

Talita Baumgratz Cachapuz Chimeli

EFEITO DA EVAPORAÇÃO DO SOLVENTE NA CINÉTICA DE DIFUSÃO
DA ÁGUA E NO GRAU DE CONVERSÃO DE SISTEMAS ADESIVOS

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-graduação em Ciências da
Saúde da Universidade de Brasília
para obtenção do Título de Mestre
em Ciências da Saúde.

Brasília
2012

Talita Baumgratz Cachapuz Chimeli

EFEITOS DA EVAPORAÇÃO DO SOLVENTE NA CINÉTICA DE DIFUSÃO
DA ÁGUA E NO GRAU DE CONVERSÃO DE ADESIVOS DENTINÁRIOS

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-graduação em Ciências da
Saúde da Universidade de Brasília
para obtenção do Título de Mestre
em Ciências da Saúde.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Fernanda Cristina Pimentel Garcia

Banca Examinadora: Prof^a. Dr^a. Patrícia Nóbrega Pereira
Prof. Dr. Leandro Augusto Hilgert

Brasília
2012

*“Que ninguém se engane,
só se consegue a simplicidade
através de muito trabalho”.*

Clarice Lispector

Dedico este trabalho...

A Deus,

Que me aponta os caminhos e me ampara durante a caminhada.

À minha família: pais, irmã, avó, tias, tios e primos,

*Por me fazer sentir tão amada e segura, por me ensinar que o bem
mais precioso da vida é estar ao lado daqueles que amamos e que são
parte da nossa história.*

A vocês, com todo o meu carinho e gratidão.

Ao meu querido Joaquim,

*Que me apoia e participa ativamente de todos os meus projetos. Os
meus sonhos são também os seus.*

*Meu marido, meu confidente, meu melhor amigo, minha melhor
companhia, meu grande amor.*

Obrigada por dedicar a sua vida a me fazer feliz!

AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

*À Prof^a. Dr^a. Fernanda Cristina Pimentel Garcia,
São muitos os agradecimentos a fazer...
Pelo exemplo de dedicação, perseverança, disciplina, determinação e
força na busca pelos objetivos;
Pela imensa disponibilidade ao longo de todo este curso;
Por todas as contribuições fundamentais para o enriquecimento
deste trabalho;
Pela paciência e compreensão nos meus momentos de dificuldade,
sempre acreditando na minha capacidade;
Pela amizade e convivência tão agradável durante todo este período.
Obrigada, com muito carinho!!!*

*Ao Prof. Dr. Júlio César de Almeida Franco,
Há muito tempo espero a oportunidade de fazer este agradecimento,
e agora me parece muito apropriado.
Durante a monitoria nas disciplinas de Dentística I e II, sob a
supervisão deste ilustre professor, tive meu primeiro e tímido contato
com a docência em odontologia, o que me despertou um grande
interesse. Nesta mesma função tive a oportunidade de esboçar o meu
primeiro artigo científico, desenvolver um caso clínico interessante e
apresentá-lo como meu primeiro painel científico, na Jornada
Odontológica da UnB. O saldo de todo este aprendizado não poderia
ser melhor, uma oportunidade para cursar o mestrado sob a
orientação de uma professora muito especial.
Júlio, obrigada, você e a Fernanda são muito importantes no meu
crescimento profissional!*

*Aos meus professores da graduação na UnB,
que me motivaram a exercer a odontologia com seriedade.
Que me formaram não para ser uma profissional tecnicista, mas
para aliar técnica e ciência em respeito ao paciente. Em especial à
Profª. Dra. Eliete Neves da Silva Guerra, Profª. Dra. Nilce Santos de
Melo, Prof. Newton Chaves Braga, Prof. Walter Freitas, Prof. Dr.
André Leite, Prof. Dr. Paulo Tadeu.*

*À minha querida turma 47 de graduação, especialmente aos
colegas Renato Augusto, Carolina Peres e Gabriela Braga,
minha grande amiga.*

*Aquelas pessoas especiais sempre presentes na minha vida,
Fernanda Dantas, Lílian Imaculada e Alexandre Monteiro,
que tanto torcem pelo meu sucesso.*

AGRADECIMENTOS

À Universidade de Brasília, na pessoa do Reitor Prof. Dr. José Geraldo de Sousa Jr..

À Faculdade de Ciências da Saúde na pessoa da Diretora Prof^a. Dr^a. Lílian Marly de Paula.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciências da Saúde na pessoa do Coordenador Francisco de Assis Rocha Neves e aos funcionários.

Ao Prof. Dr. Júlio Lemos de Macedo do Laboratório de Catálise - Instituto de Química pelo imenso apoio concedido, pela boa vontade, cordialidade e interesse com o qual conduziu nosso trabalho.

Às minhas colegas do Programa de Pós-Graduação em Ciências da Saúde Ana Paula Ribeiro e Paula Sampaio, pela ajuda fundamental durante o curso.

Aos membros da banca Prof. Dr. Leandro Augusto Hilgert e Prof^a. Dr^a. Patrícia Nóbrega Pereira pela honra em aceitarem o convite. A todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, o meu sincero agradecimento.

SUMÁRIO

RESUMO.....	9
ABSTRACT.....	11
1-INTRODUÇÃO.....	12
2-REVISÃO DA LITERATURA.....	16
3-PROPOSIÇÃO.....	22
4-MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
5-RESULTADOS.....	33
6-DISCUSSÃO.....	37
7-CONCLUSÕES GERAIS.....	44
8-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	45

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi o de avaliar a influência da evaporação do solvente na cinética de difusão da água (sorção - SO, solubilidade - SL e coeficiente de difusão) e no grau de conversão (GC) de sistemas adesivos. Foram utilizados 2 adesivos autocondicionantes de 1 passo: Clearfil S³ (CS3) e um Experimental L759 (EXL) /3M/ESPE), um adesivo autocondicionante de 2 passos: Clearfil SE Bond (CSE) - grupo controle /Kuraray) e um adesivo convencional de 2 passos: Optibond Solo Plus (OP), Kerr). Discos de adesivos (n = 24) foram obtidos (5.0x1.0mm). Metade das amostras (n = 12) foi evaporada por 30s (E) ou não evaporada (N) (n=12). Os espécimes foram armazenados em água ou em óleo. Os testes de sorção e solubilidade seguiram as normas da ISO4049: 2000. O valor do coeficiente de difusão água (%) foi avaliado através da soma da sorção e solubilidade. Para a avaliação do grau de conversão (GC), foi utilizado um dispositivo com reflectância total atenuada (ATR-FTIR). Foi utilizada uma alíquota de 10 µl de cada adesivo (n=5), que foi previamente evaporado por 30s (E) ou não evaporado (N). Cada amostra foi colocada diretamente sobre a célula do FTIR-ATR para análise do adesivo não polimerizado. Em seguida, os adesivos foram fotopolimerizados por 40s, (450mW/cm² - Demetron LC, Kerr) e o grau de conversão (%) foi avaliado após 120s. Para análise da sorção e solubilidade, foi utilizada ANOVA a 2 critérios, seguido do teste de Tukey. Para análise do coeficiente de difusão da água, foi utilizado ANOVA a 1 critério. O grau de conversão foi avaliado utilizando ANOVA a 1 critério e teste t de Student ($\alpha = 5\%$). A evaporação do solvente não influenciou na sorção e solubilidade dos adesivos ($p = 0,21$), sendo que somente o fator adesivo teve significância ($p = 0,01$). O adesivo SE apresentou os menores valores de sorção (57,1 µg/mm³) e solubilidade (-2,9 µg/mm³) em água com diferença estatística significativa dos adesivos avaliados ($p < 0,05$). O SE apresentou o menor valor do coeficiente de difusão da água (5,4%) em comparação aos outros adesivos ($p < 0,05$). Para o GC, o adesivo OP apresentou os maiores valores comparados aos outros adesivos (87,62%) ($p < 0,05$). Para todos os adesivos avaliados, um maior GC foi encontrado com a evaporação do solvente, exceto para o OP

($p > 0,05$). A evaporação do solvente não influenciou na cinética de difusão da água para os adesivos avaliados. A evaporação influenciou nos valores de GC para a maioria dos adesivos, exceto para o OP.

ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate the influence of the solvent evaporation on the kinetics of water diffusion (water sorption-SO, solubility-SL, and net water uptake), and on the degree of conversion (DC) of dental adhesive systems. Two 1-step, self-etching adhesives: (L759 (EXL)/3M/ESPE /, Clearfil S³ Bond (CS3), one 2-step, self-etching adhesives (Clearfil SE Bond (CSE)/Kuraray–control group), and one 2-step, conventional adhesive: Optibond Solo Plus (OP)/Kerr were evaluated. Specimen disks (n=24) were obtained (5.0x1.0mm). Half of the specimens (n=12) was either evaporated for 30s (E) or not evaporated (N) (n=12). Specimens were stored in distilled water or hexadecane mineral oil. The specimens underwent water sorption and solubility tests, according to ISO 4049:2000 standard with the exception of the specimen dimensions. Net water uptake (%) was also calculated as the sum of SO and SL. For the evaluation of DC, a FTIR-ATR spectroscopy was used. The adhesives were dispensed (10µl), the solvents evaporated for 30 s (E) or no evaporated (N), and was placed onto ATR for DC analysis (n=5) as a function of the non polymerized spectrum. The adhesives were photoactivated for 40s, at 450mW/cm² (Demetron LC, Kerr) and DC (%) evaluated after 120s. Data were submitted to 2-way ANOVA /Tukey's test for water kinetics and one-way ANOVA for net water uptake. DC was analyzed by one-way ANOVA and Student t tests ($\alpha=5\%$). Statistical analysis revealed that only the factor 'adhesive' was significant ($p=0.01$). Solvent evaporation had no influence on the SO and SL of the adhesives ($p=0.21$) SE (control) showed the lowest values for SO (57.1 µg/mm³) and solubility (-2.9 µg/mm³) , compared to another adhesives ($p<0.05$). The SE showed the lower net uptake (5.4%) ($p<0.05$). OP generally showed significantly the highest DC (87.62%) ($p<0.05$). For OP, no significant differences between the evaporation conditions were detected ($p>0.05$). In contrast, the other adhesives showed significantly higher DC after solvent evaporation ($p<0.05$). Evaporation procedure has no influence on the kinetics of water diffusion for adhesives. The evaporation influences the DC for the majority of the adhesives, with the exception for OP.

1- INTRODUÇÃO

Entende-se por “adesão” o processo representado pela interação micromecânica em que os tecidos dentais, parcialmente desmineralizados por componentes ácidos, são hibridizados com resinas fluidas (adesivo), dando origem à camada híbrida; estrutura responsável pela ancoragem do material restaurador resinoso (Nakabayashi, Kojima & Matsuhara, 1982).

O princípio fundamental de adesão aos tecidos dentais baseia-se em um processo de troca, em que o material inorgânico do substrato dental é substituído por monômeros resinosos. Este processo é composto por duas fases: a primeira consiste na remoção de minerais do substrato (fosfato de cálcio) para criação de microporosidades; e a segunda, também chamada de fase de hibridização, envolve a infiltração e polimerização in situ de monômeros resinosos através das porosidades previamente criadas (Nakabayashi, Kojima & Matsuhara, 1982, Van Meerbeek et al., 2003, Pashley & Carvalho, 1997, Pashley et al., 1993)

A técnica de hibridização dos tecidos duros da estrutura dental, utilizando sistemas adesivos, estabeleceu-se como método eficaz de retenção do material restaurador à estrutura dental na década de 80 (Nakabayashi, Kojima & Matsuhara, 1982). O então recente procedimento clínico viabilizou desta forma a execução de intervenções mais conservadoras que aquelas usualmente realizadas na época. Atribui-se ao caráter mais invasivo dos procedimentos da época as limitações inerentes aos recursos disponíveis até o momento (Nakabayashi & Pashley, 1998). A preservação de estrutura sadia constituiu de forma imediata o mais significativo avanço no campo da odontologia restauradora relacionado à técnica de hibridização dos tecidos dentais. Porém em avaliações longitudinais, as restaurações adesivas demonstraram sinais precoces de falhas, dentre elas a cárie secundária, a sensibilidade pós-operatória, o manchamento marginal, a infiltração e a fratura de bordas, evidenciando desta forma a instabilidade da interface de união formada pelos sistemas adesivos e os substratos dentais (Mjör, 1997; Mjör & Moorhead, 2000).

Os sistemas adesivos atuais se constituem de uma mistura de monômeros resinosos hidrófilos e hidrófobos, geralmente dissolvidos em solventes voláteis, como acetona e etanol, podendo ainda conter água. Enquanto os monômeros resinosos são responsáveis pela formação da camada híbrida e copolimerização com o compósito restaurador, os solventes respondem pela fluidez da solução e pelo deslocamento da água presente na superfície dentinária desmineralizada, facilitando, dessa forma, a infiltração da mistura monomérica nos espaços microscópicos criados na estrutura dental, após seu condicionamento (Carvalho et al., 2004).

Os monômeros encontrados nos sistemas adesivos podem ser relativamente hidrofílicos ou hidrofóbicos. Os monômeros relativamente hidrofílicos adicionados às formulações são responsáveis pela compatibilidade dos adesivos com o substrato úmido da dentina, já os hidrofóbicos são adicionados com o objetivo de conferir maior resistência mecânica e estabilidade ao produto (Carvalho et al., 2004).

A classificação atual dos sistemas adesivos é baseada em sua “estratégia de adesão”. Desta forma, estes sistemas estão divididos entre convencionais e autocondicionantes (Van Meerbeek et al., 2003; Carvalho et al., 2004). Os sistemas adesivos convencionais preconizam a aplicação da solução ácida previamente à infiltração dos monômeros resinosos; enquanto os sistemas autocondicionantes não requerem a aplicação isolada de um componente ácido para realizar as porosidades no substrato dental (Pashley & Carvalho, 1997). Os sistemas adesivos autocondicionantes trazem em sua formulação monômeros resinosos de pH ácido, capaz de desmineralizar e infiltrar os tecidos dentais simultaneamente.

Atualmente os sistemas adesivos convencionais encontrados no mercado podem ser de três ou dois passos. A formulação destes componentes é semelhante, haja vista que ambos possuem monômeros, solventes, inibidores e ativadores. Os sistemas convencionais de três passos apresentam-se em dois frascos, sendo o frasco para primeira aplicação contendo monômeros hidrofílicos e solventes, e o segundo frasco contendo unicamente os monômeros hidrofóbicos como componente principal. No caso dos sistemas adesivos convencionais de dois passos o frasco único é composto tanto de monômeros hidrofílicos quanto hidrofóbicos dissolvidos

em solventes orgânicos (Carvalho et al., 2004). A simplificação de passos operatórios nestes sistemas de frasco único acarretou o emprego de maior quantidade de solventes e diluentes, para que a alta viscosidade inerente aos monômeros hidrofóbicos seja compensada (Van Landuyt et al., 2005).

Os sistemas adesivos autocondicionantes podem ser divididos entre os que empregam dois passos operatórios para sua aplicação clínica, e os que requerem apenas um passo. Os sistemas de dois passos são compostos por um primer autocondicionante, que apresenta na sua composição monômeros ácidos, outros monômeros hidrófilos e água, associada ou não a outros solventes orgânicos; e um adesivo, constituído por concentrações balanceadas de monômeros hidrófilos e hidrófobos. Os radicais dos monômeros ácidos presentes no primer autocondicionante são os responsáveis pelo condicionamento das estruturas dentais (De Goes, 2002), e o adesivo, por semelhança, tem as mesmas funções daqueles empregados nos sistemas convencionais de três passos (Carvalho et al., 2004).

Os sistemas autocondicionantes de passo único contêm o primer ácido e a resina adesiva dos sistemas autocondicionantes de dois passos reunidos num mesmo frasco, preconizando uma única etapa operatória para a hibridização dos tecidos duros do dente (Van Meerbeek et al., 2003). Sendo assim, uma única solução, que contém os monômeros ácidos, solventes, diluentes e água, é aplicada sobre o substrato dental não condicionado para desempenhar as funções de desmineralização, infiltração e posterior união com o material restaurador. Devido à necessidade da presença de água na sua formulação, a fim de deflagrar o processo de dissociação dos monômeros ácidos (Watanabe et al., 1994), os monômeros hidrófobos deixam de ser parte significativa na sua formulação (Carvalho et al 2004). Esses materiais são considerados sistemas adesivos simplificados.

Durante a fase de hibridização do substrato com os sistemas adesivos, os solventes orgânicos são imprescindíveis para a difusão dos monômeros resinosos e remoção da água residual, pois estes solventes promovem a evaporação da água, possibilitando que os espaços antes ocupados por esta sejam preenchidos prontamente pelos monômeros resinosos. A permeação de solventes e monômeros na dentina previamente

desmineralizada depende de fatores como a solubilidade e o coeficiente de difusividade desta mistura na água, a concentração e o tempo de aplicação da mesma à superfície de dentina, e da afinidade química entre o monômero e o substrato. Basicamente três tipos de solventes são empregados na composição dos primers: etanol, acetona e água (Perdigão, 2002; Frankerberger et al., 2001), podendo ser utilizado na formulação apenas um ou associações de solventes. Desta forma o solvente desempenha um papel imprescindível na permeação dos monômeros, porém a permanência dos mesmos na camada híbrida formada pode ocasionar a diminuição das propriedades mecânicas da interface adesiva (Ito S et al., 2010). A presença de solvente residual tem sido considerada responsável pela produção de áreas localizadas de incompleta polimerização dos monômeros. Estas áreas contendo monômeros residuais geram porosidades na camada híbrida que favorecem a infiltração de fluidos orais na interface adesiva (Malacarne-Zanon et al., 2009). Além disso, se a evaporação do solvente for insuficiente, este poderá diluir os comonômeros, podendo interferir na qualidade da adesão (Ito S et al., 2010). Adicionalmente, uma polimerização incompleta leva a uma maior permeabilidade dos adesivos, o que interfere na longevidade da interface adesiva (Breschi, 2008).

Frente ao exposto, o objetivo desse trabalho foi o de avaliar a influência da evaporação do solvente na sorção e solubilidade e no grau de conversão de sistemas adesivos.

2-REVISÃO DE LITERATURA

A revisão de literatura será apresentada de acordo com os principais tópicos avaliados no presente estudo.

A - SORÇÃO E SOLUBILIDADE

O efeito da água na estrutura dos materiais é usualmente estudado em função de seu reconhecido potencial degradante (Santerre, 2001). A maior suscetibilidade dos polímeros hidrófilos aos efeitos degradantes da água estabeleceu-se como foco de preocupação devido à tendência evolutiva dos adesivos disponíveis basear-se na diminuição das etapas clínicas de sua aplicação. Esta simplificação da técnica de aplicação exige, fundamentalmente, aumento da concentração de monômeros hidrófilos na composição dos adesivos, de modo que estes consigam se infiltrar e difundir numa estrutura naturalmente úmida, tal como a dentina (Pashley et al., 1989; Eick et al., 1992). O aumento da afinidade desses materiais com a água, no entanto, apesar de favorecer sua permeação através da dentina, pode promover a formação de uma estrutura polimérica mais frágil e suscetível à hidrólise (Santerre, 2001). Sistemas adesivos compostos por monômeros hidrófilos possuem alta concentração de solventes orgânicos, como álcool e água, que se comportam como plastificantes de cadeia (Kalachandra & Turner, 1987), assim como diminuem o grau de conversão dos monômeros em polímeros, prejudicando as propriedades mecânicas da estrutura formada (Hotta et al., 1998; Jacobsen & Söderholm, 1995). Adicionalmente, achados revelaram que a alta concentração de monômeros polares nos adesivos autocondicionantes determina que os mesmos se comportem como membranas semipermeáveis, permitindo o trânsito de água através de toda a interface de união (Tay et al., 2002). Essas observações nos estimulam a especular que a presença de sistemas adesivos compostos por monômeros cada vez mais hidrófilos possa tornar as interfaces de união mais suscetíveis à permeação por água e, conseqüentemente, à degradação por hidrólise. Desta forma, embora a retenção imediata das resinas aos tecidos dentais seja garantida por

sistemas de união com características hidrófilas, de acordo com as técnicas atuais; em longo prazo, tal característica poderia representar a degradação dessas resinas e, conseqüentemente, determinar o comprometimento da interface de união que constituem.

Os polímeros são formados em sua maioria por estruturas altamente insolúveis e com relativamente alta estabilidade química e térmica (Ferracane, 2006). Entretanto, esta rede polimérica pode absorver água e substâncias químicas a partir do ambiente e ao mesmo tempo liberar seus componentes para o meio. Os fenômenos de sorção e solubilidade são precursores de uma série de processos físicos e químicos capazes de prejudicar a estrutura e a função dos materiais poliméricos. Entre estes efeitos é possível citar as variações volumétricas, tais como inchaço, e químicas, como oxidação e hidrólise (Ferracane, 2006). De fato, todos os polímeros são passíveis de degradação, e por este motivo parece adequado afirmar que a maior diferença entre os polímeros degradáveis e os não degradáveis é o fator tempo. Os adesivos são considerados polímeros não degradáveis, e existe uma preocupação acerca da diminuição da vida útil das restaurações dentais em razão da degradação hidrolítica e absorção dos fluidos orais. Estão presentes na saliva substâncias como água, enzimas e proteínas, responsáveis por ações como digestão, lubrificação, revestimento de tecidos, remineralização, ação anti-viral e anti-bacteriana, e estas substâncias são potencialmente degradantes da estrutura polimérica. Somam-se a isso as substâncias exógenas, provenientes da alimentação, a que estes materiais também estão expostos, como ácidos, bases, sais, alcoóis e oxigênio, igualmente degradantes. A estrutura química de cada uma destas substâncias e o tempo de exposição à estrutura polimérica influencia no potencial de degradação, bem como nas características intrínsecas do polímero, como hidrofília, densidade e porosidade da rede polimérica. (Ferracane, 2006)

Após o envelhecimento em água, estudos *in vitro* demonstraram queda de até 50% nos valores de resistência da união adesiva após curto período - 6 meses até 3 anos (De Munck et al., 2003; Carrilho et al., 2004). Atribui-se a redução nos valores de resistência mecânica da interface de união, após armazenamento em água, à degradação das estruturas protéica e

polimérica que compõem esta interface, ou seja, as fibrilas de colágeno e a resina, respectivamente (Burrow et al., 1996). Estes achados devem-se a estudos que revelam aumento da quantidade e do diâmetro dos poros presentes na camada híbrida e na camada de adesivo, tanto em sistemas convencionais quanto de autocondicionantes, sendo que há uma maior tendência à instabilidade no caso destes últimos quando submetidos às condições que simulam o ambiente bucal (Hashimoto et al., 2003; Tay et al., 2003). Estudos investigaram o comportamento mecânico da interface de união, bem como dos seus componentes formadores (fibrilas de colágeno e polímero), após períodos ascendentes de tempo de armazenamento em água (De Goes, 2002). Empregando tal delineamento experimental, foi observada redução significativamente acentuada da resistência coesiva à tração de espécimes constituídos apenas de adesivos, quando armazenados em água por um ano; enquanto a resistência à tração da dentina desmineralizada (principalmente constituída por fibrilas de colágeno) se manteve praticamente inalterada após armazenamento em água pelo mesmo período. Estas informações, aliadas à alta correlação encontrada entre a resistência à tração da interface de união resina composta-dente e a resistência coesiva dos adesivos empregados na formação destas interfaces (Takahashi et al., 2002), fomentam a questão de que, se existe realmente algum elo de maior fragilidade na união, que deflagra a rápida degradação das interfaces adesivas, possivelmente esse elo seja representado pelos componentes resinosos dessa interface. Sendo assim, a queda precoce na resistência mecânica de polímeros adesivos estaria diretamente relacionada com seu caráter hidrófilo (Carrilho et al., 2004). Partindo desta sugestiva, poderia se esperar deterioração mais rápida das interfaces constituídas por sistemas adesivos de composição mais hidrófila. Estudos demonstram uma relação direta entre o caráter hidrófilo das resinas adesivas e a queda de suas propriedades mecânicas ao longo do tempo (Yiu et al., 2004), sendo a afinidade química destas moléculas com a água apontada como a causa principal para tal deficiência. A água pode participar ativamente na clivagem das ligações poliméricas, como também servir de meio para a ação de enzimas. No caso dos sistemas adesivos, que são constituídos predominantemente por

monômeros derivados da esterificação do ácido metacrílico, este efeito se torna ainda mais marcante, devido à suscetibilidade das ligações do tipo éster à clivagem por hidrólise (Göpferich, 1996). Assim, qualquer característica da resina adesiva que favoreça maior interação da mesma com a água parece contribuir, em última análise, para acelerar a degradação do componente resinoso das interfaces de união.

B – GRAU DE CONVERSÃO

Guardadas as particularidades dos sistemas adesivos e de suas formulações químicas, todos possuem em comum a reação de conversão dos monômeros, resultando em polímeros rígidos (Navarra et al., 2009).

A conversão dos adesivos dentinários é iniciada por uma molécula fotoiniciadora, comumente a canforoquinona, que é sensível à luz no comprimento de onda entre 450-500nm, ou seja, neste comprimento de onda absorve fótons e alcança um estado reativo, também chamado estado tripleto. Além desta molécula, existe um co-iniciador, que é uma amina terciária capaz de auxiliar na formação dos radicais livres. A aplicação de luz combinada à ação dos fotoiniciadores provoca a transferência de elétrons entre as moléculas favorecendo a formação de radicais livres, essenciais no processo de polimerização dos adesivos. Os radicais livres são moléculas extremamente energéticas, com elétrons reativos ávidos por ligações com as unidades monoméricas. Desta forma, ocorre a quebra da ligação dupla do monômero formando um complexo radical-monômero e resultando em uma molécula maior, que vem a ser o polímero. O processo de polimerização é contínuo e indefinido. A esta taxa de polimerização dos adesivos dá-se o nome grau de conversão, e dentre os principais fatores capazes de modular este processo é possível citar o tempo de exposição, intensidade e densidade de potência da luz, além de seu comprimento de onda. (Franco, Lopes 2003, Rueggeberg, 2010)

Dentre os vários métodos utilizados para se medir o grau de conversão dos materiais resinosos, a Espectroscopia Infravermelha por Transformada de Fourier (FTIR) é um método bastante utilizado para evidenciação do grau

de conversão de materiais dentários polimerizáveis (Soh et al., 2004; Gauthier et al., 2005; Arrais et al., 2009).

A metodologia de análise do grau de conversão por meio de métodos de infravermelhos utiliza o cálculo da razão do carbono alifático (absorção a 1640 cm^{-1}) pelo carbono aromático (absorção a 1608 cm^{-1}).

Uma polimerização inadequada do sistema adesivo resulta em propriedades físico-mecânicas inferiores, e por este motivo o grau de conversão de adesivos dentários é um parâmetro importante para ser avaliado. Uma conversão insuficiente causa alta taxa de sorção de água, liberação de monômeros não reagidos e reações teciduais adversas. Estas propriedades deficientes aumentam o risco em potencial para desenvolvimento de cárie secundária e falha pretura da restauração (Soh et al., 2004; Landuyt et al., 2007; Feng et al., 2009).

As unidades fotoativadoras influenciam significativamente a polimerização de resinas ativadas por luz. A intensidade de luz, o comprimento de onda emitido e o tempo de fotoativação são os principais fatores associados à efetividade de polimerização (Rahiotis et al., 2004; Nomoto et al., 2006). Outros fatores como distância, orientação e diâmetro da ponta polimerizadora podem resultar em menor grau de conversão e, conseqüentemente, reduzir a longevidade da restauração (Cacciafesta et al., 2005). O fator tempo de exposição também se faz muito importante, uma vez que a quantidade de energia luminosa absorvida pelo material (densidade de energia) é produto da intensidade de luz e do tempo de exposição (Aguiar, 2004; Giorgi et al., 2008; Voltarelli et al., 2009). Sendo assim, quanto maior o tempo de exposição maior a quantidade de luz que atinge o material restaurador, maior a quantidade de fotoiniciadores ativados e, conseqüentemente, maior a possibilidade de aumento do grau de conversão (Aguiar, 2004).

Resíduos de solvente ou água na camada de adesivo antes da sua fotoativação podem ser responsáveis por áreas de polimerização incompleta. Isto ocorre devido à presença de solvente em excesso, que atrapalha a ligação entre os monômeros. Além disso, estudos recentes revelaram uma correlação direta entre a extensão da

polimerização das películas adesivas e a sua permeabilidade (Breschi 2007).

3-PROPOSIÇÃO

Objetivo geral:

Avaliar a influência da evaporação do solvente dos sistemas adesivos na cinética de difusão da água e no grau de conversão.

Objetivos específicos:

Analisar as seguintes hipóteses nulas:

- 1- A evaporação do solvente não irá influenciar na sorção e solubilidade e dos sistemas adesivos.
- 2- A evaporação do solvente não irá influenciar no grau de conversão dos sistemas adesivos.

4-MATERIAIS E MÉTODOS

Esta seção referente à metodologia foi dividida em 2 partes de acordo com os testes realizados.

4.1-Materiais:

Quadro 1-Sistemas adesivos utilizados, composição, nº do lote e fabricante.

Adesivo	Composição	Lote	Fabricante
Clearfil S ³ Bond (CS3) Autocondicionante de 1 passo	10-MDP, HEMA, Bis- GMA, água, etanol, sílica coloidal, CQ	00156B	Kuraray, Osaka, Japan
Clearfil SE Bond (CSE) Autocondicionante de 2 passos	MDP Bis-GMA HEMA Dimetacrilato hidrofílico Di-canforoquinona N,N-Dietanol-p-toluidina Silica colloidal silanizada	1548 AA	Kuraray, Osaka, Japan

Optibond Solo Plus (OP) Convencional de 2 passos	Bis-GMA, HEMA, Etanol, Água, Sílica, vidro de alumínioborosilicato, hexafluorsilicato de sódio, bário.	3533713	Kerr, Orange, CA, EUA
Experimental 759 (EXL) Autocondicionante de 1 passo	BISGMA 12-Hydroxietil Metacrilato Decametileno Dimetacrilato Etanol Água Sílica silanizada Copolímero de Acrílico and ácido Itacônico CQ Dimetilaminobenzoato Tolueno	ADH-02	3M/ESPE, St Paul, MN, USA

Abreviaturas:MDP: metacriloidecilo diidrogênio fosfato; Bis-GMA: bisfenol-A glicidildimetacrilato; HEMA: 2-hidroxietilmetacrilato; CQ: canforoquinona.

4.2-Métodos:

PARTE A - Sorção e solubilidade

Os grupos experimentais foram divididos de acordo com a tabela abaixo.

Tabela 1 - Divisão dos grupos experimentais de acordo com a evaporação (E) ou não evaporação (N) do solvente e armazenagem em água (A) ou óleo mineral (O):

Adesivos	Evaporados/ Armazenados em s em água	Evaporados/ Armazenados em óleo	Não Evaporados/ Armazenados s em água	Não Evaporados/ Armazenados em óleo
CSE	CSEA	CSEO	CSENA	CSENO
CS3	CS3EA	CS3EO	CS3NA	CS3NO
OP	OSEA	OSEO	OSNA	OSNO
EXL	EXLEA	EXLEO	EXLNA	EXLNO

Os sistemas adesivos utilizados para esse experimento estão citados na Tabela 1 (Figura 10). Esse estudo seguiu as recomendações da ISO 4049 (International Standards Organization, 2000) para os testes de sorção e solubilidade, exceto para as dimensões dos espécimes.

Uma matriz de silicona de adição (Adsil, Vigodent) medindo 5mm diâmetro e 0,8mm espessura foi utilizada para confeccionar os espécimes na forma de disco. Cada adesivo foi igualmente dispensado em gotas até preencher a matriz completamente. Metade dos espécimes de cada grupo foi evaporado (n=12 (E)) e a outra metade (n=12 (N)) permaneceu sem evaporação. Para o sistema CSE foi utilizado somente o adesivo, portanto não houve evaporação para esse grupo (controle) (Tabela 2). No grupo com evaporação (E), foi utilizado um jato de ar comprimido livre de água e óleo (TE/0582, TECNAL) durante 30 segundos a uma distância de 10 cm para evaporação do solvente. Em seguida, uma tira de acetato e uma lâmina de

vidro foram colocadas sobre a matriz para prevenir a incorporação de bolhas. A fotopolimerização do adesivo foi realizada por 40 s, utilizando uma lâmpada halógena com densidade de potência de 450 mw/cm² (Demetron LC). Em seguida, o espécime polimerizado foi removido da matriz e polimerizado na outra face por adicionais 40s. Os excessos foram eliminados utilizando uma lâmina de bisturi. Após a confecção dos espécimes, foi medido a espessura e diâmetro de cada espécime, utilizando um paquímetro digital (Digimess Instrumentos de Precisão Ltda., São Paulo, Brasil), com precisão de 0,01mm para cálculo do volume. Em seguida, cada um deles foi devidamente identificado e armazenado em um frasco individual.

Os espécimes, na forma de discos, devidamente identificados foram armazenados em um dissecador a 37 °C contendo sílica gel. Os discos foram pesados diariamente, em uma balança analítica digital de precisão (AG204, Mettler-Toledo) de 0,01 mg, constituindo um ciclo de pesagem a cada 24h(figuras 1 e 7). O ciclo completo foi repetido até que houvesse uma perda de massa constante (m_1) não superior a 0,1 mg a cada ciclo de 24h. Para a obtenção de m_1 , ou seja, para que os espécimes tivessem a massa estabilizada após armazenamento em ambiente seco contendo sílica gel, foram necessários 7 dias de pesagens consecutivas, em ciclos de 24 horas. Após a obtenção dos valores de m_1 para todos os espécimes foi então adicionado 1 ml de água deionizada na metade dos espécimes do mesmo grupo (n=6) (figura 5), e na outra metade (n=6) foi adicionado 1 ml de óleo mineral (figura 6), sendo todos armazenados por 7 dias em estufa a 37⁰ C e ao abrigo da luz com os frascos fechados (figuras 2, 3 e 4). O óleo hexadecano foi escolhido, pois apresenta uma viscosidade semelhante a da água (Ito et al., 2010). Os espécimes foram pesados diariamente novamente, sendo retirados do frasco e enxugados com papel absorvente. O líquido em que o espécime estava imerso (água ou óleo) era então substituído por um novo e o espécime era reinserido. Quando uma massa constante foi obtida esse valor foi recordado como (m_2). Novamente foi necessário um período de 7 dias de pesagens consecutivas em ciclos de 24 horas para estabilização da massa dos espécimes e obtenção de m_2 . Após a obtenção de m_2 , os espécimes foram novamente enxugados e

armazenados secos em um dessecador contendo sílica gel e a pesagem diária foi realizada novamente até que se obtivesse uma massa constante (m_3).

Os valores para sorção e solubilidade ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$) foram calculados de acordo com as seguintes fórmulas:

$$\text{Sorção (S)} = \frac{m_2 - m_3}{V}$$

$$\text{Solubilidade (SL)} = \frac{m_1 - m_3}{V}$$

. m_1 : massa do espécime antes da imersão em água;

. m_2 : massa do espécime após a imersão em água;

. m_3 : massa do espécime após a imersão e dessecação;

. V : volume do espécime em mm^3 .

O coeficiente de difusão da água foi calculado a partir da soma dos valores de sorção e solubilidade.

Os dados obtidos foram analisados pelo teste de análise de variância (ANOVA) a 2 critérios (adesivo x evaporação). Para análise do coeficiente de difusão da água foi utilizado o teste de análise de variância (ANOVA) a 1 critério. O teste de Tukey foi utilizado para múltiplas comparações ($p < 0.05$).



Figura 1: Balança de precisão utilizada para pesagem dos espécimes.



Figuras 2 e 3: Estufa mantida a 37°C para armazenagem dos espécimes.



Figura 4: Espécimes devidamente armazenados e identificados.

Figura 5: Espécime armazenado em água deionizada



Figura 6: Espécie armazenado em óleo mineral.

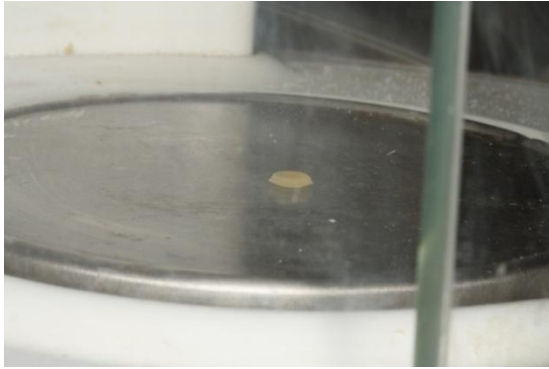


Figura 7: Espécime sendo pesado.



Figura 8: Sequência passo-a-passo dos testes de sorção e solubilidade.

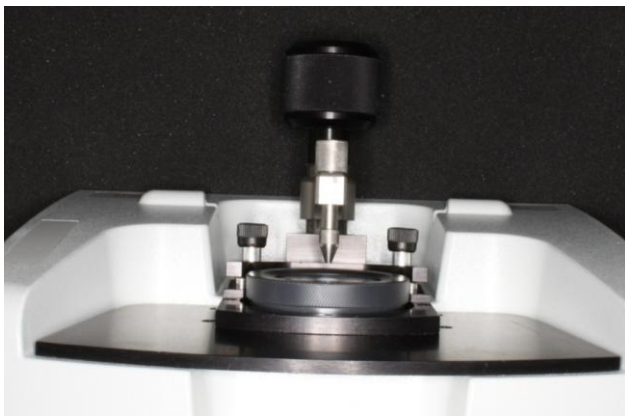
PARTE B - Grau de conversão

O grau de conversão dos agentes adesivos foi medido utilizando a espectroscopia de infravermelho (FTIR - Thermo Scientific Espectrômetro-modelo Nicolet 6700 FTIR com um detector DTGS) usando um dispositivo de reflectância total atenuada (ATR - Smart Miracle™ com placa de cristal-Pike Technologies) (figuras 11, 12, 13 e 14). O dispositivo de ATR é composto de um cristal horizontal, com um ângulo de espelho de 45°. Os adesivos tiveram os solventes evaporados (E) por 40s utilizando um jato de ar comprimido livre de água e óleo (TE/0582, TECNAL) (figuras 16 e 17) ou não evaporados (N). Para o CSE somente o adesivo foi testado (N). Posteriormente 10 µl de cada adesivo foi colocado sobre o aparelho FTIR-

ATR para análise. O diâmetro das amostras foi restrito ao diâmetro da guia de luz. Uma tira de poliéster foi colocado sobre o adesivo para evitar a inibição da polimerização por oxigênio. A leitura preliminar para o material não polimerizada foi levado sob as seguintes condições: 32 varreduras, gama 1900-1400 centímetro^{-1} frequência e uma resolução espectral de 4 cm^{-1} . A fotoativação foi então realizada por 40s com densidade de $450\text{mW}/\text{cm}^2$ (Demetron LC, Kerr). O espectro das amostras polimerizadas foi obtido após 120s de fotoativação e com a ponta do aparelho comprimindo o espécime contra o cristal para possibilitar a leitura (figura 15). O grau de conversão (%) foi avaliado no modo de absorbância utilizando uma técnica de linha de base, considerando a intensidade de vibração de alongamento C = C (altura do pico) a $1,635 \text{ centímetros}^{-1}$ e com o anel de alongamento no simétrico $1608 \text{ centímetros}^{-1}$ como um padrão interno (figura 18). Cinco amostras foram testadas para cada grupo (n=5). O grau de conversão foi obtido através da comparação do espectro do adesivo não polimerizado ao espectro do adesivo respectivo polimerizado. Para isto foi utilizada a seguinte fórmula:

$$DC = \left\{ \frac{[(\text{alifático} / \text{aromático}) \text{ polimerizado}]}{[(\text{alifático} / \text{aromático}) \text{ não polimerizada}]} - 1 \right\} \times 100$$


Figura 9: Sistemas Adesivos utilizados



Figuras 10, 11, 12 e 13: Aparelho FTIR.

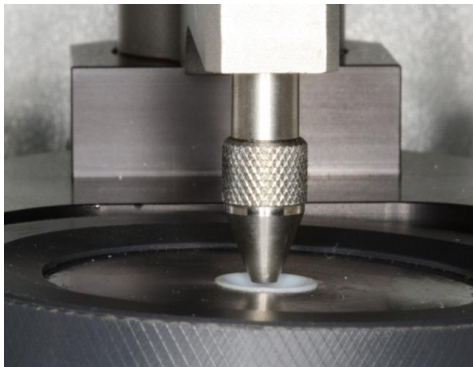


Figura 14: Ponta do aparelho comprimindo o espécime contra o cristal.



Figuras 15 e 16: Aparelho utilizado para evaporação dos espécimes.

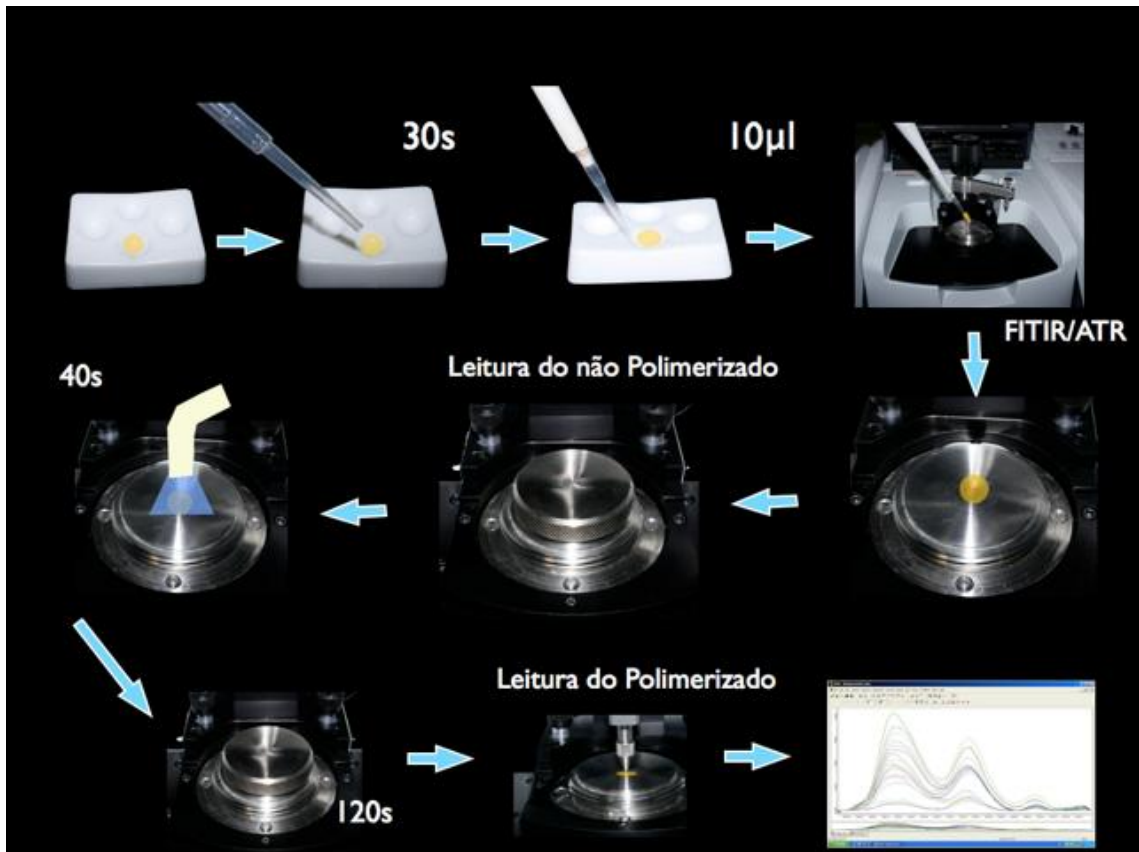


Figura 17: Sequência passo-a-passo da avaliação do grau de conversão.

Os dados foram submetidos à análise de variância a 1 critério (ANOVA), tendo como fator o adesivo. O teste t de Student foi utilizado para comparações múltiplas ($p < 0,05$).

5-RESULTADOS

PARTE A

Essa parte se refere aos resultados obtidos frente aos testes de sorção e solubilidade.

Os resultados estão apresentados na Tabela 3.

A análise estatística revelou que apenas o fator adesivo foi significativo ($p=0,01$). A evaporação do solvente não exerceu influência na sorção e solubilidade dos adesivos ($p=0,021$). O adesivo CSE apresentou os menores valores de sorção ($57,1 \mu\text{g}/\text{mm}^3$) e solubilidade ($-2,9 \mu\text{g}/\text{mm}^3$) em água com diferença estatística significativa dos adesivos avaliados ($p < 0,05$). Somente para o CSE, os valores de sorção em óleo ($7,6 \mu\text{g}/\text{mm}^3$) apresentaram diferença estatística significativa quando comparado à solubilidade ($1,1 \mu\text{g}/\text{mm}^3$) ($p < 0,05$). Os grupos de adesivos OPE, OPN, CS3E apresentaram os maiores valores de sorção e solubilidade, sem diferença estatística significativa entre eles ($p > 0,05$). Os adesivos (EXLE, EXLN, OPN, CS3E, CS3N) apresentaram valores intermediários de sorção e solubilidade sem diferença estatística ($p > 0,05$). O CSE apresentou o menor valor do coeficiente de difusão da água (5,4%) em comparação aos outros adesivos ($p < 0,05$). (Tabela 3).

Tabela 2- Valores de sorção (SO), solubilidade (SL) em $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ e coeficiente de difusão da água (%) para os adesivos avaliados:

Adesivo	SO (Água) (%) ^C	SO (Óleo) (%) ^C	SL (Água) (%) ^C	SL (Óleo) (%) ^C	Coeficiente de difusão (%) ^D
CSE	57,1 ± 5,8 cA (5,7)	7,6 ± 2,1 aB	-2,9 ± 4,9 A (0,2)	1,1 ± 3,4 aA	5,4 ± 0,9 ^a
CS3N	117,3 ± 8,8 bA (11,7)	9,6 ± 4,3 aB	66,4 ± 7,7 bA (6,6)	17,8 ± 7,7 aB	18,4 ± 1,6 ^b
CS3E	135,3 ± 56,9 abA (13,5)	8,6 ± 4,3 aB	78,7 ± 35,2 abA (7,8)	20,3 ± 7,9 aB	21,4 ± 9,2 ^b
OPN	133,0 ± 18,9 abA (13,3)	5,5 ± 7,9 aB	82,4 ± 6,9 abA (8,2)	20,1 ± 16,5 aB	21,5 ± 2,5 ^b
OPE	154,6 ± 5,4 aA (15,4)	5,9 ± 8,6 aB	91,9 ± 5,8 aA (9,1)	17,5 ± 6,6 aB	24,6 ± 0,9 ^b
EXLN	113,3 ± 10,3 bA (11,3)	5,3 ± 6,8 aB	71,9 ± 13,9 abA (7,1)	18,4 ± 11,9 aB	18,5 ± 2,2 ^b
EXLE	113,2 ± 4,6 bA (11,3)	8,9 ± 1,8 aB	66,5 ± 6,5 bA (6,6)	19,6 ± 7,4 aB	17,9 ± 0,9 ^b

Os valores são médias (desvio padrão) (n = 6) $\mu\text{g}/\text{mm}^3$.

Letras maiúsculas diferentes indicam diferenças significativas entre os valores em cada linha (p < 0,05).

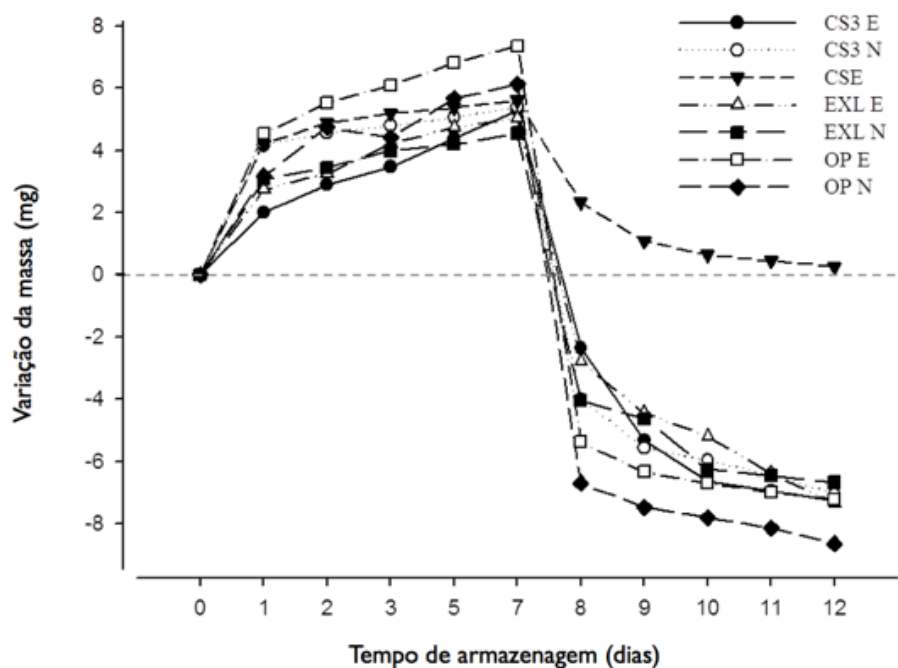
Letras minúsculas diferentes indicam diferenças significativas entre os valores em cada coluna (p < 0,05).

Os valores de sorção e solubilidade estão apresentados em termos absolutos ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$) e em termos relativos (%) $C = 57.1 \mu\text{g}/\text{mm}^3 = 0.5710 \text{mg}/\text{mm}^3 \times 100 = 5.71 \text{mg}/100\text{mm}^3 = 5.7\%$.

D= Passagem da água é a soma dos valores de sorção e solubilidade (%).

O gráfico a seguir refere-se à variação de massa diária dos espécimes analisados. Observa-se que nos primeiros sete dias houve uma tendência ao ganho de massa, sendo que durante o primeiro dia de armazenagem houve o maior ganho de massa para todos os adesivos. Nota-se também que, após a dessecação dos espécimes, houve uma tendência à perda de massa dos espécimes, e que apenas o adesivo Clearfil SE teve seus valores de sua massa final próximos aos valores de massa inicial.

Gráfico 1 - Gráfico da variação de massa dos espécimes ao longo do tempo.



Parte B

Essa parte se refere aos resultados obtidos frente ao teste de grau de conversão.

Os resultados para o grau de conversão estão demonstrados na Tabela 3. Independentemente da evaporação ou não do solvente, o adesivo OP apresentou valores de GC significativamente maior, em comparação aos outros sistemas adesivos avaliados (87,62%) ($p < 0,05$). Para os adesivos sem evaporação, a porcentagem do grau de conversão foi na seguinte ordem decrescente de valores : OP > CS3 > CSE > EXL ($p < 0,05$). Para a condição de evaporação do solvente, o grau de conversão variou seguindo a mesma ordem: OP > CS3 > EXL. Para o OP, não houve diferença significativa entre a condição de evaporado ou não evaporado ($p > 0,05$). Os adesivos EXL e CS3 apresentaram grau de conversão significativamente maior quando foram evaporados ($p < 0,05$).

Tabela 3- Médias (desvio-padrão) para o grau de conversão (%) dos sistemas adesivos de acordo com a evaporação.

Adesivos	EXL	CS3	OP	CSE
Não- Evaporados (N)	52,35 (1,72) aA	75,18 (1,91) aC	87,62 (1,80) aD	65,93 (1,40) B
Evaporados (E)	72,31 (4,34) bA	80,54 (2,61) bB	86,99 (1,76) aC	N/A

Letras minúsculas diferentes apontam diferença estatística significativa ($p < 0,05$) na coluna (dentro do mesmo adesivo - variável evaporação). Letras maiúsculas diferentes apontam diferença estatística significativa ($p < 0,05$) na linha (variável Adesivo).

6-DISCUSSÃO

PARTE A

Esta parte se refere à discussão dos resultados obtidos frente aos testes de sorção e solubilidade.

Em situações que em simulam a condição bucal pode-se observar a degradação sofrida pelos componentes formadores das interfaces de união dente/material restaurador. A água possui conhecido potencial degradante por provocar hidrólise nas ligações poliméricas. Este tipo de degradação acontece principalmente em materiais que apresentam maior afinidade química com a mesma, ou seja, maior hidrofília (Hashimoto et al., 2003). O presente trabalho estudou a dinâmica de trânsito de fluidos em sistemas adesivos, a fim de determinar a suscetibilidade e o comportamento em água apresentado por cada um deles. Foram utilizados os parâmetros sorção, solubilidade e coeficiente de difusão da água. O fenômeno de sorção/solubilidade é um processo dinâmico, uma vez que ao mesmo tempo em que se dá a incorporação de moléculas de água entre as cadeias poliméricas do material (sorção), ocorre também a perda de monômeros residuais e oligômeros (polímeros de baixo peso molecular) para o meio (Malacarne et al., 2006). Desta forma, a análise apenas da sorção não é suficiente para representar a real condição deste processo, em que a entrada de água pelas porosidades do material e a saída de monômeros residuais pelas mesmas porosidades acontece simultaneamente (Tay et al., 2002). Por este motivo surge a necessidade de se calcular a absorção total de água, que é a soma dos valores de sorção e solubilidade.

A partir dos dados obtidos nos testes de sorção e solubilidade, foi observado que o fator evaporação não influenciou na sorção e solubilidade dos adesivos avaliados e que apenas o fator adesivo foi significativo, indo ao encontro da primeira hipótese nula descrita neste trabalho.

Os adesivos que obtiveram maiores valores de sorção e solubilidade (CS3, OP e EXL), inicialmente já indicados como os materiais mais hidrófilos, absorveram mais água que o adesivo CSE, considerado um material de características hidrófobas com base em suas composições químicas. Os primeiros adesivos a surgirem no mercado possuíam maior caráter hidrófobo, razão pela qual era necessário que o substrato estivesse livre de umidade. O monômero HEMA foi adicionado às formulações exatamente para aumentar o molhamento em dentina, que é uma superfície úmida, favorecendo desta forma a penetração dos monômeros (Shuichi et al., 2010). A presença destes monômeros ácidos e hidrofílicos otimizou sem dúvida a adesão inicial tanto dos adesivos convencionais quanto dos autocondicionantes, porém ocorreram importantes desvantagens advindas das características destes monômeros nos sistemas adesivos (Tay, Pashley 2003). Fatores relacionados à química e à estrutura da rede polimérica são determinantes no comportamento dos espécimes em meio aquoso. Dentre estas características químicas, destacam-se a hidrofilia do polímero e as diferenças no parâmetro de solubilidade entre o polímero e o solvente (Ferracane, 2006). A polaridade da resina é determinada pela concentração de sítios polares presentes nos monômeros, sendo que uma concentração significativa destes sítios tende a favorecer uma afinidade com as moléculas do solvente (Ito et al., 2005; Yiu et al., 2005; Yiu et al., 2006). Esta interação é provavelmente determinada pela formação de pontes de hidrogênio entre os sítios polares dos monômeros e solventes orgânicos (King et al., 2005a; Ferracane, 2006). De um modo geral, os achados deste trabalho confirmam observações já relatadas por outros estudos, ou seja, que polímeros com maior densidade de sítios hidrófilos absorvem mais água, permitindo maior fluxo e acomodação de substâncias entre suas cadeias (Kalachandra et al., 1987). A presença de solventes orgânicos pode ter representado uma desvantagem adicional para o desempenho dos adesivos CS3, OP e EXL, por promoverem a formação um polímero menos denso, com grande volume interno livre para acomodação de substâncias, mesmo

quando são polimerizados em condições laboratoriais mais controladas que aquelas impostas pela situação clínica.

Estudos demonstram que valores de sorção e de solubilidade de água mais elevados estão relacionados com uma redução importante na dureza da resina, devido à absorção de água em resinas hidrofílicas (Takahashi et al, 2011; Drummond et al., 2008; Takahashi et al., 2011). Em adesivos autocondicionantes a inclusão de elevada concentração de monômeros acídicos e água para permitir a ionização destes monômeros e solubilização de cálcio e fosfato torna estes polímeros muito hidrófilos. A sorção e solubilidade extremamente baixa em óleo (hexadecano) deve-se provavelmente à sua característica hidrofóbica e ao tamanho relativamente grande de suas moléculas, tornando-se relativamente impermeável a estes adesivos (Yiu et al., 2006).

Todos os sistemas adesivos testados no presente estudo apresentam o etanol como solvente orgânico, exceto no caso do Clearfil SE que não possui solvente na composição do adesivo, o qual foi utilizado. Em relação aos solventes, é importante destacar que os solventes possuem pressão de vapor diferentes e com isso diferença na taxa de evaporação (Garcia et al., 2009). A incompleta evaporação do solvente pode ser considerada como um dos erros mais graves durante a realização do procedimento adesivo (Hashimoto et al., 2006). O solvente que permanece retido à resina interpõe-se entre os monômeros dificultando sua interação e prejudicando a propagação e o crescimento das cadeias poliméricas. Adicionalmente, a ligação entre as moléculas do solvente residual e os grupamentos polares do polímero em formação compromete a formação de ligações cruzadas, alterando assim a coesão do polímero resultante. Como consequência, ao término da polimerização, a resina adesiva que se forma na presença de excesso de solvente, ou água, apresentará nano e/ou microporosidades pelas quais a infiltração de fluidos intra e extra-orais poderá ocorrer (Tay et al., 2002; Tay et al., 2003; King et al., 2005; Hashimoto et al., 2005).

A sorção de fluidos e a solubilidade das estruturas que compõem o polímero, por sua vez, resultarão em processos físicos degradantes, como por exemplo, a alteração de volume e a diminuição do módulo de

elasticidade do material (Carrilho et al., 2005a; Malacarne et al., 2006) e ainda em longo prazo em alterações químicas, como na oxidação e hidrólise dos componentes poliméricos (Santerre et al., 2001).

Outros estudos realizados utilizando o adesivo CSE encontraram valores semelhantes de sorção e solubilidade em água para as mesmas condições. No mesmo estudo, fica clara a relação entre a cinética da água nos sistemas adesivos, a hidrofília e composição química dos mesmos (Malacarne 2006). Para o adesivo CS3 foram encontrados valores semelhantes de sorção e solubilidade em recente estudo, (Itoh et al., 2010), sendo que não foi encontrada neste estudo relação entre a sorção e solubilidade dos adesivos testados e a durabilidade de união à dentina.

Ainda que a evaporação do solvente não tenha influenciado nos testes de sorção e solubilidade, é importante salientar que a permanência de solvente residual pode influenciar negativamente outras características importantes dos adesivos, como propriedades mecânicas e químicas (Shuichi et al., 2005).

PARTE B

Esta parte se refere à discussão dos resultados obtidos frente ao teste de grau de conversão.

Sabe-se que uma maior conversão monomérica proporciona melhores condições finais à matriz polimérica, bem como adequadas propriedades mecânicas e maior durabilidade da interface dente/restauração (Breschi 2007, Santerre 2001). Por esta razão, pode-se concluir que o grau de conversão de sistemas adesivos é um importante parâmetro a ser avaliado. (Giannini et al., 2008).

Atualmente há uma tendência para a maior utilização de adesivos simplificados, porém estudos recentes mostram que a porcentagem mais elevada de monômeros hidrofílicos e a presença de água neste tipo de sistemas adesivos pode comprometer a sua reação de polimerização,

levando a uma polimerização insuficiente (Suichi et al., 2010; Takashi et al., 2011; Fukoka et al., 2011).

Uma das hipóteses experimentais testadas no presente estudo consistiu na avaliação da influência da evaporação ou não do solvente no grau de conversão dos sistemas adesivos. Os resultados demonstraram que esta hipótese foi parcialmente aceita, ou seja, para os sistemas adesivos CS3 e EXL houve influência da evaporação no sentido de otimizar o grau de conversão destes materiais. Este resultado pode ser explicado a partir do conceito de que o excesso de solvente é capaz de diluir o sistema adesivo, dificultando a colisão entre os componentes reativos, desta forma, a conversão do material torna-se prejudicada (Klein-Júnior et al., 2008; Cadenaro et al., 2009). Soma-se a isto o fato de grandes espaços permanecerem entre os monômeros, que são afastados devido ao conteúdo de água/solvente orgânico remanescente após a volatilização (Machado, 2004; Cadenaro et al., 2009), a diluição dos fotoiniciadores/radicais e separação de fase entre os componentes reativos do adesivo, dificultando desta forma a compactação ideal entre as cadeias. Todos estes fatores culminam em um amolecimento da estrutura polimérica, que resulta em propriedades mecânicas inadequadas da camada adesiva (Holmes et al., 2007; Cadenaro et al., 2008; Loguercio et al., 2009).

Não houve diferença estatisticamente significativa para o grau de conversão do sistema adesivo OP, de acordo com o fator evaporação. Este fato pode ser explicado se considerarmos que a conversão dos monômeros pode ser afetada por diversos fatores além do conteúdo residual de água e/ou solventes orgânicos, dentre eles a composição dos materiais resinosos fotoativados e a qualidade da fonte de luz utilizada para a fotoativação dos sistemas adesivos (Borges et al., 2012; Yap et al., 2004).

É importante considerar que, apesar da maioria dos sistemas adesivos testados apresentarem os mesmos componentes (monômeros HEMA e Bis-GMA e solventes água e etanol, exceto para o adesivo do Clearfil SE), a quantidade de cada componente difere consideravelmente entre os materiais e não há dados específicos fornecidos pelos fabricantes, o

que dificulta a realização de afirmações concretas com relação às diferenças observadas neste estudo. Esta variação nas formulações define as características de cada material e influencia o grau de conversão dos sistemas. De fato, tanto os monômeros funcionais como os fotoiniciadores influenciam no grau de conversão dos adesivos. (Oguri et al. 2012).

É importante ressaltar que, dentre todos os materiais testados, o segundo menor grau de conversão obtido foi para o adesivo CSE. Este resultado pode ser atribuído ao caráter hidrofóbico deste adesivo. Sabe-se que quanto maior a hidrofilia de um material maior será a sua afinidade por solventes, e que uma quantidade mínima de solvente é requerida para uma melhor conversão monomérica. Em outras palavras, a presença de solventes orgânicos ou água reduz a viscosidade dos adesivos e favorece a mobilidade molecular e conseqüente formação de cadeias poliméricas (Yiu 2005, Dickens 2005, Cadenaro 2008, Holmes 2007). Pode-se associar a não influência do fator evaporação para os adesivos testados ao fato de que a evaporação do solvente ocorre não somente devido a uma técnica específica de volatilização do solvente, ou seja, mesmo durante a fotoativação a evaporação pode ocorrer. Soma-se a isto a significativa geração de calor por parte dos aparelhos fotopolimerizadores, que facilita ainda a volatilização do solvente (Borges et al, 2012). Deve-se considerar ainda que os adesivos utilizados possuem etanol em sua composição, que é um solvente que possui alta pressão de vapor, o que facilita a sua evaporação (Garcia et al., 2009). Um estudo recente encontrou valores semelhantes de grau de conversão para o adesivo CS3, porém com evaporação de apenas 5 segundos e fotoativação por 20 segundos, corroborando nossos resultados. Nas mesmas condições, para o adesivo CSE foi encontrado maior valor de grau de conversão do que o encontrado no presente estudo. A diferença encontrado pode ser explicada pela quantidade de adesivo utilizada no experimento e as diferenças entre os métodos de avaliação do grau de conversão (Faria e Silva, 2010). No estudo de Gianini et al., 2008, o adesivo OP apresentou valores inferiores de grau de conversão, porém o solvente foi evaporado por apenas 10s e

fotoativado por 60s, o que pode explicar as diferenças encontradas (por 60 segundos), comparado aos nossos dados. De acordo com Collares 2011, um aumento na quantidade de HEMA na composição dos adesivos, pode resultar em diminuição do grau de conversão, devido à característica deste monômero de ser menos reativo. Uma vez que a quantidade específica de HEMA e outros monômeros não é disponibilizada pelos fabricantes, existe uma dificuldade em relacionar de maneira adequada este conteúdo aos valores de grau de conversão encontrados neste estudo.

7-CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos a partir dos estudos apresentados, é possível concluir que:

1. O procedimento de evaporação do solvente não influenciou nos valores de sorção e solubilidade para todos os adesivos avaliados;
2. O procedimento de evaporação do solvente influenciou os valores do grau de conversão para todos os adesivos avaliados, exceto para o OP.

8-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Göpferich, A. Mechanisms of polymer degradation and erosion. *Biomaterials* 17, 1996.
2. Ito S, Hoshino T, Iijima M, Tsukamoto N, Pashley DH, Saito T. Water sorption/solubility of self-etching dentin bonding agents. *Dent Mater* 26, 2010.
3. Y. Nishitani, M. Yoshiyama, A.M. Donnelly, K.A. Agee, J. Sword, F.R. Tay, and D.H. Pashley. Effects of resin hydrophilicity on water sorption and changes in modulus of elasticity. *Biomaterials* 26, 2005.
4. Takahashi M, Nakajima M, Hosaka K, Ikeda M, Foxton RM, Tagami J. Long-term evaluation of water sorption and ultimate tensile strength of HEMA-containing/free one-step self-etch adhesives. *Journal of Dentistry* 39, 2011.
5. Fukuoka A, Koshiro K, Inoue S, Yoshida Y, Tanaka T, Ikeda T, Suzuki K, Sano H, Meerbeek BV. Hydrolytic stability of one-step self-etching adhesives bonded to dentin. *J Adhes Dent* 13, 2011.
6. Fabre HS, Fabre S, Cefaly DF, de Oliveira Carrilho MR, Garcia FC, Wang L. Water sorption and solubility of dentin bonding agents light-cured with different light sources. *Journal of Dentistry* 35, 2007.
7. De Munck J, Van Landuyt K, Peumans M, Poitevin A, Lambrechts P, Braem M, Van Meerbeek B. A critical review of the durability of adhesion to tooth tissue: methods and results. *J Dent Res* 84, 2005.
8. Tay F R, Pashley D H, Yoshiama M. Two modes of nanoleakage expression in single-step adhesives. *J Dent Res* 81, 2002.
9. Itoh S, Nakajima M, Hosaka K, Okuma M, Takahashi M, Shinoda Y, Seki N, Ikeda M, Kishikawa R, Foxton RM, Tagami J. Dentin bond durability and water sorption/solubility of one-step self-etch adhesives. *Dent Mat* 29, 2010.
10. Malacarne J, Carvalho RM, de Goes MF, Svizero N, Pashley DH, Tay FR, Yiu CK, Carrilho MRO. Water sorption/solubility of dental adhesive resins. *Dent Mat* 22, 2006.
11. Kerby RE, Knobloch LA, Schricker S, Gregg B. Synthesis and evaluation of modified urethane dimetacrylate resins with reduced water sorption and solubility. *Dent Mat* 25, 2009.

- 12-Drummond J L. Degradation, fatigue and failure of resin dental composite materials. *J Dent Res* 87, 2008.
- 13- Breschi L, Mazzoni A, Ruggeri A, Cadenaro M, Di Lenarda R, De Stefano Dorigo E. Dental adhesion review: aging and stability of the bonded interface. *Dent Mat* 24, 2008.
- 14- Breschi L, Cadenaro M, Antonioli F, Sauro S, Biasotto M, Prati C, Tay FR, Di Lenarda R. Polymerization kinetics of dental adhesives cured with LED: correlation between extent of conversion and permeability. *Dent Mat* 23, 2007.
- 15-Salz U, Bock T. Testing adhesion of direct restoratives to dental hard tissue - a review. *J Adhes Dent* 12, 2010.
- 16- Cadenaro M, Breschi L, Antonioli F, Navarra CO, Mazzoni A, Tay FR, Di Lenarda R, Pashley DH. Degree of conversion of resin blends in relation to ethanol content and hydrophilicity. *Dent Mat* 24, 2008.
- 17- Malacarne-Zanon J, Pashley DH, Agee KA, Foulger S, Alves MC, Breschi L, Cadenaro M, Garcia FP, Carrilho MR. Effects of ethanol addition on the water sorption/solubility and percent conversion of comonomers in model dental adhesives. *Dent Mat* 25, 2009.
- 18- Oguri M, Yoshida Y, Yoshihara K, Miyauchi T, Nakamura Y, Shimoda S, Hanabusa M, Momoi Y, Van Meerbeek B. Effects of functional monomers and photo-initiators on the degree of conversion of a dental adhesive. *Acta Biomaterialia* 8, 2012.
- 19- Arrais CAG; Pontes FM; Santos LPS; Leite ER; Giannini M. Degree of Conversion of Adhesive Systems Light-Cured By LED and Halogen Light. *Braz Dent J* 18 2007.
- 20- Borges BC, Souza-Junior EJ, Brandt WC, Loguercio AD, Montes MA, Puppin-Rontani RM, Sinhorette MA. Effects of the Solvent Evaporation Technique on the Degree of Conversion of One-Bottle Adhesive Systems. *Oper Dent* 33, 2008.
- 21-Ferracane JL. Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks. *Dent Mater* (2006), doi: 10.1016/j.dental, 2005.
- 22-Van Landuyt KL, Snauwaert J, De Munk J, Peumans M, Yoshida Y, Poitevin A, et al. Systematic review of the chemical composition of contemporary dental adhesives. *Biomaterials*, 2007.

- 23-Jacobsen T, Söderholm KJ. Effect of primer solvent, primer agitation, and dentin dryness on shear bond strength to dentin. *Am J Dent* 1998.
- 24-Yiu CK, King NM, Carrilho MR, Sauro S, Rueggeberg FA, Prati C, et al. Effect of resin hydrophilicity and temperature on water sorption of dental adhesive resins. *Biomaterials* 2006.
- 25-Breschi L, Cadenaro M, Antonioli F, Sauro S, Biasotto M, Prati C, et al. Polymerization kinetics of dental adhesives cured with LED: correlation between extent of conversion and permeability. *Dent Mater* 2007.
- 26-Nakabayashi N, Pashley DH. Hybridization of dental hard tissues. Tokyo: Quintessence Publishing Co; 1998.
- 27-Dickens SH, Cho BH. Interpretation of bond failure through conversion and residual solvent measurements and Weibull analyses of flexural and microtensile bond strengths of bonding agents. *Dental Materials*, 2005.
- 28-Rueggeberg FA, Craig RG. Correlation of parameters used to estimate monomer conversion in a light-cured composite. *J Dent Res*, 1988.
- 29-Yap AU, Soh MS, Han TT, Siow KS. Influence of curing lights and modes on cross-link density of dental composites. *Oper Dent*, 2004.
- 30-Faria-e-Silva AL, Lima AF, Moraes RR, Piva E, Martins LR. Degree of Conversion of Etch-and-Rinse and Self-etch Adhesives Light-cured Using QTH or LED. *Oper Dent* 35, 2010.
- 31-Borges BC, Souza-Junior EJ, Brandt WC, Loguercio AD, Montes MA, Puppim-Rontani RM, Sinhorette MA. Degree of conversion of simplified contemporary adhesive systems as influenced by extended air-activated or passive solvent volatilization modes. *Oper Dent* 37, 2012.
- 32-Stansbury J W. Dimethacrylate network formation and polymer property evolution as determined by the selection of monomers and curing conditions. *Dent Mat* 28, 2012.
- 33-Park J, Eslick J, Ye Q, Misra A, Spencer P. The influence of chemical structure on the properties in methacrylate-based dentin adhesives. *Dent Mat* 27, 2011.
- 34-Bail M, Malacarne-Zanon J, Silva SM, Anauate-Netto A, Nascimento FD, Amore R, Lewgoy H, Pashley DH, Carrilho MR. Effect of air-drying on the solvent evaporation, degree of conversion and water sorption/solubility of dental adhesive models. *Mater Med* 23, 2012.

- 35-Rahim TN, Mohamad D, Md Akil H, Ab Rahman I. Water sorption characteristics of restorative dental composites immersed in acidic drinks. *Dent Mat* 28, 2012.
- 36-Marghalani H Y. Sorption and solubility characteristics of self-adhesive resin cements. *Dent Mat* 28, 2012.
- 37- Collares FM, Ogliari FA, Zanchi CH, Petzhold CL, Piva E, Samuel SM. Influence of 2-Hydroxyethyl Methacrylate Concentration on Polymer Network of Adhesive Resin. *J Adhes Dent* 13, 2011.
- 38- Borges BC, Souza-Junior EJ, Brandt WC, Loguercio AD, Montes MA, Puppim-Rontani RM, Sinhorette MA. Degree of Conversion of Simplified Contemporary Adhesive Systems as Influenced by Extended Air-Activated or Passive Solvent Volatilization Modes. *Oper Dent* 37, 2012.
- 39- Moreira FCL, Antoniosi Filho NR; Souza JB; Lopes LG. Sorption, Solubility and Residual Monomers of a Dental Adhesive Cured by Different Light-Curing Units. *Braz Dent J* 21, 2010.
- 40- Garcia FC, Almeida JC, Osorio R, Carvalho RM, Toledano M. Influence of drying time and temperature on bond strength of contemporary adhesives to dentine. *Journal of Dentistry*, 2009.
- 41-Carvalho RM et al. Sistemas adesivos: fundamentos para a compreensão de sua aplicação e desempenho em clínica. *Biodonto*, 2004.
- 42- Nakabayashi N, Kojima K, Mashuara E. The promotion of adhesion by the infiltration of monomers into tooth substrates. *J Biomed Mater Res*, 1982.
- 43-Hashimoto M, Ohno H, Sano H, Kaga M, Oguchi H. In vitro degradation of resin dentin bonds analysed by microtensile bond test, scanning and transmission electron microscopy. *Biomater*, 2003.
- 44-Burrow MF, Satoh M, Tagami J. Dentin bond durability after three years using a dentin bonding agent with and without priming. *Dent Mater*. 1996
- 45- Santerre JP, Shajii L, Leung BW. Relation of dental composite formulations to their degradation and the release of hydrolyzed polymeric-resin-derived products. *Crit Ver Oral Biol Med*. 2001
- 46- Tay FR, Pashley DH, Suh BI, Carvalho RM, Itthagarun A. Single-step adhesives are permeable membranes. *J Adhes Dent*. 2002
- 47- Pashley EL, Tao I, Derkson G, Pashley DH. Dentin permeability and bond strengths after various surface treatments. *Dent mater*. 1989

- 48- Eick JD, Robinson SJ, Cobb CM, Chappell RP, Spencer P. The dentinal surface: its influence on dentinal adhesion. Part I. Quintessence Int. 1992.
- 49-Fusayama T, Nakamura M, Kurosaki N, Iwaku M. Non-Pressure adhesion of a new adhesive restorative resin. J Dent Res. 1979.
- 50-Gopferich A. Mechanisms of polymer degradation and erosion. Biomater. 1999
- 51-Jacobsen T, Söderholm K-J. Some effects of water on dentin bonding. Dent Mater, 1995.
- 52-Kalachandra S, Turner DT. Water sorption of polymethacrylate networks: Bis-GMA/TEGDMA copolymers. J Biomed Mater Res. 1987.