



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE PIRACICABA



"Influência do tipo de solvente na resistência de união e nanoinfiltração de sistemas adesivos experimentais à dentina"

Heloísa Dalto Adabo

Piracicaba

2013

Heloísa Dalto Adabo

**"Influência do tipo de solvente na resistência de união e
nanoinfiltração de sistemas adesivos experimentais à
dentina"**

Monografia apresentada ao curso de
Odontologia da Faculdade de Odontologia de
Piracicaba – UNICAMP, para obtenção do
diploma de cirurgião dentista.

Orientador: Mário Alexandre Coelho Sinhoreti

Piracicaba

2013

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR
MARILENE GIRELLO – CRB8/6159 - BIBLIOTECA DA
FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE PIRACICABA DA UNICAMP

Adabo, Heloísa Dalto, 1989-
Ad11i Influência do tipo de solvente na resistência de
união e nanoinfiltração de sistemas adesivos
experimentais à dentina / Heloísa Dalto Adabo. --
Piracicaba, SP: [s.n.], 2013.

Orientador: Mário Alexandre Coelho Sinhoreti.
Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) –
Universidade Estadual de Campinas, Faculdade
de Odontologia de Piracicaba.

1. Adesão. 2. Materiais dentários. I. Sinhoreti,
Mário Alexandre Coelho, 1969- II. Universidade
Estadual de Campinas. Faculdade de Odontologia
de Piracicaba. III. Título.

AGRADECIMENTO

Ao professor Mário Alexandre Coelho Sinhoreti, Gabriel Flores Abuna, Victor Pinheiro Feitosa e César Alberto Pomacondor Hernández, pela paciência na orientação e incentivo que possibilitaram tornar tudo isso possível.

RESUMO

Objetivo: Avaliar a influência de diferentes solventes (etanol, acetona, THF e DMSO) na resistência de união e nanoinfiltração de adesivos dentais experimentais à dentina bovina. Além dos solventes convencionais (etanol e acetona), dois solventes alternativos foram testados devido à pressão de vapor intermediária do tetra-hidrofurano (THF) e pela baixa inibição de polimerização no dimetil-sulfóxido (DMSO).

Materiais e métodos: Dois adesivos experimentais (convencional e autocondicionante) foram preparados, onde posteriormente foram adicionados 10% em peso dos solventes (acetona, etanol, THF ou DMSO). Para a determinação da resistência de união após 24 horas, foram utilizados 50 incisivos bovinos recém-extraídos, sendo cinco dentes por grupo (n=5) e 10 grupos com os quatro solventes e um grupo controle sem solvente em cada blenda (convencional e autocondicionante). Os dentes foram restaurados e, após 24hs, cortados em palitos de 0,9 X 0,9mm² no seu longo eixo, os quais foram testados sob tensão de tração em máquina de ensaio universal até a fratura. Os resultados foram transformados em MPa e analisados estatisticamente com ANOVA um fator e teste de Tukey com nível de significância de 5%.

Resultados: O solvente THF mostrou melhor comportamento na resistência de união quando associado ao sistema autocondicionante 35,9 MPa (+/-13,02) e convencional 24,9 MPa (+/-10,71) devido à pressão de vapor que ele tem, obtendo uma melhor e mais rápida volatilização comparado com grupos de solventes comerciais (etanol autocondicionante 34,1 +/-9,15 e convencional 26,3 +/-11,54).

Conclusão: O solvente THF teve melhor comportamento na resistência de união, sugerindo que é um solvente promissório nos adesivos dentais.

Palavras-chave: DMSO, adesão, solventes.

ABSTRACT

Objective: to assess the influence of different solvents (ethanol, acetone and DMSO, THF) on micro tensile bond strength and nanoleakage of experimental dental adhesives. With conventional solvents (ethanol and acetone) and two alternative solvents were tested due to vapor pressure intermediate tetrahydrofuran (THF) and low inhibition of polymerization in dimethyl-sulfoxide (DMSO).

Materials and methods: Two experimental adhesives (rinse-and-etch and self-etch) were prepared, where the later was added 10% by weight of the solvents (acetone, ethanol, THF or DMSO). For the determination of bond strength after 12:0 am, freshly extracted bovine incisor 50 were used, five teeth per group ($n = 5$) and 10 groups with the four solvents and a control group without solvent in each blend (rinse-and-etch and self-etch). The teeth were restored and, after 24 hours, cutted into sticks of 0.9 mm^2 in its long axis, to test its microtensile bond strength. The results were transformed into MPa and statistically analyzed with one-factor ANOVA and Tukey test with a significance level of 5%.

Results: The solvent THF showed a better behavior in μTBS ($p < 0.05$) when it was applied on a self-etch system 35.9 MPa (± 13.02) and rinse-and-etch one 24.9 MPa (± 10.71) due to the vapor pressure it has, getting a better and faster volatilization than the comercial solventes (etanol self-etch 34.1 ± 9.15 and rinse-and-etch 26.3 ± 11.54).

Conclusion: The solvent THF had better results of bond strength, suggesting that is a good alternative for dental adhesives.

Key words: DMSO, bonding, solvent.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	8
2.	REVISÃO DE LITERATURA	9
3.	PROPOSIÇÃO	11
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	12
5.	RESULTADOS	16
6.	DISCUSSÃO	20
7.	CONCLUSÃO	22

1. INTRODUÇÃO

Um dos temas de maior evolução na Odontologia Restauradora refere-se aos sistemas adesivos aplicados à estrutura dental. Atualmente, estes sistemas permitem a confecção de grande variedade de procedimentos clínicos restauradores com elevado índice de sucesso e resultados previsíveis. (Van Meerbeek B et al 2010). Os adesivos são combinações de monômeros resinosos hidrofóbicos e hidrofílicos, de diferentes pesos moleculares, e solventes. (Pashley D et al 2010, Van Meerbeek B et al 2010)

Idealmente, os adesivos deveriam ser formulações à base de monômeros hidrofóbicos e de alto peso molecular, sem aditivos, como solventes e água; entretanto, devido à necessidade de que o adesivo penetre pelas microporosidades da dentina, substrato inerentemente úmido, diluentes resinosos hidrofílicos e solventes foram incorporados ao adesivo. De fato, altos valores de resistência de união à dentina, semelhantes aos alcançados em esmalte, só foram obtidos após o desenvolvimento de monômeros hidrófilos e de sua associação com solventes orgânicos. Os solventes usados na maioria de adesivos comerciais são a água, etanol e acetona. (Van Landuyt KL et al. 2005)

Recentemente, foram utilizados solventes alternativos como o tetrahidrofurano (THF), pois este tem uma pressão de vapor similar à acetona. (Fontes ST. et al. 2009) e DMSO, porque ele demonstrou que em combinação com monômero tem alta compatibilidade (Tjäderhane L et al. 2013).

Assim, seria interessante avaliar os efeitos dos solventes alternativos em comparação com os mais tradicionais (etanol e acetona), em relação à resistência de união em dentina.

2. REVISÃO DE LITERATURA

A Odontologia Restauradora baseia-se na adesão de materiais restauradores estéticos aos substratos dentários (1). Este procedimento foi possível graças ao desenvolvimento dos adesivos dentários, que são soluções compostas basicamente por monômeros metacrilatos de diferentes hidrofobias (1). Assim, os adesivos conseguem penetrar os substratos dentários previamente ou simultaneamente desmineralizados e, após serem polimerizados in situ, formam uma estrutura micrométrica conhecida como camada híbrida (2). Essa estrutura promove uma união eficaz do material restaurador aos tecidos dentais duros (esmalte e dentina) e diminui a necessidade de preparos mais invasivos que desgastem tecido sadio (3,4).

Devido ao alto conteúdo de água da dentina, os adesivos precisam de monômeros hidrófilos para favorecer a penetração dos monômeros hidrófobos. Esses últimos são os que fornecem maior resistência e menor susceptibilidade à degradação hidrolítica (5,6). No entanto, para prevenir a separação de fase na solução, e para melhorar a penetrabilidade do adesivo na dentina, também é necessária a presença de um ou mais solventes. Os solventes são componentes essenciais na composição de blendas adesivas odontológicas (7). A introdução de um solvente com vantajosas propriedades voláteis pode melhorar a estabilidade do polímero adesivo na camada híbrida.

Há um consenso geral que solventes devem ser completamente evaporados da matriz de dentina infiltrada de resina, uma vez que o solvente residual pode comprometer as propriedades do polímero. Além disso, a pobre polimerização do sistema adesivo por evaporação de solvente incompleta pode facilitar a difusão de outros componentes dos adesivos para a polpa. (Fontes T. et al. 2012)

Recentemente, foram utilizados solventes alternativos como o tetrahidrofurano (THF) (8,9) e o dimetil-sulfóxido (DMSO) (10). É conhecido que a grande maioria dos solventes residual prejudica a polimerização dos metacrilatos (7) e, conseqüentemente, diversas propriedades são prejudicadas, inclusive a resistência de união.

Além do mais, tem sido amplamente relatado que, após polimerização, os monômeros metacrilatos não polimerizados são lixiviados para a cavidade oral e podem causar in vitro efeitos biológicos adversos. (Nocca G. et al. 2012).

Os efeitos dos solventes alternativos em comparação com os mais tradicionais (etanol e acetona), em relação à resistência de união imediata e ao longo do tempo, são desconhecidos.

3. PROPOSIÇÃO

O objetivo no presente trabalho foi avaliar a influência de diferentes solventes (etanol, acetona, THF e DMSO) na resistência de união à dentina e nanoinfiltração de adesivos dentais experimentais, após 24 horas.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

- **Blendas Experimentais**

Duas resinas base experimentais foram preparadas sem adição dos solventes em estudo. Uma blenda convencional foi preparada com bisfenol-A-etoxilado-dimetacrilato (BisEMA), uretano-dimetacrilato (UDMA), trietileno-glicol-dimetacrilato (TEGDMA) e hidroxietil-metacrilato (HEMA). A segunda resina base foi a blenda autocondicionante preparada com BisEMA, UDMA, TEGDMA, HEMA e 15% em peso de glicidil-dimetacrilato-fosfato (GDMA-P) e 10% em peso de água deionizada, necessária para a correta ionização do monômero ácido. Em ambas as blends, foi adicionado um sistema fotoiniciador ternário de doação de prótons composto por 0,5% de canforoquinona (CQ, agente fotosensível), 1% de etil-diamino-benzoato (EDAB, amina terciária) e 1% de difenil-iodônio-hexafluorofosfato (DPIHP, acelerador); e adicionalmente, um reagente fotoiniciador por clivagem molecular (fenil-propadiona -PPD) foi adicionado em 1%.

A essas duas resinas base preparadas foram adicionados 10% em peso dos solventes do estudo (acetona, etanol, THF ou DMSO). Cada resina base sem adição dos solventes foi testada também como controle para avaliação do efeito da adição dos solventes. A pressão de vapor de cada solvente utilizado está mostrada na Tabela 1.

Tabela 1. Pressão de vapor dos solventes em estudo.

Solventes	Pressão de Vapor (mmHg, 20°C)
Etanol	44,6
Acetona	184
Tetrahidrofurano (THF)	143
Dimetil Sulfóxido (DMSO)	0,42

*dados obtidos no site da Sigma Aldrich (www.sigmaaldrich.com).

- **Resistência de União**

Foram utilizados 50 dentes incisivos bovinos recém-extraídos. Esses dentes foram armazenados em solução de cloramina/água a 0,1% (em peso) a uma

temperatura de 4°C e utilizados em um período não superior a um mês após a extração. Em todos os dentes foi feito um corte paralelo ao longo eixo, no sentido mesio-distal. Os cortes foram realizados em máquina de corte (Isomet 1000, Buehler, Lake Bluff, IL) com disco diamantado em baixa velocidade e refrigeração com água. Foram obtidas superfícies planas em dentina média para a realização dos procedimentos adesivos. Cada superfície plana em dentina exposta foi lixada com água e lixa de carbeto de silício de granulação 600 por 30s para se obter uma *smear layer* padronizada previamente à adesão. Cada grupo experimental utilizou 5 dentes (n=5), sendo que os dentes de um grupo foram cortados em palitos e metade dos palitos foi testada em 24h e a outra metade após três meses de armazenagem em água destilada a 37°C.

Durante o procedimento restaurador, foram aplicados os adesivos sobre as superfícies de dentina. A aplicação dos adesivos autocondicionantes foi por 30s na superfície de dentina em duas camadas, com posterior jato de ar leve por 5s e fotoativação por 40s. As blendas convencionais foram aplicadas após o condicionamento ácido com ácido fosfórico a 37% por 15s, lavagem com água destilada e secagem deixando uma superfície úmida. Após isso, os adesivos experimentais de técnica úmida foram aplicados por 30s, secos com jato de ar leve por 5s e reaplicados (segunda camada) por mais 30s. Por fim, foram fotoativados por 40s e foram construídos blocos com o compósito restaurador Filtek Z350 XT em três incrementos de 2 mm até atingir uma altura de aproximadamente 6 mm.

As amostras restauradas foram cortadas em palitos de 0,9 x 0,9 mm² e os palitos armazenados por 24h em água destilada a 37°C. O teste de microtração foi realizado após os períodos de armazenagem.

Esses palitos foram levados a uma máquina de ensaio universal EZ-test (Shimadzu Co, Kyoto, Japan), fixados pelas extremidades com cianoacrilato e testados sob força de tração, a uma velocidade de 1mm/min., utilizando célula de carga de 500N, até ocorrer ruptura do espécime. Após a fratura, as amostras foram cuidadosamente removidas e sua área de seção transversal medidas com um paquímetro digital com precisão de 0,01 mm. A tensão necessária para causar a ruptura dos espécimes foi determinada pela razão entre a carga (kgf) no momento da fratura e a área da secção transversa do espécime em mm². Os palitos

provenientes de uma mesma amostra (dente restaurado) tiveram as resistências de união agrupadas e a média de resistência de união foi considerada como uma unidade estatística. Os valores foram submetidos a análise estatística com ANOVA três fatores (adesivo base, solvente e tempo de armazenagem) e Teste de Tukey ($p < 0,05$).

- **Análise do Modo de Fratura**

Após o teste de microtração, o tipo de fratura foi analisado em microscópio óptico com um aumento de 60x. As fraturas foram classificadas em: adesiva, quando a fratura ocorrer somente na interface adesiva (camada híbrida e camada de adesivo); coesiva em dentina, quando ocorrer falha totalmente coesiva em dentina; coesiva em compósito, quando ocorrer fratura totalmente coesiva no compósito restaurador; e, mista, quando ocorrer falha parcial na interface de união e parcial coesiva em compósito ou em dentina. Imagens representativas das fraturas exibindo o padrão mais frequente de cada grupo (e com resistência de união próxima a média do grupo) foram pareadas, montadas em *stubs* de alumínio, cobertas com ouro (Balzers model SCD 050 sputter coater, Balzers Union Aktiengesellschaft, Fürstentum Lichtenstein, FL-9496, Germany) e examinadas em microscópio eletrônico de varredura JSM-5600LV (JEOL, Tokyo, Japan).

- **Nanoinfiltração (a ser realizado)**

Para análise da nanoinfiltração, será selecionado um palito de cada amostra e período de tempo, previamente ao teste de resistência de união. Deste modo, serão analisados cinco palitos por grupo ($n=5$). A obtenção do nitrato de prata amoniacal a 50% em peso e procedimentos para a impregnação da prata nos palitos será realizada de acordo com um protocolo previamente descrito por Tay *et al.* (11). Os palitos serão cobertos com duas camadas de esmalte para unha, aplicado até um milímetro distante da interface de união. Os palitos serão colocados em solução de nitrato de prata amoniacal, livres de luz por 24 horas, retirados, lavados abundantemente em água destilada e imersos em solução reveladora por 8 horas, sob luz fluorescente para reduzir os íons de prata impregnados na interface. Após

isso, os palitos impregnados com prata serão incluídos em resina epóxica e polidos com lixas de carbetto de silício de granulação 600, 1200 e 2000 e também com pastas diamantadas com partículas de 6, 3, 1 e 0,25 μm . As amostras incluídas serão levadas a ultrassom por 20 minutos entre cada lixa ou pasta diamantada e também após a última pasta diamantada. Elas, então, serão desidratadas e cobertas com carbono para avaliação em Microscópio Eletrônico de Varredura (JSM-5600LV, JEOL, Tokyo, Japan) no modo de elétrons retro-espalhados com aumento padronizado de 1000x.

5. RESULTADOS

- Resistência de união

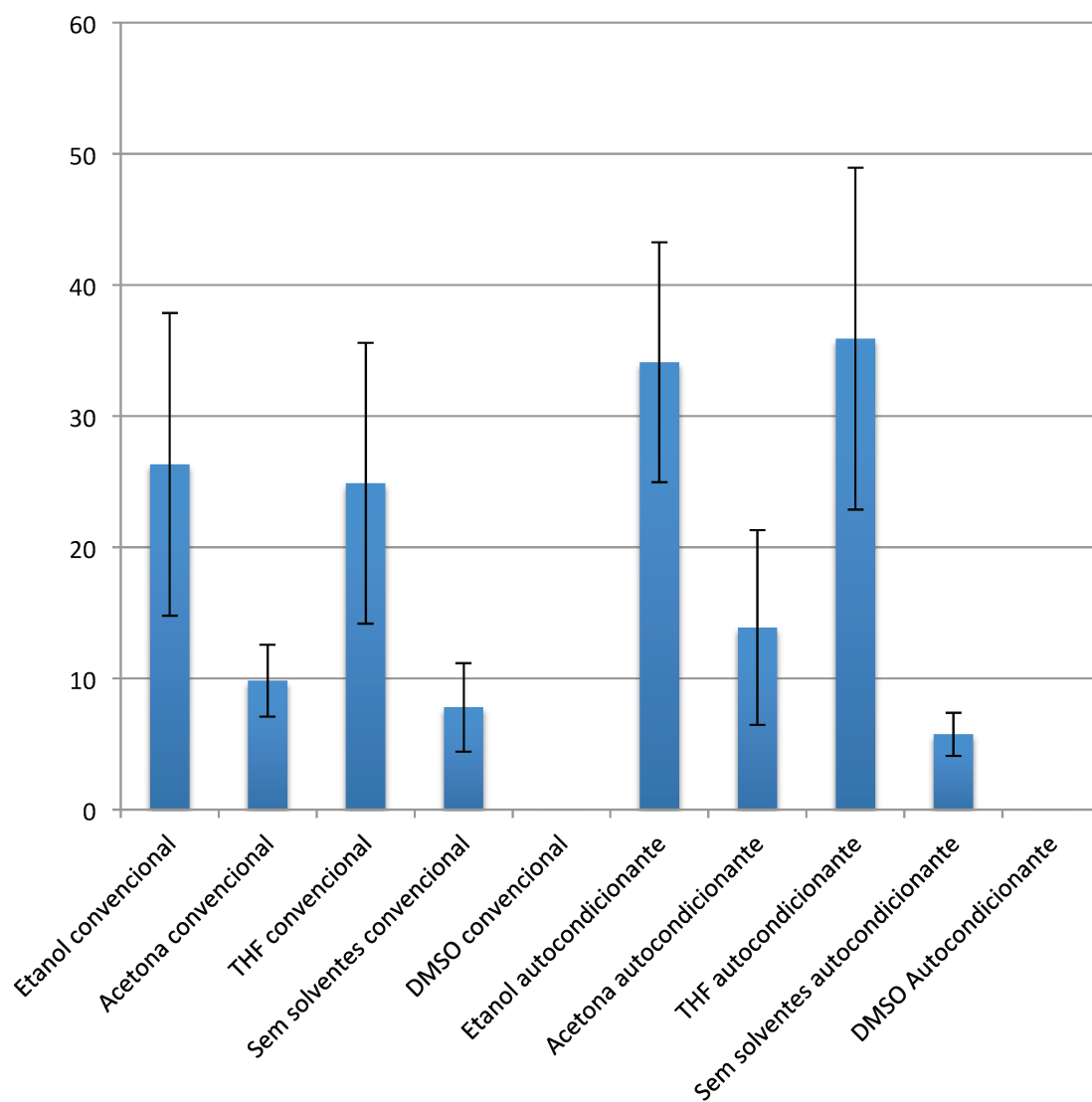


Figura 1. Resistência de união (MPa) dos adesivos convencionais e autocondicionante.

Tabela 2. Resistência de união dos adesivos convencionais em MPa

Solvente	Resistência de união em MPa (desvio padrão)
Etanol	26.3 (+/-11.54) a
Acetona	9.8 (+/-2.73) BC
THF	24.9 (+/-10.71) ab
Sem solvente	7.8 (+/-3.39) c

Letras diferentes significam resultado estatístico diferente ($p < 0.05$)

Tabela 3. Resistência de união dos adesivos autocondicionantes

Solvente	Resistência de união em MPa (desvio padrão)
Etanol	34.1 (+/-9.15) a
Acetona	13.9 (+/-7.42) b
THF	35.9 (+/-13.02) a
Sem solvente	5.7 (+/-1.6) b

Letras diferentes significam resultado estatístico diferente ($p < 0.05$)

Os resultados (MPa) deste estudo mostram que os grupos convencionais testados expressaram resultados maiores para os solventes etanol e THF 26,3 +/- 11,54 e 24,9 +/-10,71 respectivamente, sendo estatisticamente iguais. No caso dos outros dois solventes, só o solvente Acetona mostrou comportamento estatístico similar ao THF (9,8 +/-2,73), mas similar também com o grupo sem solventes 7,8 (+/- 3,39).

Para os grupos autocondicionantes os resultados (MPa) foram diferentes estatisticamente. Os grupos etanol e THF (34,1 +/-9,15 e 35,9 +/- 13,02) comparados com os grupos acetona e sem solvente (13,9 +/-7,42 e 5,7 +/-1,6) mostraram estatisticamente um comportamento similar.

- **Análise de padrão de fratura**

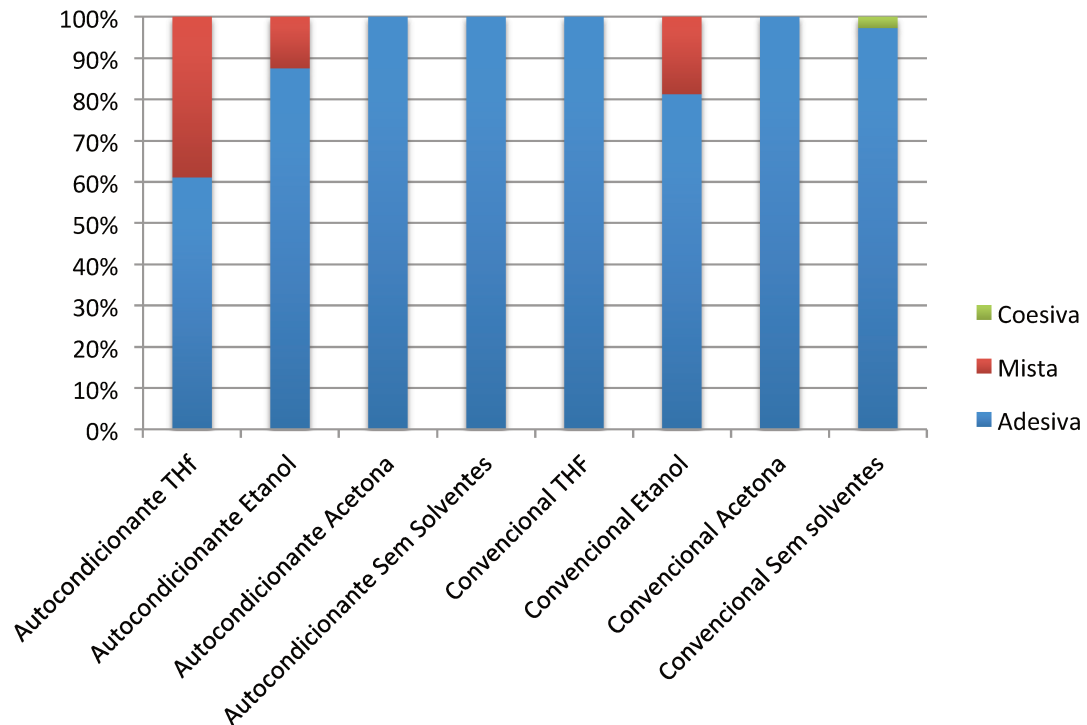


Figura 2. Avaliação do padrão de fratura % de falhas

A avaliação do padrão de fratura mostrou que as falhas adesivas foram as mais comuns dentro do presente estudo, com uma porcentagem média de 61%.

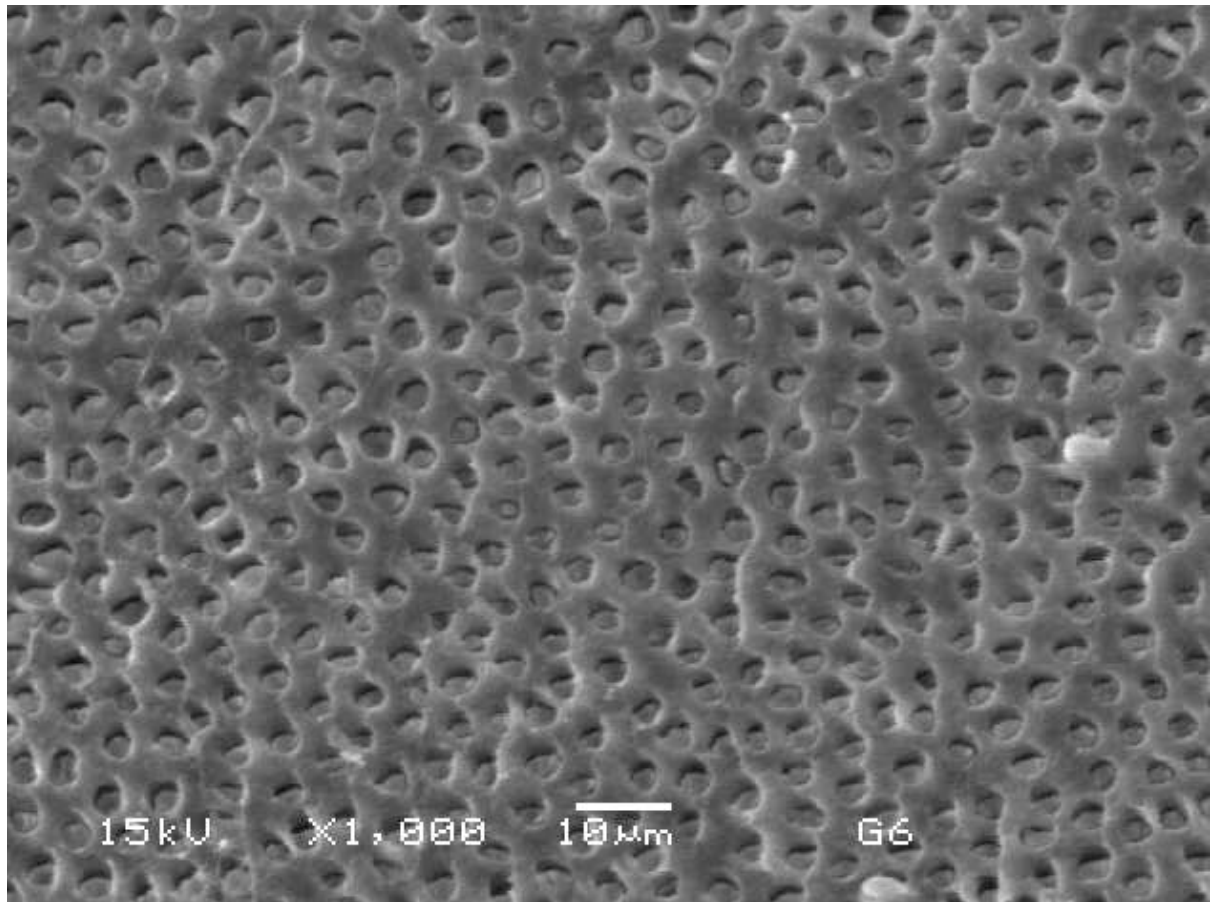


Figura 3. Microscopia eletrônica de varredura da área de fratura. A permanência das tags resinosas dentro da rede colágena mostram a penetração dos monômeros resinosos e sua polimerização.

- **Nanoinfiltração**

O projeto ainda está em andamento e esta parte do projeto ainda não foi concluída. Assim, a mesma também não entrou na discussão.

6. DISCUSSÃO

Os solventes nos adesivos dentais são componentes importantes que fornecem a miscibilidade dos componentes monoméricos, a difusão do adesivo na camada dentinária e rápida volatilização após a aplicação (Reis A et al. 2003). Neste estudo, os adesivos experimentais foram avaliados procurando um solvente com melhores propriedades mecânicas e químicas, assim como melhor interação com o substrato dentinário.

Os solventes polares apróticos, como a acetona, THF e DMSO apenas participam como meio e não tem papel na reação. Já os solventes polares próticos como a água e o etanol, tem alta polaridade e apresentam ligações O-H e N-H na sua molécula podendo participar como doadores de prótons nas reações, assim como podendo também propiciar a formação de ligações de hidrogênio. Outras características importantes dos solventes são o ponto de ebulição (PE) e a pressão de vapor (PV), as quais estão intimamente relacionadas com a capacidade de evaporação. Segundo esse quesito, os solventes usados no presente estudo podem ser ordenados de acordo com a capacidade de volatilização (de maior a menor) em: acetona (PE 56°C; PV 184 mmHg), THF (PE 65-67°C; PV 143 mmHg), etanol (PE 78°C; PV 44,6 mmHg), e DMSO (PE 189°C; PV 0,42 mmHg). É importante lembrar que a água (PE 100°C; PV 17,5 mmHg) tem maior capacidade de volatilização que o DMSO (Fontes ST et al. 2009).

O solvente experimental THF demonstrou os melhores resultados de μ TBS, pois é um solvente orgânico polar aprótico e heterocíclico, apresentando alta volatilização devido à alta pressão de vapor (173 mm Hg), à alta capacidade de evaporação da água residual na rede colágena e às propriedades que apresenta para expandir a rede colágena da dentina. Ainda funciona como um solvente reativo e quelante, contribuindo à adesão. (Fontes ST et al. 2012).

Por outro lado o solvente experimental DMSO apresentou resultados negativos neste estudo. Ele é um solvente aprótico polar ambifílico e tem a capacidade de agir tanto com monômeros hidrofílicos, como hidrofóbicos, devido ao alto domínio polar que tem a molécula e os dois grupos não polares (Nocca G. et al 2012). No entanto, possui pressão de vapor baixa (0,42 mmHg) que faz que ele seja muito difícil de

volatilizar. O interesse por este solvente se deve ao fato que ele não interfere nas propriedades nem do armazenamento (uso na biologia) e nem as propriedades mecânicas, mas os resultados obtidos neste estudo demonstraram que é preciso continuar pesquisando visto que uma porcentagem de 5% ainda é uma proporção excessiva e que é possível encontrar melhores resultados na interação desse solvente com o substrato “Dentina”. Este último é de particular importância porque ele pode reexpandir a rede colágena colapsada após uma secagem excessiva. (Tjäderhane L et al 2013). Este colapso é uma união interpeptídea do colágeno desmineralizado que com um tratamento adequado pode retornar a um estado ótimo para o infiltrado dos adesivos (Reis A et al. 2003).

Enquanto isso acontece com os adesivos de técnica úmida, nos sistemas autocondicionantes tiveram resistência de união diminuída devido à introdução do monômero autocondicionante, que para estabelecer um meio apropriado para a ionização do grupo funcional e fornecer a união com o dente, precisa de água como solvente. É precisamente a polaridade deste solvente (i.e. água) nestes grupos que ele apresenta um melhor desempenho. (Van Landuyt KL et al 2005 – Perdigão J et al 2007). Neste estudo a aplicação em múltiplas camadas dos adesivos autocondicionantes teve influência nos resultados comparados com os adesivos de técnica úmida. Como foi descrito por Perdigão J. *et al.* (2007), a aplicação em múltiplas camadas aumenta a resistência de união e melhora a infiltração da camada híbrida, reduzindo a separação de fases que acontece com os adesivos onde o solvente água é introduzido (Van Landuyt KL et al 2005).

A partir desses achados pode-se inferir que um adesivo aprótico ambifílico com alta pressão de vapor, como é o THF, poderá fornecer melhores resultados na resistência de união quando é aplicado como um adesivo autocondicionante, sugerindo que é um solvente promissório nos adesivos dentais.

7. CONCLUSÃO

A partir dos dados obtidos neste estudo pode-se concluir que o solvente THF teve melhor comportamento na resistência de união.

REFERÊNCIAS

- Fontes ST, Fernández MR, Ogliari FA, de Carvalho RV, de Moraes RR, Pinto MB, Piva E. Tetrahydrofuran as solvent in dental adhesives: cytotoxicity and dentin bond stability. Clin Oral Investig. 2012 Feb 29. [Epub ahead of print].
- Fontes ST, Ogliari FA, Lima GS, Bueno M, Schneider LF, Piva E. Tetrahydrofuran as alternative solvent in dental adhesive systems. Dent Mater. 2009; 25(12): 1503-8.
- Ito S, Hashimoto M, Wadgaonkar B, Svizero N, Carvalho RM, Yiu C, Rueggeberg FA, Foulger S, Saito T, Nishitani Y, Yoshiyama M, Tay FR, Pashley DH. Effects of resin hydrophilicity on water sorption and changes in modulus of elasticity. Biomaterials. 2005; 26(33): 6449-59.
- Nakabayashi N, Kojima K, Masuhara E. The promotion of adhesion by the infiltration of monomers into tooth substrates. J Biomed Mater Res. 1982; 16(3): 265-73.
- Nocca G, D'Antò V, Riveccio V, Schweikl H, Amato M, Rengo S, Lupi A, Spagnuolo G. Effects of ethanol and dimethyl sulfoxide on solubility and cytotoxicity of the resin monomer triethylene glycol dimethacrylate. J Biomed Mater Res B Appl Biomater. 2012; 100(6): 1500-6.
- Pashley DH, Tay FR, Breschi L, Tjäderhane L, Carvalho RM, Carrilho M, Tezvergil-Mutluay A. State of the art etch-and-rinse adhesives. Dent Mater. 2011; 27(1): 1-16.
- Perdigão J. New developments in dental adhesion. Dental clinics of North America. 2007; 51(2): 333-357.
- Reis A, Loguercio AD, Carvalho RM, Grande RHM. Durability of resin dentin interfaces: effects of surface moisture and adhesive solvent component. 2004; 20(7) 669-76.
- Rueggeberg FA. From vulcanite to vinyl, a history of resins in restorative dentistry. J Prosthet Dent. 2002; 87(4): 364-79.

Tay FR, Pashley DH, Yoshiyama M. Two modes of nanoleakage expression in single-step adhesives. *J Dent Res*. 2002; 81(7): 472-6.

Tjäderhane L, Mehtälä P, Scaffa P, Vidal VP, Breschi L, Hebling J, Tay FR, Nascimento FD, Pashley D, Carrilho M. The effect of dimethyl sulfoxide (DMSO) on dentin bonding and nanoleakage of etch and rinse adhesives. *Dental Materials* 2013; 19(10): 1055-62.

Van Landuyt KL, De Munck J, Snauwaert J, Coutinho E, Poitevin A, Yoshida Y, Inoue S, Peumans M, Suzuki K, Lambrechts P, Van Meerbeek B. Monomer-solvent phase separation in one-step self-etch adhesives. *Journal of Dental Research*. 2005; 84(2): 183-188.

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

Van Meerbeek B, Yoshihara K, Yoshida Y, Mine A, De Munck J, Van Landuyt KL. State of the art of self-etch adhesives. *Dent Mater*. 2011; 27(1): 17-28.

Yiu CK, King NM, Pashley DH, Suh BI, Carvalho RM, Carrilho MR, Tay FR. Effect of resin hydrophilicity and water storage on resin strength. *Biomaterials*. 2004; 25(26): 5789-96.