bem como ilustradas no Gráfico 4.

Tabela 3 – Média e desvio padrão da absorvência antes da polimerização em unidades de absorvência (UA)

Sistema Adesivo	CONTROLE	LASER
MP	1,749 ± 0,018 Ab	1,749 ± 0,018 Ab
SB	7,624 ± 0,308 Aa	7,624 ± 0,308 Aa
SE	2,004 ± 0,039 Ab	2,004 ± 0,039 Ab
SU	3,460 ± 0,269 Ac	3,460 ± 0,269 Ac

Letras maiúsculas representam diferenças entre colunas (p<0,05).

Letras minúsculas representam diferenças entre linhas (p<0,05).

Equação 1. Fórmula do grau de conversão

$$DC = \left(1 - \frac{\frac{C = C}{C - C} \text{ polimerizado}}{\frac{C = C}{C - C} \text{ não - polimerizado}} \right)$$

Gráfico 4: Representação gráfica das médias da absorvância x sistema adesivo depois da polimerização em unidades de absorvância (UA)

Após a polimerização, podemos observar que os grupos controles apresentaram maior absorvância em relação aos respectivos grupos LASER, no entanto, com exceção do grupo MP. Para os grupos LASER, o grupo SU foi o que apresentou maior absorvância com diferença significativa com os demais sistemas adesivos.

As médias, desvio padrão e diferenças apontadas pela análise estatística estão descritos na Tabela 4, bem como ilustradas no Gráfico 5.

Tabela 4 – Média e desvio padrão da absorvância antes x depois da polimerização em unidades de absorvância (UA)

Sistema Adesivo	Antes da Polimerização	Após a Polimerização CONTROLE	Após a Polimerização LASER
MP	1,749 ± 0,018 Cb	0,175 ± 0,010 Ac	0,089 ± 0,006 Ab
SB	7,624 ± 0,308 Ca	1,299 ± 0,029 Aa	0,166 ± 0,010 Bb
SE	2,004 ± 0,039 Cb	0,375 ± 0,013 Ac	0,104 ± 0,005 Bb
SU	3,460 ± 0,269 Cc	0,986 ± 0,060 Ab	0,739 ± 0,067 Ba

Letras maiúsculas representam diferenças entre colunas ($p < 0,05$).

Letras minúsculas representam diferenças entre linhas ($p < 0,05$).

Gráfico 5: Representação gráfica das médias da absorbância x sistema adesivo depois da polimerização em unidades de absorbância (UA)

5.4.1. GRAU DE CONVERSÃO

Os valores do grau de conversão foram obtidos a partir das médias de absorbância antes e depois da polimerização descritas nas tabelas 3 e 4. Assim, cada grupo apresentou apenas um valor de grau de conversão não sendo possível a análise estatística. No entanto podemos observar que todos os sistemas adesivos do grupo LASER apresentaram maior grau de conversão em relação ao seu respectivo grupo controle, sendo que o SB apresentou o maior valor.

As médias estão descritas na Tabela 5, bem como ilustradas no Gráfico 6.

Tabela 5 – Média do grau de conversão (%)

Sistema Adesivo	Controle	LASER de Diodo
MP	89,00	94,87
SB	82,96	97,82
SE	81,28	94,81
SU	71,52	78,64

Gráfico 6: Representação gráfica da média do grau de conversão x sistema adesivo em %

6 Discussão

6 DISCUSSÃO

O LASER tem sido utilizado como uma alternativa para obter uma adesão mais eficiente a dentina. Alguns autores encontraram maiores valores de resistência de união com LASER de Nd: YAG (MATOS *et al.* 2000; FRANKE *et al.* 2006; ROLLA *et al.* 2006; MARIMOTO *et al.*, 2013). Outros autores obtiveram resultados promissores utilizando o LASER de Diodo com sistemas adesivos simplificados, que é uma alternativa com melhor custo-benefício que o LASER de Nd:YAG (MAENOSONO *et al.*, 2015). No entanto, nenhum autor conseguiu explicar o fenômeno, apenas algumas hipóteses foram sugeridas. Com a finalidade de entender a atuação do LASER, o presente estudo *in vitro* avaliou os efeitos da irradiação com LASER de Diodo sobre algumas propriedades físico-químicas de diferentes sistemas adesivos (sorção, solubilidade e grau de conversão), que podem estar relacionadas com os diferentes comportamentos provocados pela irradiação.

6.1. Sorção e Solubilidade

A absorção de água e a solubilidade tem um significativo impacto sobre o comportamento clínico dos materiais resinosos (MALACARNE *et al.*, 2006), uma vez que exposição à água pode resultar em alterações irreversível: como rachaduras, fissuras e degradação hidrolítica dos componentes químicos da matriz resinosa (DHANPAL *et al.*, 2009). Como resultado, a resistência de união dos sistemas adesivos à dentina pode ser afetada (FERRACANE *et al.*, 2006; MOREIRA *et al.*, 2010).

A absorção de água está relacionada com a hidrofiliidade do material, ou seja, a afinidade pela água. A natureza hidrofílica de um polímero é, em grande parte, em função da química dos seus monômeros e das suas ligações. Uma análise dos monômeros presentes nos sistemas adesivos: 2-hidroxietil metacrilato (HEMA), 10-metacriloiloxidecil di-hidrogênio fosfato (MDP), *bisfenol A diglicidil éter dimetacrilato* (Bis-GMA) mostram que eles formam polímeros com carbono e oxigênio na cadeia principal (FERRACANE *et al.*, 2006). Além disso, as estruturas desses polímeros apresentam a presença de grupo éster que é sensível a água. A

presença dos grupos hidroxil, carboxil e fosfato nos monômeros e nos seus polímeros resultantes tornam-no mais hidrofílico (SANTERRE *et al.*, 2001).

Segundo Hosaka *et al.* (2010) e Collares *et al.* (2011), a concentração do HEMA aumenta a hidrofiliidade do material. Segundo os autores, antes de polimerizar o HEMA ocorre a formação de hidrogéis com água, e mesmo após a polimerização dele, o Poli-HEMA (polimerizado) atrai a água (ITO *et al.*, 2005) e promove a formação do mesmo produto (hidrogéis), causando o enfraquecimento das ligações internas e diminuindo a resistência mecânica de diferentes sistemas adesivos (TORKABADI *et al.*, 2008; YIU *et al.*, 2004; ITOH *et al.*, 2010; WALTER *et al.*, 2013). No entanto, todos os adesivos testados no presente estudo apresentavam HEMA na composição e a porcentagem de cada componente não foi especificada pelo fabricante.

Alguns autores observaram que os sistemas adesivos mais hidrofílicos são os sistemas simplificados (MALACARNE *et al.*, 2006; FABRE *et al.*, 2007; DHANPAL *et al.*, 2009; CADENARO *et al.*, 2009; ITOH *et al.*, 2010; SIDEROW *et al.*, 2011; REIS *et al.*, 2012; VALE *et al.*, 2014). Isso porque nos sistemas adesivos simplificados têm-se componentes hidrofílicos e hidrofóbicos no mesmo frasco e para tornar a porção hidrofóbica compatível com a técnica de hibridização da dentina, houve a necessidade da incorporação de quantidade maiores de solventes e diluentes (componentes hidrofílicos) (CARVALHO *et al.* 2004, MALACARNE *et al.*, 2006;). Essa maior quantidade de componentes hidrofílicos faz com que esses adesivos tenham um peso molecular menor e sejam mais permeáveis. Devido a isso, muitos estudos mostram que esses adesivos são os que apresentam maiores valores de sorção em relação aos adesivos não simplificados e esses dados corroboram com os dados do presente estudo. Alguns autores relatam que essa absorção está relacionada principalmente ao tipo de solvente (MALACARNE *et al.*, 2006; FABRE *et al.*, 2007; DHANPAL *et al.*, 2009; CADENARO *et al.*, 2009; ITOH *et al.*, 2010; SIDEROW *et al.*, 2011; REIS *et al.*, 2012; VALE *et al.*, 2014).

Os resultados obtidos desta avaliação *in vitro* determinam que a hipótese nula no teste de sorção seja rejeitada, ou seja, diferenças significativas foram encontradas entre os sistemas adesivos nos grupos controles (sem irradiação com LASER de diodo). Os sistemas adesivos que apresentaram maior sorção foram os sistemas adesivos simplificados (SB e SU), que são os adesivos hidrofílicos, seguidos dos sistemas não simplificados (MP e SE). Além disso, se separarmos os

sistemas adesivos em convencionais (MP e SB) e autocondicionantes (SE e SU), observou-se que os sistemas autocondicionantes apresentaram menores valores de sorção ($MP > SE$ e $SB > SU$). A justificativa para esses valores é a presença do 10-MDP, tanto nos sistemas adesivos autocondicionantes não simplificados quanto nos simplificados, que de acordo com os fabricantes, esse componente promove uma ligação química mais estável em relação aos outros adesivos. Estudos mostram que a ligação química promovida pelo 10-MDP não é apenas mais eficiente como também mais estável em meio aquoso, o que acarreta em menor, quando comparado à outros monômeros como o 4-metacrilóxiethyl trimelitato de anidrido (4-META) e o 2-metacrilóxiethyl fenil hidrogênio fosfato (Fenil-P), que são monômeros funcionais específicos que promovem a união química com substrato dentinário que foi previamente desmineralizado (SANO H *et al.* 1999; YOSHIDA *et al.*, 2004; CARDOSO *et al.* 2011).

O mesmo padrão de resultado se obteve após a irradiação do LASER, ou seja, os adesivos com maior sorção foram os sistemas adesivos simplificados (SB-L e SU-L), seguidos dos sistemas não simplificados (MP-L e SE-L), porém, o LASER não foi capaz de diminuir os valores de sorção em relação aos respectivos controles.

Independentemente do tipo de LASER irradiado, de uma maneira geral, ocorre um aquecimento da superfície irradiada. Em um estudo realizado no departamento de Dentística, Endodontia e Materiais Odontológicos da FOB-USP, cujos dados ainda não foram publicados, investigou-se a influência no aquecimento intracâmara pulpar causado pela irradiação de dentes bovinos com LASER de Diodo e LASER Nd:YAG, sobre diferentes sistemas adesivos previamente às suas fotoativações. Os sistemas adesivos empregados, bem como os parâmetros utilizados, foram similares aos do presente estudo, com a espessura de dentina bovina estabelecida em 1mm. Os resultados obtidos demonstraram que ocorreu a variação térmica intracâmara pulpar e a mesma foi semelhante para todos os sistemas adesivos testados. Além deste resultado, os autores observaram que o LASER Nd: YAG gerou temperaturas significativamente maiores do que a irradiação com LASER de Diodo, superando inclusive o limite para evitar danos a polpa de 5,5°C, estabelecido por Zach e Cohen (1965). No entanto, não se avaliou a temperatura do sistema adesivo.

Castro *et al.* (2013) e Vale *et al.* (2014) aqueceram a resina composta e sistemas adesivos, respectivamente até chegar a uma temperatura de 60°C, e o

grupo controle manteve-se numa temperatura de 25°C. Os autores observaram que os materiais que foram aquecidos apresentaram maior grau de conversão, uma menor sorção e solubilidade em relação ao grupo controle. Segundo Danroch *et al.* (2005), o aquecimento dos materiais resinosos aumenta a mobilidade dos monômeros, aumentando a frequência de colisões de radicais reativos, permitindo assim conversões de monômero subsequentes antes que o polímero atinja a auto desaceleração (NIE *et al.*, 1998; LOVELL *et al.*, 2001b; DANROCH *et al.*, 2005), ou seja, o espécime polimerizado apresenta maior quantidade de ligações e menor quantidade de monômeros não reagidos.

Argolo *et al.* (2014) avaliaram a temperatura (1°C, 20°C e 40°C) de armazenamento e o ato de agitar o sistema adesivo (a base de água/etanol: Adper SingleBond 2; e a base de água: One Coat Bond SL). Eles obtiveram altos valores de sorção, independente da temperatura e a solubilidade não foi afetada. Os autores sugeriram que o tempo de 10s utilizado para evaporação do solvente não foi suficiente para removê-lo, isso porque a espessura do espécime para o teste de sorção e solubilidade é maior do que a camada de adesivo aplicada sobre o substrato dentinário. Assim, a presença de água residual pode ter prejudicado as ligações cruzadas do polímero pelo processo de plastificação, criando espaços para uma maior penetração de água através da estrutura. Além disso, acreditam que a possibilidade de um alto ganho de massa depois da agitação poderia ser causada pelo aumento da cinética molecular, resultando em ligações maiores de pontes de hidrogênio com a água, atraindo mais moléculas para a matriz adesiva. Os autores não acreditam que a agitação possa ter causado incorporação de bolhas, visto que não houve alteração da solubilidade, mas relataram que, independentemente do tipo de sistema adesivo e se houve agitação ou não, foram encontrados menores valores de sorção e solubilidade na temperatura ambiente comparada a temperatura fria (ARGOLO *et al.*, 2014).

A retenção do solvente no polímero deve ser considerada, sendo dependente da polaridade da resina. Essa polaridade é determinada pelos componentes hidrofílicos, ou seja, a polaridade é maior quanto maior for a quantidade de componentes hidrofílicos, além disso, ela é influenciada pelo número de ligações de pontes de hidrogênio, além da atração entre os polímeros e os solventes. Quanto maior for a quantidade de ligações de hidrogênio entre solvente e os monômeros, mais difícil será a volatilização do solvente (YIU *et al.*, 2005).

Bail *et al* (2012) investigaram o efeito do jateamento de ar na evaporação do solvente, na sorção, solubilidade e grau de conversão em adesivos experimentais. O jateamento era feito em temperatura ambiente e a 40°C, nos tempos de 15s, 30 e 60s. Os autores obtiveram baixos valores de sorção e solubilidade e alto grau de conversão para os adesivos solvatados na temperatura de 40°C em um tempo de 60s. Eles acreditam que o aquecimento do ar em um tempo prolongado aumenta a energia cinética das moléculas nos sistemas adesivos promovendo uma maior vibração das mesmas e assim, facilitando a quebra de ligações intermoleculares entre solvente e os grupos polares dos comonomeros resinosos, favorecendo a evaporação do solvente. Além disso, a elevação da temperatura também aumenta a pressão de vapor do mesmo facilitando sua evaporação (BAIL *et al.*, 2012).

Em suma, a difusão da umidade entre os polímeros depende do número de moléculas e dos aspectos estruturais, tais como: polaridade da estrutura molecular (YIU *et al.*, 2005; MALACARNE *et al.*, 2006; ITO *et al.*, 2010), presença química de grupos capazes de formar ligações de pontes hidrogênio com água, quantidade de ligações cruzadas (MALACARNE *et al.*, 2006; PARK *et al.*, 2009; ITO *et al.*, 2010), presença de monômero residual e outros componentes que permitem a atração da água e cristalinidade do polímero (cristal bem definido não é acessível para água). De acordo com esses fatores, o mecanismo de difusão da água pode ser resumido em duas principais teorias: Teoria do volume livre, onde a difusão da água ocorre através dos espaços vazios (porosidades nanométricas) ou defeitos morfológicos do material sem relação mútua com os grupos polares do material dentro do polímero; e a Teoria da Interação, onde ocorrem ligações sucessivas com água através de grupos iônicos hidrofílicos da cadeia polimérica, como por exemplo, o grupo hidroxil (MORTIER *et al.*, 2004; MALACARNE *et al.*, 2006; ITO *et al.*, 2010).

No presente estudo, quando os sistemas adesivos foram irradiados com LASER de diodo, observou-se um aumento significativo da sorção, ou seja, os sistemas adesivos absorveram mais água, com exceção do grupo MP-L. Sabe-se que a temperatura de ebulição da acetona é de 56,5°C e pressão de vapor de 200 mmHg, do álcool 78,3°C e pressão de 43,9mmHg e da água 100°C e 17,5mmHg de pressão de vapor. Devido a isso, acredita-se que a difusão da água tenha ocorrido principalmente pela teoria da interação. Sugere-se que o aumento da temperatura causado pelo LASER de Diodo foi suficiente para causar um aumento na mobilidade dos radicais, aumentando a frequência de colisões das moléculas não reagidas (NIE

et al., 1998; LOVELL *et al.*, 2001; DANROCH *et al.*, 2005), no entanto, pode não ter sido suficiente para evaporar o solvente, isso porque a espessura do espécime para o teste de sorção e solubilidade é maior do que a camada de adesivo aplicada sobre o substrato dentinário assim como sugeriram Bail *et al.* (2012). Assim, dois fatores podem ter sido responsáveis pelo aumento da sorção nos grupos irradiados com LASER: presença de solvente residual e aumento das ligações disponíveis para ligação com água devido ao aumento da energia cinética (ARGOLO *et al.*, 2014).

Um trabalho recente investigou a influência do LASER de Diodo na evaporação do solvente de diferentes sistemas adesivos em diferentes potências e tempos (FRIEDRICH *et al.*, 2013). Os valores obtidos no grau de evaporação, na potência de 3W, pelo tempo de 25 segundos foi o que apresentou maior evaporação do solvente, sendo superior a técnica do jato de ar para os sistemas adesivos Adper Scotchbond Multi Purpose e Adper Single Bond 2, e similar para os sistemas Clearfill SE Bond e Optibond All-in-One. Os autores concluíram que o LASER de diodo provocou a evaporação do solvente sendo dependente das características inerentes a cada sistema adesivo. Os mesmos autores avaliaram a temperatura intracâmara pulpar e observaram que o aumento da temperatura não causaria danos a polpa. Friedrich *et al.* 2013 não utilizou jato de ar associado ao LASER e obteve resultados promissores na evaporação do solvente. O presente estudo utilizou uma potência muito menor (0,8W) e isso pode justificar o fato de não ter ocorrido a evaporação do solvente e ter ocorrido maior sorção.

Na presença de altos valores de sorção de água, esperam-se também altos valores de solubilidade porque as cadeias dos polímeros submetem-se a um processo de inchaço ao absorver água e de relaxamento. Inicialmente, a entrada de água promove o inchaço da rede e “amolece” o polímero, além disso, reduz as forças entre as cadeias do polímero (FERRACANE *et al.*, 1998). Em seguida, os monômeros que não reagiram que estão presos na rede de polímeros são liberados para o meio externo. Essa liberação é controlada pela capacidade de inchar e relaxar do material (MALACARNE *et al.*, 2006). Em contraposição, para o teste de solubilidade os resultados do presente estudo mostraram que não houve diferença significativa com o grupo controle de todos os adesivos testados. Desse modo, a hipótese nula foi aceita, já que não houve diferença no grau de solubilidade de sistemas adesivos irradiados ou não com LASER de Diodo.

Na maioria dos trabalhos em que houve um aquecimento dos sistemas adesivos observa-se uma diminuição da sorção e solubilidade (BAIL *et al.*, 2012; CASTRO *et al.*, 2013; VALE *et al.*, 2014;), no entanto isso não ocorreu no presente estudo. Geralmente é considerado que os polímeros que possuem alta quantidade de ligações cruzadas são altamente reticulados e mais resistentes à reação de degradação (FERRACANE *et al.*, 2006). Arima *et al.* (1996) mostraram uma forte correlação entre o aumento da concentração de ligação cruzada e a redução da solubilidade de polímeros de metacrilato, no entanto, no presente estudo a solubilidade não foi alterada nos grupos irradiados com LASER, por isso sugere-se que não houve um aumento da concentração de ligações cruzadas.

Além disso, devido ao aumento de conversões de monômeros não reagidos tem-se poucos monômeros passando para o meio externo. O fato da solubilidade não ter sido afetada pode ter sido em consequência aos maiores valores de grau de conversão promovidos pela irradiação com LASER. Alguns estudos mostram essa relação entre menor solubilidade e maior grau de conversão, devido ao aumento da temperatura (BAIL *et al.*, 2012; VALE *et al.*, 2014). De acordo com Sideridou *et al.*, (2003) os monômeros que não reagiram ficam presos durante a polimerização, dentro de microgéis entre as cadeias de polímero ou dentro de microporos. Os microporos permitem maior lixiviação de monômeros que os microgéis e a quantidade extraível destes monômeros que não reagiram, depende do grau de conversão (SIDERIDOU *et al.* 2003). Quanto maior o grau de conversão, menor a quantidade de monômeros que não reagiram e o menor o nível de solubilidade (DANPHAL *et al.*, 2009).

Segundo Reis *et al.* (2007) além do processo de degradação dentro do polímero e a descolagem entre as partículas do polímero, ocorre também a perda de partículas de carga e de íons. O processo de degradação e erosão conduz a uma perda de massa do material medido como a solubilidade (REIS *et al.* 2007). Segundo Itoh *et al.*, 2010 a degradação da camada adesiva é também dependente da sorção de água, com isso quanto maior a absorção de água, maior o risco de ocorrer degradação da camada adesiva ao longo do tempo. No presente estudo a solubilidade não foi alterada, no entanto, a degradação da camada adesiva ao longo do tempo pode ocorrer pela perda de íons e carga devido ao “amolecimento” das ligações causadas pela alta sorção.

Em relação ao fator adesivo para a solubilidade, a hipótese nula foi negada, pois houve diferença entre os sistemas adesivos utilizados. O grupo que apresentou maior solubilidade foi o SB e o que apresentou menor valor foi o grupo MP. Isso é justificável pela hidrofiliabilidade como observado para a sorção. Os adesivos simplificados apresentam maior afinidade pela água, por apresentar mais componentes hidrofílicos e foram os que apresentaram maior solubilidade e os adesivos não simplificados foram os que apresentaram menor solubilidade. O mesmo padrão se manteve nos grupos testes, visto que o LASER não foi capaz de alterar de forma significativa os valores de solubilidade para todos os sistemas adesivos testados.

6.2. Grau de Conversão

Tem sido mostrado na literatura que um alto grau de conversão pode melhorar as propriedades físicas e mecânicas dos materiais resinosos (RUEGGERBERG *et al.*, 1998; ANUSAVICE *et al.*, 2013). Esse parâmetro determina se um material polimérico foi corretamente polimerizado e é avaliado através da porcentagem de monômeros convertidos em polímero, ou seja, a porcentagem de duplas ligações de carbono que se transformaram em ligações simples de carbono após o processo polimerização (BOING *et al.*, 2011; NAGEM FILHO *et al.*, 2011; ANUSAVICE *et al.*, 2013).

Não se pode confundir o grau de polimerização com grau de conversão. O grau de polimerização, ou taxa, é definido como o número de unidade de monômero presente numa molécula de polímero. O grau de conversão, ou índice, é a capacidade reativa destes radicais, em outras palavras, é a capacidade de transformar os monômeros em polímeros (NAGEM FILHO *et al.*, 2011).

No presente trabalho o grau de conversão foi medido através de um dispositivo auxiliar do FTIR de reflexão total atenuada (ATR). Esse dispositivo possui um cristal onde é despejada a forma fluida do material e, normalmente, após a leitura do espécime, o mesmo é polimerizado diretamente sobre o cristal e em seguida faz-se a leitura da forma polimerizada (ARRAIS *et al.*, 2007;). No entanto, neste estudo isso não foi possível devido à padronização da área que foi irradiada com LASER. Por isso, a amostra fluída foi avaliada de forma convencional e a amostra polimerizada, obtida a partir da matriz de teflon, foi prensada sobre o ATR (CHIMELI *et al.*, 2012; MARTINS *et al.*, 2013). O espécime foi prensado, pois as avaliações de espécimes sólidos confeccionados fora do ATR precisam estar em íntimo contato para que se obtenha um gráfico sem muitos ruídos.

Como podemos verificar na equação 1, para calcular o grau de conversão é necessária a proporção das absorbâncias $C=C/C-C$ do espécime polimerizado e no não polimerizado. Devido à diferença de espécimes entre a forma fluída (não polimerizado) e a polimerizada (espécimes quadrado), utilizou-se como resposta quantitativa a absorbância, e através dela calculou-se o grau de conversão. Através da fórmula podemos observar que quando maior for a proporção da absorbância do espécime polimerizado menor será o grau de conversão, ou seja, se houver maior

absorbância no espécime polimerizado significa que existe um maior número de ligações duplas de carbono.

Equação 1. Fórmula do grau de conversão

$$DC = \left(1 - \frac{\frac{C = C}{C - C} \text{ polimerizado}}{\frac{C = C}{C - C} \text{ não - polimerizado}} \right)$$

Os espécimes receberam a irradiação com LASER e após a polimerização foram analisados no FTIR, onde se pode observar que houve diferença significativa entre os grupos (teste e o controle). Os adesivos irradiados com LASER de Diodo apresentaram uma menor absorbância que foi significativa em relação ao grupo controle, ou seja, mais ligações duplas de carbono se transformaram em ligações simples e por isso os adesivos do grupo LASER (SB, SU e SE) apresentaram um maior grau de conversão em relação ao seu controle. Desse modo, a terceira hipótese nula foi negada, pois houve diferença na absorbância de sistemas adesivos irradiados ou não com LASER de Diodo.

Daronch *et al.*, em 2005, investigaram o grau de conversão de resinas compostas pré-aquecidas antes da polimerização. As temperaturas utilizadas foram 3°C e 60°C, os tempos de polimerização foram 5, 10, 20 e 40s. Os autores obtiveram maiores valores de grau de conversão para as resinas compostas que foram pré-aquecidas (60°C). Castro *et al* (2013) e Vale *et al* (2014), além de avaliarem a sorção e a solubilidade, também avaliaram o grau de conversão de resinas composta e sistemas adesivos, respectivamente, nas temperaturas de 25°C e 60°C. Os autores observaram que materiais que foram aquecidos apresentaram maior grau de conversão e uma menor sorção e solubilidade em relação ao grupo controle. Segundo Danroch *et al.* (2005) o aquecimento diminui a viscosidade do material, aumenta a mobilidade dos radicais e monômeros não reagidos resultando em polimerização adicional e um maior grau de conversão. Além disso, essa melhor mobilidade permite o aumento dos espaços livres na cadeia da polimérica que permite que os radicais que estavam presos na cadeia reajam, preenchendo esses espaços e aumentando o grau de conversão (NIE *et al*, 1998; LOVELL *et al*, 2001b; DANROCH *et al.*, 2005). Acredita-se que isso também tenha ocorrido com o LASER,

como foi visto anteriormente, ele promove um aumento na temperatura da superfície irradiada, melhorando a mobilidade dos radicais, no entanto ainda não se sabe qual é o valor dessa temperatura.

Vale ressaltar que o aumento da conversão também pode resultar em mais ligações cruzadas e, por conseguinte, pode proporcionar melhores propriedades mecânicas (Ferracane *et al.*, 1997; Lovell *et al.*, 2001b.), mas também vale ressaltar que uma cadeia linear também pode ter um alto grau de conversão, visto que o grau de conversão mede a quantidade de monômeros que se transformaram em polímeros e não a quantidade de ligações cruzadas. As propriedades mecânicas do polímero são também altamente dependentes das características de formação da rede, que não são equivalentes à conversão de tais materiais (ANUSAVICE *et al.*, 2013)

A sexta hipótese nula foi negada, pois houve diferença entre a absorbância dos sistemas adesivos, independente da irradiação com LASER (grupo controle). Essa diferença deve estar associada à composição dos materiais. Diferenças na composição de cada sistema adesivo podem contribuir para uma menor absorbância e maior grau de conversão. Ye *et al.*, em 2007, relataram que a quantidade de solvente necessária para se ter um alto grau de conversão não é a mesma quantidade para se ter ótimas propriedades mecânicas (YE *et al.*, 2007).

No presente estudo observamos que o adesivo que apresentou maior grau de conversão e maior grau de sorção e solubilidade foi o grupo SB-L, sistema adesivo convencional simplificado. Acredita-se que o aquecimento provocado pelo LASER não foi suficiente para auxiliar na evaporação do solvente, em contrapartida, foi suficiente para melhorar a mobilidade dos radicais devido ao aquecimento, permitindo um maior grau de conversão, no entanto, esse aumento de temperatura pode ter permitido maiores quantidades de ligações de hidrogênio com a água. Além disso, os adesivos que possuem etanol ou acetona como solvente são os que possuem maior polaridade na cadeia e essa polaridade influencia no número de ligações de hidrogênio. Uma grande quantidade de ligações de hidrogênio entre o solvente e o monômero dificulta a volatilização do solvente (YIU *et al.*, 2005) e posteriormente esse solvente retido é substituído pela água (CADENARO *et al.*, 2009). Essa polaridade poderia justificar o fato de adesivos simplificados terem apresentado maior grau de conversão e sorção do que adesivos não simplificados.

Alguns estudos mostraram correlação entre a resistência adesiva e o grau de conversão (BAE *et al.*, 2005; BORGES *et al.*, 2010, ARGOLO *et al.*, 2012; HASS *et al.* 2013) e a resistência adesiva com a sorção e solubilidade (YIU *et al.*, 2004; MALACARNE *et al.*, 2006; HOSAKA *et al.*, 2010, ITO *et al.*, 2010). Correlacionando os dados do presente estudo com o estudo de Maenosono *et al.*, em 2015, que obteve melhor resistência de união para os sistemas adesivos simplificados, utilizando o LASER de Diodo com os mesmo parâmetros, pode-se relatar que o grau de conversão pode ter melhorado a resistência adesiva imediata dos sistemas adesivos simplificados, no entanto, o mesmo não poderia ser dito para a resistência adesiva a longo prazo, visto que a presença da água no interior do material devido a maior sorção de água poderá provocar uma maior degradação. O mesmo pode não ter ocorrido com os sistemas não simplificados justamente devido à composição que já foi relatada.

Alguns estudos mostraram a relação da evaporação do solvente com maior grau de conversão. Bail *et al.*, em 2012, avaliaram o efeito do jateamento de ar na evaporação do solvente no grau de conversão de sistemas adesivos experimentais, em temperatura ambiente e a 40°C, nos tempos de 15s, 30 e 60s. Os dados mostraram maiores valores de grau de conversão para os sistemas adesivos solvatados quando foi utilizada na temperatura de 40°C durante 60s. Os autores relatam que a porcentagem de conversão de adesivos aumentou significativamente após uma remoção consistente do solvente da sua composição. Além disso, a hidrofiliabilidade de adesivos experimentais influenciou significativamente a evaporação do solvente para a maioria das condições testadas. Os autores concluíram que o jato de ar por 60s numa temperatura de 40°C foi a mais efetivo na evaporação da acetona, pois aumentou o grau de conversão e reduziu a sorção e solubilidade dos adesivos testados.

Borges *et al.*, em 2012, avaliaram a influência de diferentes formas de volatilização do solvente no grau de conversão de sistemas adesivos simplificados. As formas de volatilização foram: sem volatilização, 10s de descanso antes da polimerização, 60s de descanso antes da polimerização, corrente de ar por 10s e corrente de ar por 60s. Os resultados mostraram que a forma de corrente de ar por 60s obteve um maior grau de conversão em relação às outras formas. Os autores relatam que a volatilização do solvente pode facilitar a polimerização porque a distância entre os monômeros é reduzida, aumentando o grau de conversão.

Vale *et al.*, em 2014, obtiveram maiores valores de grau de conversão quando pré-aqueceram sistemas adesivos a 60°C. Os autores relatam que essa temperatura mais elevada poderia ter facilitado a evaporação do etanol (60°C). À temperatura de 25°C os adesivos apresentaram alta sorção e solubilidade e menor grau de conversão. Os autores acreditam que isso pode estar relacionado com a polaridade da cadeia e a retenção de solvente na cadeia polimérica.

A partir dos achados observa-se que existe a necessidade de mais estudos para se conhecer profundamente qual é a real atuação do LASER na adesão, antes de estabelecer um protocolo clínico.

7 Conclusões

7 CONCLUSÕES

Baseado nos resultados obtidos no presente estudo *in vitro*, conclui-se que os sistemas adesivos simplificados foram os que apresentaram maior sorção, solubilidade e grau de conversão. Além disso, a irradiação do LASER de Diodo sobre sistemas adesivos promoveu um aumento da sorção e grau de conversão, no entanto, a solubilidade não sofreu alterações significantes.

Referências

REFERÊNCIAS

- ALVES DE CASTRO, F. L. *et al.* Temperature and curing time affect composite sorption and solubility. **J Appl Oral Sci**, v. 21, n. 2, p. 157-162, Mar-Apr 2013.
- AMARAL, F. L. B. *et al.* Adhesion to Er : YAG laser-prepared dentin after long-term water storage and thermocycling. **Oper Dent**, v. 33, n. 1, p. 51-58, Jan-Feb 2008.
- ANGEL MUNOZ, M. *et al.* Immediate bonding properties of universal adhesives to dentine. **J Dent**, v. 41, n. 5, p. 404-411, May 2013.
- ANUSAVICE, K. J.; SHEN, C.; RAWLS, H. R. **Phillips Materiais Dentários**. 12^a ed. São Paulo. 2013.
- ARAÚJO, R. M. *et al.* Microleakage and nanoleakage: influence of laser in cavity preparation and resin pretreatment. **J Clin Laser Med Surg**, v. 19, n. 6, p. 325-332, 2001.
- ARGOLO, S. *et al.* Effect of agitation and storage temperature on water sorption and solubility of adhesive systems. **Dent Mater J**, p.1-5 Jul 2014.
- ARISU, H. D. *et al.* The effect of occlusal loading on the microleakage of class V restorations. **Oper Dent**, v. 33, n. 2, p. 135-141, Mar-Apr 2008.
- ARRAIS, C. A. *et al.* Degree of conversion of adhesive systems light-cured by LED and halogen light. **Braz Dent J**, v. 18, n. 1, p. 54-9, 2007.
- BAE, J. H. *et al.* Adhesive layer properties as a determinant of dentin bond strength. **J Biomed Mater Res B Appl Biomater**, v. 74B, n. 2, p. 822-828, Aug 2005.
- BAIL, M. *et al.* Effect of air-drying on the solvent evaporation, degree of conversion and water sorption/solubility of dental adhesive models. **J Mater Sci Mater Med**, v. 23, n. 3, p. 629-638, Mar 2012.
- BASTOS RAMOS, A. C. *et al.* Adhesives bonded to erbium:yttrium-aluminum-garnet laser-irradiated dentin: transmission electron microscopy, scanning electron microscopy and tensile bond strength analyses. **Lasers Med Sci**, v. 25, n. 2, p. 181-189, Mar 2010.
- BELLENGER V, VERDU J. Structure-properties relationship for densely crosslinked epoxy-amine systems based on epoxide or amine mixtures. **J Mater Sci**, v.24, p.63–8, 1989.

BERNARDO, M. *et al.* Survival and reasons for failure of amalgam versus composite posterior restorations placed in a randomized clinical trial. **J Am Dent Assoc**, v. 138, n. 6, p. 775-783, Jun 2007.

BERTRAND, M.-F. *et al.* Er : YAG laser cavity preparation and composite resin bonding with a single-component adhesive system: Relationship between shear bond strength and microleakage. **Lasers Surg Med**, v. 38, n. 6, p. 615-623, Jul 2006.

BOING, T. F. *et al.* Avaliação do grau de conversão de uma resina composta utilizando diferentes tratamentos de superfície previamente à fotopolimerização final. **Rev Dent on line**. www.gbpd.com.br. v.10, p. 9-14, 2011.

BORGES, B. C. D. *et al.* Degree of Conversion of Simplified Contemporary Adhesive Systems as Influenced by Extended Air-Activated or Passive Solvent Volatilization Modes. **Oper Dent**, v. 37, n. 3, p. 246-252, May-Jun 2012.

BRESCHI, L. *et al.* Dental adhesion review: aging and stability of the bonded interface. In: (Ed.). **Dent Mater**. England, v.24. p.90-101, 2008

BRULAT, N. *et al.* Shear Bond Strength of Self-Etching Adhesive Systems to Er:YAG Laser-Prepared Dentine with and without Pulpal Pressure Simulation. **Photomed Laser Surg**, v. 26, n. 6, p. 579-583, Dec 2008.

BUONOCORE, M. G. A simple method of increasing the adhesion of acrylic filling materials to enamel surfaces. **J Dent Res**, v. 34, n. 6, p. 849-53, Dec 1955.

CACHAPUZ CHIMELI, T. B. *et al.* Effects of solvent evaporation on water sorption/solubility and nanoleakage of adhesive systems. **J Appl Oral Sci**, v. 22, n. 4, p. 294-301, Jul-Aug 2014.

CADENARO, M. *et al.* Influence of different initiators on the degree of conversion of experimental adhesive blends in relation to their hydrophilicity and solvent content. **Dent Mater**, v. 26, n. 4, p. 288-294, Apr 2010.

CADENARO, M. *et al.* Degree of conversion of resin blends in relation to ethanol content and hydrophilicity. **Dent Mater**, v. 24, n. 9, p. 1194-200, Sep 2008.

CADENARO, M. *et al.* Effects of residual ethanol on the rate and degree of conversion of five experimental resins. **Dent Mater**, v. 25, n. 5, p. 621-628, May 2009.

CARDOSO, M. V. *et al.* Current aspects on bonding effectiveness and stability in adhesive dentistry. **Aust Dent J**, v. 56, p. 31-44, Jun 2011.

CARRILHO, M. R. *et al.* In vivo preservation of the hybrid layer by chlorhexidine. **J Dent Res**. United States, v.86, p.529-33, Jun 2007

CARVALHO, R. M. Sistemas adesivos: fundamentos para aplicação clínica. **Biodonto**, v. 2, n. 1, 2004.

- CEBALLOS, L. *et al.* Microleakage of composite restorations after acid or Er-YAG laser cavity treatments. **Dent Mater**, v. 17, n. 4, p. 340-346, Jul 2001.
- COLLARES, F. M. *et al.* Influence of 2-Hydroxyethyl Methacrylate Concentration on Polymer Network of Adhesive Resin. **J Adhes Dent**, v. 13, n. 2, p. 125-129, Apr 2011.
- CORNELIO, R. B. *et al.* The influence of bis-EMA vs bis GMA on the degree of conversion and water susceptibility of experimental composite materials. **Acta Odontol Scand**, v. 72, n. 6, p. 440-447, Aug 2014.
- CORONA, S. A. M. *et al.* Composite resin's adhesive resistance to dentin: Influence of Er : YAG laser focal distance variation. **Photomed and Laser Surg**, v. 23, n. 2, p. 229-232, Apr 2005.
- DALKILIC, E. E. *et al.* Effect of different disinfectant methods on the initial microtensile bond strength of a self-etch adhesive to dentin. **Lasers Med Sci**, v. 27, n. 4, p. 819-825, Jul 2012.
- DARONCH, M.; RUEGGEBERG, F. A.; DE GOES, M. F. Monomer conversion of pre-heated composite. **J Dent Res**, v. 84, n. 7, p. 663-7, Jul 2005.
- DAVARI, A.; SADEGHI, M.; BAKHSHI, H. Shear Bond Strength of an Etch-and-rinse Adhesive to Er:YAG Laser- and/or Phosphoric Acid-treated Dentin. **J Dent Res Dent Clin Dent Prospects**, v. 7, n. 2, p. 67-73, 2013.
- DE OLIVEIRA, M. T. *et al.* Analysis of the interfacial micromorphology and bond strength of adhesive systems to Er:YAG laser-irradiated dentin. **Lasers Med Sci**, v. 28, n. 4, p. 1069-1076, Jul 2013.
- DEROUEN, T. A. *et al.* Neurobehavioral effects of dental amalgam in children - A randomized clinical trial. **JAMA**, v. 295, n. 15, p. 1784-1792, Apr 2006.
- DHANPAL, P. *et al.* Effect of temperature on water sorption and solubility of dental adhesive resins. **J Dent**, v. 37, n. 2, p. 122-132, Feb 2009.
- DUNN, W. J.; DAVIS, J. T.; BUSH, A. C. Shear bond strength and SEM evaluation of composite bonded to Er : YAG laser-prepared dentin and enamel. **Dent Mater**, v. 21, n. 7, p. 616-624, Jul 2005.
- ERGUCU, Z. *et al.* Effect of Er,Cr:YSGG Laser on the Microtensile Bond Strength of Two Different Adhesives to the Sound and Caries-affected Dentin. **Oper Dent**, v. 34, n. 4, p. 460-466, Jul-Aug 2009.
- ESTEVES-OLIVEIRA, M. *et al.* Influence of the Additional Er:YAG Laser Conditioning Step on the Microleakage of Class V Restorations. **J Biomed Mater Res B Appl Biomater**, v. 87B, n. 2, p. 538-543, Nov 2008.
- FABRE, H. S. C. *et al.* Water sorption and solubility of dentin bonding agents light-cured with different light sources. **J Dent**, v. 35, n. 3, p. 253-258, Mar 2007.

FERRACANE, J. L. Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks. **Dent Mater**, v. 22, n. 3, p. 211-222, Mar 2006.

FERRACANE, J. L. *et al.* Wear and marginal breakdown of composites with various degrees of cure. **J Dent Res**, v. 76, n. 8, p. 1508-1516, Aug 1997.

FERREIRA, L. S. *et al.* Effects of Nd:YAG Laser Irradiation on the Hybrid Layer of Different Adhesive Systems. **J Adhes Dent**, v. 11, n. 2, p. 117-125, 2009.

FRANKE, M. *et al.* Influence of Nd : YAG laser irradiation on an adhesive restorative procedure. **Oper Dent**, v. 31, n. 5, p. 604-609, Sep-Oct 2006.

FRIEDRICH, L. R. **Influência do laser de diodo na evaporação do solvente de sistemas adesivos e na variação de temperatura na câmara pulpar**. 2013. 70 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Odontológicas) Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2013.

GAGLIANONE, L. A. *et al.* Mechanical properties and degree of conversion of etch-and-rinse and self-etch adhesive systems cured by a quartz tungsten halogen lamp and a light-emitting diode. **J Mech Behav Biomed Mater**, v. 12, p. 139-43, Aug 2012.

GAGLIONE, L.A. *et al.* Mechanical properties and degree of conversion of etch-and-rinse and self-etch adhesive systems cured by a quartz tungsten halogen lamp and a light-emitting diode. **J Mech Behav Biomed Mater**, v. 12, p. 139-143, Aug 2012.

GHIGGI, P. C. *et al.* Effect of the Nd:YAG and the Er:YAG laser on the adhesive-dentin interface: a scanning electron microscopy study. **Photomed Laser Surg**, v. 28, n. 2, p. 195-200, Apr 2010.

GIANNINI, M. *et al.* Effects of the solvent evaporation technique on the degree of conversion of one-bottle adhesive systems. **Oper Dent**, v. 33, n. 2, p. 149-154, Mar-Apr 2008.

GONCALVES, S. E. D.; DE ARAUJO, M. A. M.; DEMIAO, A. J. Dentin bond strength: Influence of laser irradiation, acid etching, and hypermineralization. **J Clin Laser Med Surg**, v. 17, n. 2, p. 77-85, Apr 1999.

GUTKNECHT, N. **A odontologia e o Laser- Atuação do Laser na Especialidade Odontológica**. 1ª ed. São Paulo, 2004.

HASS, V. *et al.* Correlation between degree of conversion, resin-dentin bond strength and nanoleakage of simplified etch-and-rinse adhesives. **Dent Mater**, v.29, n.9, p. 921-8, Jul 2013.

HEBLING, J. *et al.* Chlorhexidine arrests subclinical degradation of dentin hybrid layers in vivo. In: (Ed.). **J Dent Res**. United States, v.84, p.741-6, 2005.

- HOSAKA, K. *et al.* Relationship between mechanical properties of one-step self-etch adhesives and water sorption. **Dent Mater**, v. 26, n. 4, p. 360-367, Apr 2010.
- IMAZATO, S. *et al.* Relationship between the degree of conversion and internal discoloration of light-activated composite. **Dent Mater J**, v. 14, n. 1, p. 23-30, Jun 1995a.
- IMAZATO, S. *et al.* Relationship between the degree of conversion and internal discoloration of light-activated composite. **Dent Mater J**, v. 14, n. 1, p. 23-30, Jun 1995b.
- IONAS, M. *et al.* The effect of the light curing source and of the photoinitiation system on the light cured adhesive systems. **Optoelectron Adv Mat**, v. 4, n. 8, p. 1215-1218, Aug 2010.
- ITO, S. *et al.* Effects of resin hydrophilicity on water sorption and changes in modulus of elasticity. **Biomaterials**, v. 26, n. 33, p. 6449-6459, Nov 2005.
- ITO, S. *et al.* Water sorption/solubility of self-etching dentin bonding agents. **Dent Mater**, v. 26, n. 7, p. 617-626, Jul 2010.
- ITOH, S. *et al.* Dentin bond durability and water sorption/solubility of one-step self-etch adhesives. **Dent Mater J**, v. 29, n. 5, p. 623-30, Oct 2010.
- KLEIN-JUNIOR, C. A. *et al.* Evaporating solvents with a warm air-stream: Effects on adhesive layer properties and resin-dentin bond strengths. **J Dent**, v. 36, n. 8, p. 618-625, Aug 2008.
- KOLINIOTOU-KOUMPIA, E. *et al.* Bonding of adhesives to Er:YAG laser-treated dentin. **Eur J Dent**, v. 6, n. 1, p. 16-23, Jan 2012.
- LEONETTI, E. D. S. *et al.* Effects of Er:YAG Laser Irradiation on the Microtensile Bond Strength to Bleached Enamel. **Photomed Laser Surg**, v. 29, n. 8, p. 551-558, Aug 2011.
- LESSA, F. C. *et al.* Shear bond strength to primary enamel: influence of Er:YAG laser irradiation distance. **J Dent Child (Chic)**, v. 74, n. 1, p. 26-9, Jan-Apr 2007.
- LEVIN, L.; COVAL, M.; GEIGER, S. B. Cross-sectional radiographic survey of amalgam and resin-based composite posterior restorations. **Quintessence Int**, v. 38, n. 6, p. 511-514, Jun 2007.
- LOPES, L. G. *et al.* How light sources and distance of the light tip influence water sorption, solubility, and biaxial flexural strength of a composite resin. **Gen Dent**, v. 58, n. 4, p. e162-7, Jul-Aug 2010.
- LOVELL LG, L. H., ELLIOTT JE, STANSBURY JW, BOWMAN CN. The effect of cure rate on the mechanical properties of dental resins. **Dent Mater**. v.17, p. 504-511, 2001.

- MAENOSONO, R. M. *et al.* Diode laser irradiation increases microtensile bond strength of dentin. In: (Ed.). **Braz Oral Res**. Brazil, v.29, 2015. p.1-5.
- MALACARNE-ZANON, J. *et al.* Effects of ethanol addition on the water sorption/solubility and percent conversion of comonomers in model dental adhesives. **Dent Mater**, v. 25, n. 10, p. 1275-84, Oct 2009.
- MANHAES, L. A. *et al.* Influence of Er : YAG laser surface treatment and primer application methods on microtensile bond strength self-etching systems. **Photomed Laser Surg**, v. 23, n. 3, p. 304-312, Jun 2005.
- MARIMOTO, A. *et al.* Influence of Nd:YAG Laser on the Bond Strength of Self-etching and Conventional Adhesive Systems to Dental Hard Tissues. **Oper Dent**, v.38, n.4, p.447-55. Dec 2012.
- MARTIN, N.; JEDYNAKIEWICZ, N. Measurement of water sorption in dental composites. **Biomaterials**, v. 19, n. 1-3, p. 77-83, Jan-Feb 1998.
- MARTINEZ-INSUA, A. *et al.* Differences in bonding to acid-etched or Er : YAG-laser-treated enamel and dentin surfaces. **J Prosthet Dent**, v. 84, n. 3, p. 280-288, Sep 2000.
- MARTINS, G. C. *et al.* Effects of Adding Barium-Borosilicate Glass to a Simplified Etch-and-rinse Adhesive on Radiopacity and Selected Properties. **J Adhes Dent**, v. 16, n. 2, p. 107-114, 2014.
- MATOS, A. B. *et al.* Nd : YAG laser influence on tensile bond strength of self-etching adhesive systems. **J Clin Laser Med Surg**, v. 18, n. 5, p. 253-257, Oct 2000.
- MAURO, S. J. *et al.* Effect of different adhesive systems on microleakage in class II composite resin restorations. **Int J Adhesion Adhesives**, v. 34, p. 6-10, Apr 2012.
- MJOR, I. A.; DAHL, J. E.; MOORHEAD, J. E. Age of restorations at replacement in permanent teeth in general dental practice. **Acta Odontol Scand**, v. 58, n. 3, p. 97-101, Jun 2000.
- MOLDES, V. L. *et al.* In Vitro Microleakage of Composite Restorations Prepared by Er:YAG/Er,Cr:YSGG Lasers and Conventional Drills Associated with Two Adhesive Systems. **J Adhes Dent**, v. 11, n. 3, p. 221-229, Jun 2009.
- MOREIRA FDO, C. *et al.* Sorption, solubility and residual monomers of a dental adhesive cured by different light-curing units. **Braz Dent J**, v. 21, n. 5, p. 432-8, 2010.
- MURRAY, P. E. *et al.* Analysis of pulpal reactions to restorative procedures, materials, pulp capping, and future therapies. **Crit Rev Oral Biol Med**, v. 13, n. 6, p. 509-520, 2002.

NAGEM FILHO, H.; NAGEM, H. D.; FARES, N. H. **Materiais Dentários** 1 edição. São José dos Pinhais: 2011.

NAKABAYASHI, N.; KOJIMA, K.; MASUHARA, E. The promotion of adhesion by the infiltration of monomers into tooth substrates. **J Biomed Mater Res**, v. 16, n. 3, p. 265-73, May 1982.

NEVES, A. D. A. *et al.* Micro-tensile bond strength and interfacial characterization of an adhesive bonded to dentin prepared by contemporary caries-excitation techniques. **Dent Mater**, v. 27, n. 6, p. 552-562, Jun 2011.

NIE J, L. L., RABEK JF, FOUASSIER JP, MORLET-SAVARY F, SCIGALSKI F, *ET AL.* A reappraisal of the photopolymerization kinetics of triethyleneglycol dimethacrylate initiated by camphorquinone-n, n-dimethyl-p-toluidine for dental purposes. **Acta Polymer**. v. 49, p. 145-61, 1998.

ODA, M.; OLIVEIRA, D. C.; LIBERTI, E. A. [Morphologic evaluation of the bonding between adhesive/composite resin and dentin irradiated with Er:YAG and Nd:YAG lasers: comparative study using scanning microscopy]. **Pesqui Odontol Bras**, v. 15, n. 4, p. 283-9, Oct-Dec 2001.

OLIVEIRA, D. C. *et al.* Microtensile bond strength analysis of different adhesive systems and dentin prepared with high-speed and Er : YAG laser: A comparative study. **Photomed Laser Surg**, v. 23, n. 2, p. 219-224, Apr 2005.

OPDAM, N. J. M. *et al.* A retrospective clinical study on longevity of posterior composite and amalgam restorations. **Dent Mater**, v. 23, n. 1, p. 2-8, Jan 2007.

OPDAM, N. J. M. *et al.* Five-year clinical performance of posterior resin composite restorations placed by dental students. **J Dent**, v. 32, n. 5, p. 379-383, Jul 2004.

OPDAM, N. J. M. *et al.* Longevity of Posterior Composite Restorations: A Systematic Review and Meta-analysis. **J Dent Res**, v. 93, n. 10, p. 943-949, Oct 2014.

OSORIO, R. *et al.* Microleakage and interfacial morphology of self-etching adhesives in Class V resin composite restorations. **J Biomed Mater Res B Appl Biomater**, v. 66B, n. 1, p. 399-409, Jul 15 2003.

PALLESEN, U. *et al.* Longevity of posterior resin composite restorations in permanent teeth in Public Dental Health Service: A prospective 8 years follow up. **J Dent**, v. 41, n. 4, p. 297-306, Apr 2013.

PARK, J.-G. *et al.* Water sorption and dynamic mechanical properties of dentin adhesives with a urethane-based multifunctional methacrylate monomer. **Dent Mater**, v. 25, n. 12, p. 1569-1575, Dec 2009.

PASHLEY, D. H. *et al.* State of the art etch-and-rinse adhesives. **Dental Mater**, v. 27, n. 1, p. 1-16, Jan 2011.

PASHLEY, D. H. *et al.* Collagen degradation by host-derived enzymes during aging. **J Dent Res**, v. 83, n. 3, p. 216-21, Mar 2004.

PIANELLI, C. *et al.* The micro-Raman spectroscopy, a useful tool to determine the degree of conversion of light-activated composite resins. **J Biomater Res**, v. 48, n. 5, p. 675-681, Oct 1999.

PONGPRUEKSA, P. *et al.* Effect of Evaporation on the Shelf Life of a Universal Adhesive. **Oper Dent**, v. 39, n. 5, p. 500-507, Sep-Oct 2014.

REIS, A. *et al.* Effects of Warm Air Drying on Water Sorption, Solubility, and Adhesive Strength of Simplified Etch-and-Rinse Adhesives. **J Adhes Dent**, v. 15, n. 1, p. 41-46, 2013.

REIS, A. F.; GIANNINI, M.; PEREIRA, P. N. R. Influence of water-storage time on the sorption and solubility behavior of current adhesives and primer/adhesive mixtures. **Oper Dent**, v. 32, n. 1, p. 53-59, Jan-Feb 2007.

RIBEIRO, C. F. *et al.* Marginal leakage in Class V cavities pretreated with different laser energy densities. **Photomed Laser Surg**, v. 23, n. 3, p. 313-316, Jun 2005.

ROLLA, J. N. *et al.* Nd : YAG laser influence on microtensile bond strength of different adhesive systems for human dentin. **Photomed Laser Surg**, v. 24, n. 6, p. 730-734, Dec 2006.

ROSENSTIEL, S. F.; LAND, M. F.; CRISPIN, B. J. Dental luting agents: A review of the current literature. **J Prosthet Dent**, v. 80, n. 3, p. 280-301, Sep 1998.

RUEGGEBERG, F. A.; HASHINGER, D. T.; FAIRHURST, C. W. Calibration of FTIR conversion analysis of contemporary dental resin composites. **Dent Mater**, v. 6, n. 4, p. 241-9, Oct 1990.

RUETTERMANN, S. *et al.* Polymerization shrinkage and hygroscopic expansion of contemporary posterior resin-based filling materials - A comparative study. **J Dent**, v. 35, n. 10, p. 806-813, Oct 2007.

SANO, H. *et al.* Nanoleakage - leakage within the hybrid layer. **Oper Dent**, v. 20, n. 1, p. 18-25, Jan-Feb 1995.

SANTERRE, J. P.; SHAJII, L.; LEUNG, B. W. Relation of dental composite formulations to their degradation and the release of hydrolyzed polymeric-resin-derived products. **Crit Rev Oral Biol Med**, v. 12, n. 2, p. 136-151, 2001.

SHIN, W. S. *et al.* Determination of the degree of cure of dental resins using Raman and FT-Raman spectroscopy. **Dent Mater**, v. 9, n. 5, p. 317-24, Sep 1993.

SIDERIDOU I, TSERKI V, PAPANASTASIOU G. Study of water sorption, solubility and modulus of elasticity of light-cured dimethacrylate-based dental resins. **Biomaterials**, n. 24, p.655-65, 2003.

SIDERIDOU, I. *et al.* Water sorption characteristics of light-cured dental resins and composites based on Bis-EMA/PCDMA. **Biomaterials**, v. 25, n. 2, p. 367-376, Jan 2004.

SIDERIDOU, I. D.; KARABELA, M. M.; VOVOUDI, E. Volumetric dimensional changes of dental light-cured dimethacrylate resins after sorption of water or ethanol. **Dent Mater**, v. 24, n. 8, p. 1131-6, Aug 2008.

SILIKAS, N.; ELIADES, G.; WATTS, D. C. Light intensity effects on resin-composite degree of conversion and shrinkage strain. **Dent Mater**, v. 16, n. 4, p. 292-296, Jul 2000.

SIMECEK, J. W.; DIFENDERFER, K. E.; COHEN, M. E. An evaluation of replacement rates for posterior resin-based composite and amalgam restorations in US Navy and Marine Corps recruits. **J Am Dent Assoc**, v. 140, n. 2, p. 200-209, Feb 2009.

SONCINI, J. A. *et al.* The longevity of amalgam versus compomer/composite restorations in posterior primary and permanent teeth - Findings from the new England children's amalgam trial. **J Am Dent Assoc**, v. 138, n. 6, p. 763-772, Jun 2007.

SOUZA-ZARONI, W. C. *et al.* Adhesion of a self-etching system to dental substrate prepared by Er:YAG laser or air abrasion. **J Biomed Mater Res B Appl Biomater**, v. 86, n. 2, p. 321-9, Aug 2008.

SPENCER, P. *et al.* Adhesive/Dentin Interface: The Weak Link in the Composite Restoration. **Ann Biomed Eng**, v. 38, n. 6, p. 1989-2003, Jun 2010.

TACHIBANA, A. *et al.* Erbium, chromium : yttrium scandium gallium garnet laser for caries removal: influence on bonding of a self-etching adhesive system. **Lasers Med Sci**, v. 23, n. 4, p. 435-441, Oct 2008.

TARUMI, H. *et al.* Post-irradiation polymerization of composites containing bis-GMA and TEGDMA. **Dent Mater**, v. 15, n. 4, p. 238-42, Jul 1999a.

TAY, F. R. *et al.* Aging affects two modes of nanoleakage expression in bonded dentin. **J Dent Res**, v. 82, n. 7, p. 537-41, Jul 2003.

TJADERHANE, L. *et al.* Optimizing dentin bond durability: Control of collagen degradation by matrix metalloproteinases and cysteine cathepsins. **Dent Mater**, v. 29, n. 1, p. 116-35, Jan 2013.

TORKABADI, S. *et al.* Bonding durability of HEMA-free and HEMA-containing one-step adhesives to dentine surrounded by bonded enamel. **J Dent**, v. 36, n. 1, p. 80-86, Jan 2008.

TORNEY, D.L.; DENEHY, G.E; TEIXEIRA, L.C. The acid-etch class III composite resin restoration. **J Prosthet Dent**. v.38 n.6, p.623-6, Dec 1977.

TORRES, C. P. *et al.* Shear bond strength of self-etching and total-etch adhesive systems to Er:YAG laser-irradiated primary dentin. **J Dent Child (Chic)**, v. 76, n. 1, p. 67-73, Jan-Apr 2009.

VALE, M. R. L. *et al.* Preheating Impact on the Degree of Conversion and Water Sorption/Solubility of Selected Single-bottle Adhesive Systems. **Oper Dent**, v. 39, n. 6, p. 637-643, Nov-Dec 2014.

YAMAN, B. C. *et al.* Effect of the erbium:yttrium-aluminum-garnet laser or diamond bur cavity preparation on the marginal microleakage of class V cavities restored with different adhesives and composite systems. **Lasers Med Sci**, v. 27, n. 4, p. 785-794, Jul 2012.

YAP, A. U. J. *et al.* Influence of curing lights and modes on cross-link density of dental composites. **Oper Dent**, v. 29, n. 4, p. 410-415, Jul-Aug 2004.

YE, Q. *et al.* Characterization of photopolymerization of dentin adhesives as a function of light source and irradiance. **J Biomed Mater Res B Appl Biomater**, v. 80B, n. 2, p. 440-446, Feb 2007.

YIU, C. K. Y. *et al.* Effect of resin hydrophilicity and water storage on resin strength. **Biomaterials**, v. 25, n. 26, p. 5789-5796, Nov 2004.

YIU, C. K. Y. *et al.* Solvent and water retention in dental adhesive blends after evaporation. **Biomaterials**, v. 26, n. 34, p. 6863-6872, Dec 2005.

YOSHIDA, Y. *et al.* Comparative study on adhesive performance of functional monomers. **J Dent Res**, v. 83, n. 6, p. 454-458, Jun 2004.

ZACH, L.; COHEN, G. Pulp response to externally applied heat. **Oral Surg Oral Med Oral Pathol**, v. 19, p. 515-30, Apr 1965.

Anexos

ANEXO A – Gráficos de absorvância

Gráfico 7: Representação gráfico da absorvância do grupo MP

Gráfico 8: Representação gráfico da absorvância do grupo SE

Gráfico 9: Representação gráfica da absorbância do grupo SB

Gráfico 10: Representação gráfica da absorbância do grupo SU.