



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE PIRACICABA



**INFLUÊNCIA DO TIPO DE SOLVENTE NAS PROPRIEDADES FÍSICO-
QUÍMICAS DE SISTEMAS ADESIVOS EXPERIMENTAIS**

Isabela Cristina Granghelli Sisti

Piracicaba

2013

Isabela Cristina Granghelli Sisti

**INFLUÊNCIA DO TIPO DE SOLVENTE NAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS
DE SISTEMAS ADESIVOS EXPERIMENTAIS**

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

Orientador: Américo Bortolazzo Correr

Piracicaba
2013



ANEXO 2

CONCORDÂNCIA DO ORIENTADOR

Declaro que a aluna Isabela Cristina G. Sisti RA 102657 esteve sob minha orientação para a realização do Trabalho de Conclusão de Curso intitulado Influência do tipo de solvente nas propriedades físico-químicas de sistemas adesivo experimentais no ano de 2013.

Concordo com a submissão do trabalho apresentado à Comissão de Graduação pelo aluno, como requisito para aprovação na disciplina DS833 - Trabalho de Conclusão de Curso.

Piracicaba, 17 de setembro de 2013.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Américo Bortolazzo Corrêa".

Américo Bortolazzo Corrêa

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

Si84i

Sisti, Isabela Cristina Granghelli, 1992-
Influência do tipo de solvente nas propriedades
físico-químicas de sistemas adesivos experimentais /
Isabela Cristina Granghelli Sisti. -- Piracicaba, SP:
[s.n.], 2013.

Orientador: Américo Bortolazzo Correr.

Coorientador: Victor Pinheiro Feitosa.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) –
Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de
Odontologia de Piracicaba.

1. Adesivos dentários. 2. Propriedades físicas e
químicas. I. Correr, Américo Bortolazzo , 1981- II.
Feitosa, Victor Pinheiro, 1987- III. Universidade
Estadual de Campinas. Faculdade de Odontologia de
Piracicaba. IV. Título.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho às pessoas mais importantes da minha vida: minha filha Luiza, a quem gostaria de dizer que me lembro em todas as horas e quando o desespero surge, seu sorriso é o que me permite prosseguir, meus pais, Ana Cristina e Paulo, e a meus irmãos Ana Carolina e Paulo Vitor que confiaram no meu potencial para esta conquista.

Obrigada, por estarem sempre presentes em todos os momentos, me dando carinho, apoio, incentivo, determinação, e fé.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de agradecer a minha filha Luiza que foi o principal motivo de minha dedicação e luta para me formar.

Agradeço a minha mãe Ana Cristina e meu pai Paulo, que sempre acreditaram em mim, nunca me deixaram desamparada e sempre se mantiveram firmes e presentes durante minha vida toda, mas principalmente nesses quatro anos.

Agradeço aos funcionários e professores que foram presentes e tiveram prazer em ensinar e me ajudaram durante o curso.

Agradeço ao Prof. Dr. Americo Bortolazzo Correr, Cesar, Gabriel e Victor, que com muita sabedoria me conduziram até as últimas linhas. Obrigada pela dedicação, competência, ensinamentos e amizade, durante toda a realização desta pesquisa. Seus ensinamentos estarão presentes por toda a minha vida.

Por último gostaria de agradecer as pessoas que me apoiaram imensamente nesses quatro anos, principalmente quando me via sem chão, vocês sempre me motivaram a prosseguir Renan, Jaqueline, Alvaro, Ana Clara, Isadora, João Caetano, Carlos e todos meus outros primos, Patrícia, Renata, Maju, Heloisa, Laura, Ana Carolina, Natalia, Ana Paula, Juliana, Japa, Paulo Victor, Lucas, Henrique, Isabella, Isadora, Jade, Jessica, entre outros.

"Se, a princípio, a ideia não é absurda,
então não há esperança para ela".

Albert Einstein

RESUMO

O objetivo do estudo foi avaliar a influência de diferentes solventes (etanol, acetona, tetrahidrofurano [THF] e dimetilsulfóxido [DMSO]) nas propriedades físico-químicas de adesivos dentários experimentais. Duas resinas base experimentais (convencional - E&R e autocondicionante - SE) foram preparadas e posteriormente foram adicionados 10% em peso dos solventes. Para a determinação do módulo de elasticidade (ME) e resistência à flexão (FS) foram confeccionados espécimes (n=10) em forma de barra (1mm x 1mm x 7mm) e submetidos a teste de flexão de três pontos. A obtenção dos valores de sorção de água (WS) e solubilidade (SO) foi determinada confeccionando discos com cada um dos adesivos (n=10). O grau de conversão foi avaliado por meio de um espectrofotômetro com infravermelho transformado de Fourier (FTIR). Os resultados foram analisados estatisticamente com ANOVA um fator e teste de Tukey ($\alpha=0,05$), para cada tipo de adesivo (convencional e autocondicionante). Os solventes THF (ME: 0,88 GPa; FS: 81,3 MPa) e DMSO (ME: 0,89 GPa; FS: 54,7 MPa) apresentaram as melhores propriedades mecânicas em E&R e SE respectivamente. O DMSO obteve os maiores valores de WS (E&R: 66,9 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$; SE: 194,7 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$) e SO (E&R: 93,8 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$; SE: 107,4 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$) em ambas as resinas experimentais. Nos adesivos E&R o solvente acetona apresentou maior grau de conversão que DMSO; para os adesivos SE não houve diferença entre os solventes. Pode-se concluir que a incorporação de solventes alternativos como THF e DMSO na formulação de adesivos dentais convencionais e autocondicionantes, respectivamente, pode melhorar suas propriedades mecânicas, apesar do aumento da sorção e solubilidade e diminuição do grau de conversão pelo DMSO.

Palavras-chave: Adesivos dentinários, propriedades químicas, propriedades físicas.

ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate the influence of different solvents (ethanol, acetone, tetrahydrofuran [THF] and dimethyl sulfoxide [DMSO]) on physicochemical properties of experimental dental adhesives. Two model resin blends (etch-and-rinse [E&R], and self-etch [SE]) were prepared and afterwards 10wt% of each solvent was added. In order to determine the modulus of elasticity (ME) and flexural strength (FS), bar-shaped specimens (n=10) with 1mm x 1mm x 7mm were made and subjected to three-point bending test. The water sorption (WS) and solubility (SO) were determined by preparing disc-shaped specimens for each experimental adhesive (n=10). Degree of conversion was evaluated by Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR). The results were analyzed with one-way ANOVA and Tukey's test ($\alpha=0.05$). THF (ME: 0.88 GPa; FS: 81.3 MPa) and DMSO (ME: 0.89 GPa; FS: 54.7 MPa) presented the highest mechanical properties in E&R and SE respectively. DMSO obtained the highest WS (E&R: 66.9 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$; SE: 194.7 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$) and SO (E&R: 93.8 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$; SE: 107.4 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$) in both experimental resins. Acetone showed higher degree of conversion than DMSO for E&R adhesives; the solvents did not influence significantly the degree of conversion of the SE adhesives. It can be concluded that incorporation of alternative solvents as DMSO and THF into dental adhesives may improve their mechanical properties, despite reducing the degree of conversion of etch and rinse adhesives.

Key words: Dental adhesives, chemical properties, physical properties.

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

INTRODUÇÃO 1

REVISÃO DE LITERATURA 3

PROPOSIÇÃO 7

MATERIAIS E MÉTODOS 8

RESULTADOS 15

DISCUSSÃO 19

CONCLUSÃO 23

REFERÊNCIAS 24

1. INTRODUÇÃO

A Odontologia Restauradora atual é baseada na adesão de materiais restauradores estéticos aos substratos dentários (Rueggeberg, 2002). Este procedimento foi possível graças ao desenvolvimento dos adesivos dentários, que são soluções compostas basicamente por monômeros metacrilatos de diferentes hidrofobias (Rueggeberg, 2002). 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 (Nakabayashi *et al.*, 1982). 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 (Pashley *et al.*, 2011; Van Meerbeek *et al.*, 2011).

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 (Ito *et al.*, 2005; Yiu *et al.*, 2004). 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 dos sistemas adesivos odontológicos (Van Landuyt *et al.*, 2007). Os solventes usados na maioria de adesivos comerciais são a água, etanol e acetona. Recentemente, foram utilizados solventes alternativos como o tetrahidrofurano (THF) (Fontes *et al.*, 2009), (Fontes *et al.*, in press) e o dimetil-sulfóxido (DMSO) com o objetivo de melhorar as propriedades dos sistemas adesivos (Nocca *et al.*, 2012).

É conhecido que a grande maioria dos solventes prejudicam a polimerização dos metacrilatos (Van Landuyt *et al.*, 2007) e, devido ao menor grau de conversão obtido na presença dos solventes, diversas propriedades são prejudicadas e até mesmo a resistência de união é reduzida. Portanto, seria importante a avaliação dos efeitos dos solventes alternativos em comparação com os mais tradicionais (etanol e acetona) no grau de conversão e propriedades mecânicas e físico-químicas dos sistemas adesivos.

A adição de solventes é indispensável para a estabilidade química e aplicação clínica dos sistemas adesivos. Entretanto, os solventes convencionais (acetona,

água e etanol) podem afetar negativamente as propriedades de resistência e de união dos sistemas adesivos. Recentemente, foram introduzidos solventes alternativos nos sistemas adesivos, mas os efeitos destes solventes sobre o grau de conversão e propriedades físico-químicas ainda não foram determinados, sendo importante estas avaliações.

2. REVISÃO DE LITERATURA

A Odontologia Restauradora atual é baseada na adesão de materiais restauradores estéticos aos substratos dentários (Rueggeberg, 2002).

Buonocore testou o condicionamento ácido da superfície de esmalte com ácido fosfórico (Buonocore, 1955). A aumentada adesão que foi obtida nas superfícies de esmalte tratadas com ácido ocorreu em função do aumento na área de superfície devido à ação do condicionamento; da exposição da estrutura orgânica do esmalte que serve como uma rede, sobre a qual a resina poderia se aderir; da formação de uma nova superfície devido a precipitação de novas substâncias, como o oxalato de cálcio, para que o acrílico pudesse aderir; da remoção da superfície de esmalte antiga, inerte e completamente reagida, expondo uma superfície reativa mais favorável à adesão; e da presença na superfície de esmalte de uma camada de grupos de fosfato altamente polares, derivados do ácido utilizado (Buonocore, 1955).

Este procedimento foi possível graças ao condicionamento ácido da superfície de esmalte com ácido fosfórico (Buonocore, 1955). A aplicação do ácido no esmalte e dentina promove aumento na área de superfície devido à ação do condicionamento; sobre a qual a resina poderia se aderir.

Devido o sucesso obtido na adesão no esmalte, o condicionamento ácido também foi preconizado para a dentina (Buonocore *et al.*, 1956). Entretanto, pelo baixo molhamento das resinas disponíveis na época, baixos valores de resistência de união foram obtidos (Buonocore *et al.*, 1956). Com o desenvolvimento de novos monômeros, foi conseguido que soluções compostas basicamente por monômeros metacrilatos de diferentes hidrofobias penetrassem na dentina desmineralizada e polimerizassem em volta das fibras colágenas, formando a camada híbrida (Nakabayashi & Masuhara, 1982). Essa estrutura promove união eficaz do material restaurador aos tecidos dentais duros (esmalte e dentina) e diminui a necessidade de preparos mais invasivos que desgastem tecido sadio (Pashley *et al.*, 2011; Van Meerbeek *et al.*, 2011).

Atualmente, os sistemas adesivos podem ser classificados de acordo com o número de passos de aplicação (um, dois e três passos) ou com a estratégia de adesão ao substrato (adesivos convencionais com condicionamento ácido prévio e autocondicionantes (Van Meerbeek *et al.* 2003).

Os sistemas adesivos convencionais podem apresentar duas ou três etapas de aplicação clínica. Na versão de três etapas, a primeira é o condicionamento ácido, a segunda é a aplicação de um primer e a terceira etapa é a aplicação de um adesivo mais hidrófobo. Na versão de duas etapas, o primer e o adesivo hidrófobo são aplicados juntos, mas ainda é necessária uma etapa adicional de condicionamento ácido prévio (Meerbeek *et al.*, 2001).

O condicionamento com ácido fosfórico 32-37% desmineraliza o esmalte e a dentina. O *primer* é constituído por concentrações balanceadas de monômeros hidrófilos e solventes (Van Meerbeek *et al.*, 2001). Na dentina, ele remove a água residual durante sua volatilização, reveste as fibras colágenas para a posterior infiltração dos monômeros hidrófobos e aumenta a energia de superfície da dentina (Van Meerbeek *et al.*, 2001).

Os adesivos autocondicionantes baseiam-se em monômeros ácidos funcionais polimerizáveis, que simultaneamente infiltram o substrato, condicionam e preparam a dentina e esmalte, sendo simples de usar (Malacarne-Zanon *et al.*, 2010). O radical fosfato ligado ao monômero hidrófilo é responsável pelo condicionamento do esmalte e dentina (Watanabe *et al.*, 1994). Estes monômeros também melhoram o molhamento e a penetração de monômero no esmalte e dentina e formam uma forte e durável camada adesiva com os outros monômeros do adesivo e da resina restauradora (Watanabe *et al.*, 1994).

Os sistemas adesivos apresentam bom desempenho inicial (Takahashi *et al.*, 2012). No entanto, devido à complexidade da cavidade oral, ocorre a degradação da união dente-compósito resinosa, reduzindo a longevidade das restaurações (Van Meerbeek *et al.*, 2003). A sorção de água, eluição de monômeros não reagidos, plasticização de cadeias poliméricas e hidrólise são alguns dos fenômenos de envelhecimento que podem afetar severamente a integridade mecânica e morfológica dos componentes resinosos das camadas híbrida e de adesivo (Breschi *et al.*, 2009).

A difusão deficiente de monômeros resinosos através da dentina condicionada e subsequente eluição de hidrogéis poliméricos instáveis hidroliticamente deixam as fibras colágenas desprotegidas e vulneráveis à degradação (Pashley *et al.*, 2011). 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 (Ito *et al.*, 2005; Yiu *et al.*, 2004).

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 (Van Landuyt *et al.*, 2007). Os solventes são componentes essenciais na composição dos sistemas adesivos odontológicos (Van Landuyt *et al.*, 2007). Os solventes usados na maioria de adesivos comerciais são a água, etanol e acetona. Recentemente, foram utilizados solventes alternativos como o tetrahidrofurano (THF) (Fontes *et al.*, 2009; Fontes *et al.*, in press) e o dimetil-sulfóxido (DMSO) com o objetivo de melhorar as propriedades dos sistemas adesivos (Nocca *et al.*, 2012).

É conhecido que a grande maioria dos solventes prejudicam a polimerização dos metacrilatos (Van Landuyt *et al.*, 2007) e, devido ao menor grau de conversão obtido na presença dos solventes, diversas propriedades são prejudicadas e até mesmo a resistência de união é reduzida. Portanto, seria importante a avaliação dos efeitos dos solventes alternativos em comparação com os mais tradicionais (etanol e acetona) no grau de conversão e propriedades mecânicas e físico-químicas dos sistemas adesivos.

A adição de solventes é indispensável para a estabilidade química e aplicação clínica dos sistemas adesivos. Entretanto, os solventes convencionais (acetona, água e etanol) podem afetar negativamente as propriedades de resistência e de união dos sistemas adesivos. Recentemente, foram introduzidos solventes alternativos nos sistemas adesivos, mas os efeitos destes solventes sobre o grau de conversão e propriedades físico-químicas ainda não foram determinados, sendo importante estas avaliações.

Materiais com grandes concentrações de solvente e monômeros hidrófilos (Hiraishi *et al.*, 2005), dificultam a polimerização e reduzem o grau de conversão abaixo do desejável (Ito *et al.*, 2005; Nocca *et al.*, 2012). Alguns fotoiniciadores, como a canforoquinona, possuem dificuldades em iniciar a polimerização de monômeros solúveis em água, como o HEMA (Guo *et al.*, 2009). Estas características indesejáveis dos adesivos de frasco único são responsáveis pela degradação e conseqüente queda na resistência de união da interface dentina-resina (Inoue *et al.*, 2012).

PROPOSIÇÃO

O objetivo do presente trabalho foi avaliar a influência de diferentes solventes (etanol, acetona, THF e DMSO) nas propriedades físico-químicas de sistemas adesivos odontológicos experimentais.

MATERIAL E MÉTODOS

Formulação das Blendas Experimentais

Duas resinas-base experimentais foram preparadas sem adição de solventes. Uma blenda convencional foi preparada com bisfenol-A-etoxilado-dimetacrilato (BisEMA, 50% em peso), uretano-dimetacrilato (UDMA, 10 %p), trietileno-glicol-dimetacrilato (TEGDMA 20 %p) e hidróxi-etil-metacrilato (HEMA 15%p). A segunda resina-base é a blenda autocondicionante preparada com BisEMA (25 %p), UDMA (25 %p), TEGDMA (20 %p), HEMA (15 %p) e 15 %p de glicidil-dimetacrilato-fosfato (GDMA-P). Nesta blenda foi adicionada 10 %p de água deionizada, necessária para a correta ionização do monômero ácido. Em ambas as blendas, foi adicionado o sistema fotoiniciador composto por 1,0 % de canforoquinona (CQ), 1,5 %p de etil-diamino-benzoato (EDAB, amina terciária) e 1,5 %p de difenil-iodônio-hexafluorofosfato (DPIHP, acelerador); adicionalmente, um reagente fotoiniciador por clivagem molecular foi adicionado em 1 %p de fenil-propadiona (PPD).

À essas duas resinas-base foram adicionados 10% em peso dos solventes 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 (Quadro 1).

Quadro 1. Composição dos sistemas adesivos experimentais.

Blenda convencional: E&R
Blenda autocondicionante: SE

COMPONENTES	E&R	SE
Bis-EMA (Bisfenol-A-etoxilado-dimetacrilato)	50%	40%
TEGDMA (Trietileno-glicol-dimetacrilato)	20%	10%
UDMA (Uretano-dimetacrilato)	10%	10%
HEMA (Hidroxi-etil-metacrilato)	15%	10%
GDMA-P (Glicidil-dimetacrilato-fosfato)	-	15%
CQ (Canforoquinona)	1%	1%
EDAB (Etil-diamino-benzoato)	1,5%	1,5%
DPIHP (Difenil-iodônio-hexafluorofosfato)	1,5%	1,5%
PPD (Fenil-propanodiona)	1%	1%
Água	-	10%
*Os solventes DMSO (P.V.: 0,42 mmHg), etanol (P.V.: 44,6 mmHg), THF (P.V.: 143 mmHg), e acetona (P.V.: 184 mmHg) foram adicionados posteriormente sendo 10% da blenda final. **Todas as porcentagens são por peso.		

A pressão de vapor de cada solvente pode ser vista no Quadro 2.

Quadro 2. 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 a flexão e Módulo de Elasticidade

Foram confeccionados espécimes em forma de barra (1 mm largura x 1 mm espessura x 7 mm comprimento) através da inserção dos materiais em moldes de polidimetilsiloxano pré-fabricados, seguindo o protocolo da ISO 4049, exceto pela dimensão dos espécimes (Figura 1). Sobre os adesivos experimentais foi posicionada uma lamínula de vidro para remoção dos excessos de material e planificação da superfície.



Figura 1. Barra de adesivo utilizada no ensaio de resistência a flexão.

A fotoativação dos compósitos foi realizada por 40 segundos com o aparelho fotoativador a base de LED Bluephase 2 (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein), com a ponta ativa do aparelho encostada na lamínula de vidro. Os espécimes foram cuidadosamente removidos do molde e avaliados em lupa estereoscópica, sendo descartados os que apresentarem defeitos de superfície. Os espécimes de cada grupo (n=10) foram armazenados por 24 horas em umidade relativa em estufa a 37°C.

Após a armazenagem, foi avaliada a resistência a flexão e o módulo de elasticidade através de teste de flexão de três pontos, com velocidade de 0,5 mm/minuto, em máquina universal de ensaio Instron (Modelo 4411, Corona, CA, USA). O teste de flexão foi monitorado pelo software Bluehill 2 (Instron Corporation, Canton, USA) presente em um computador acoplado à máquina de ensaio, que gerou gráficos tensão x deformação, o que permite a obtenção do módulo de elasticidade (Figura 2). Para cada categoria de adesivo (convencional e autocondicionante), os dados foram submetidos à análise de variância um fator e teste de Tukey com nível de significância de 5%.

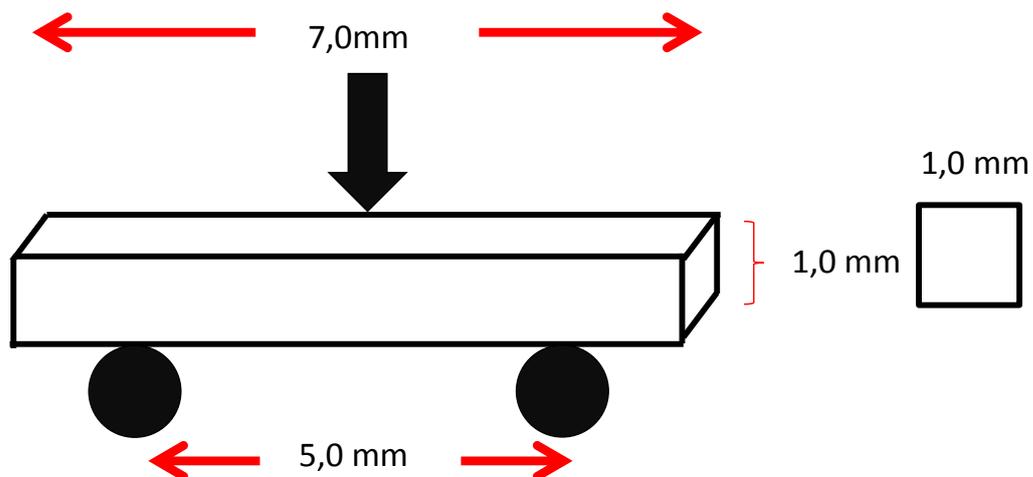


Figura 2. Esquema do ensaio de resistência a flexão por 3 pontos.

Teste de sorção de água e solubilidade

A sorção de água e solubilidade foi determinada usando modificações da especificação ISO 4049:2009 quanto as dimensões dos espécimes. Foram confeccionados discos com cada um dos oito grupos de adesivos experimentais (n=10).

Os adesivos foram diretamente dispensados em moldes de polidimetilsiloxano de 6,0 mm de diâmetro interno e 1,0 mm de profundidade. Não foi aplicado jato de ar. Em seguida o material foi coberto com uma tira de poliéster e pressionado manualmente com uma lamínula de vidro de 1,0 mm de espessura.

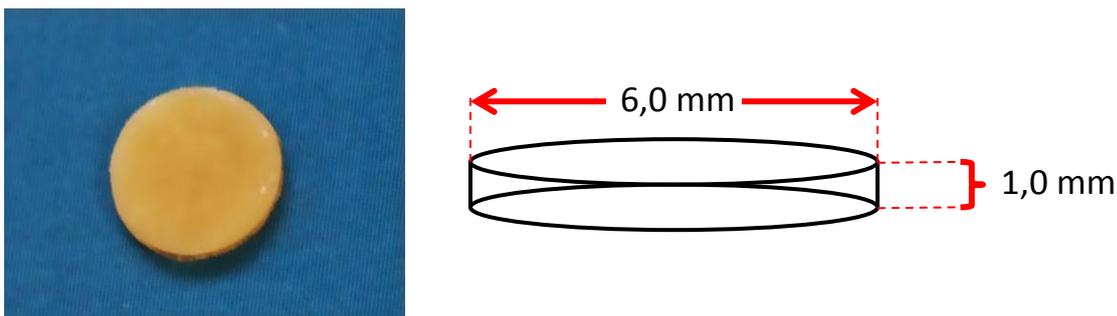


Figura 3. Disco de adesivo utilizado no ensaio de sorção e solubilidade.

Os adesivos foram fotoativados durante 40 segundos com o aparelho LED Bluephase 2. A ponta ativa do aparelho fotoativador foi colocada em contato com a lamínula de vidro. Após a fotoativação, os espécimes foram removidos cuidadosamente dos moldes de silicone, a borda regularizada levemente com lixa de carvão de silício de granulação 1200 a seco e armazenados em dessecador contendo sílica gel a 37°C. Os discos foram pesados após intervalo de 24 horas em balança analítica Discovery DV214CD (Ohaus) com precisão de 0,01 mg até a obtenção de uma massa constante (m_1) (a perda de massa de cada disco não deverá ser maior que 0,1 mg em 24 horas, após 3 pesagens consecutivas). O diâmetro e a espessura dos discos foram medidos com paquímetro digital para calcular o volume dos espécimes.

Em seguida, os discos foram inseridos individualmente em Eppendorf contendo 1,0 ml de água destilada a 37°C para a avaliação da sorção de água e solubilidade. Após 7 dias de armazenamento em água, os discos foram removidos dos Eppendorf, lavados em recipiente de vidro com água destilada durante 10 segundos e secos com papel absorvente por 5 segundos. Os espécimes foram agitados no ar com ajuda de uma pinça durante 15 segundos e pesados após 1 minuto da remoção do Eppendorf. Esta massa foi registrada como m_2 . Em seguida os espécimes foram colocados novamente em dessecador como descrito previamente e pesados diariamente até que uma massa seca constante fosse obtida (m_3). A sorção de água (WS) e solubilidade (SO) foram calculadas usando a fórmula seguinte:

$$WS = (m_2 - m_3)/V$$

$$SO = (m_1 - m_3)/V$$

Onde:

m_1 : massa do espécime antes da imersão em água (em μg)

m_2 : massa do espécime imediatamente após a imersão em água (em μg)

m_3 : massa do espécime após secagem (em μg)

V: volume de cada espécime (em mm^3)

Para cada categoria de adesivo (convencional e autocondicionante), os dados foram submetidos à análise de variância um fator e teste de Tukey com nível de significância de 5%.

Grau de Conversão

O grau de conversão foi avaliado em dez grupos ($n=5$), separados de acordo com a resina-base (convencional e autocondicionante) e solvente (sem solvente, acetona, etanol, THF e DMSO).

O grau de conversão foi avaliado por meio de um espectrofotômetro com infravermelho transformado de Fourier (FTIR, Shimadzu Prestige21 Spectrometer, Shimadzu, Japão), equipado com dispositivo de reflectância total atenuada (ATR), com espelhos de angulação de 45° (PIKE Technologies, WI, USA). Um suporte foi acoplado para a fixação da unidade foto-ativadora ao espectrofotômetro, permitindo a padronização da distância em 3 mm entre a extremidade da ponteira de fibra ótica e a amostra. Cada amostra foi dispensada diretamente no cristal de ATR em pequenas gotas ($\sim 3\mu\text{l}$) e fotoativadas por 40s sem evaporação de solvente.

O grau de conversão foi calculado considerando a intensidade da vibração do tipo estiramento da dupla ligação carbono-carbono na frequência de 1635 cm^{-1} . O estiramento simétrico do anel aromático em 1608 cm^{-1} das amostras polimerizadas e não polimerizadas foi utilizado como padrão interno.

Como referência, os dados do adesivo não polimerizado foram utilizados e o grau de conversão determinado através da dupla ligação alifática dos grupos vinílicos metacrilato em 1635 cm^{-1} e o pico de absorção aromático em 1608 cm^{-1} foi utilizado como referência interna. Para cada categoria de sistema adesivo

(convencional e autocondicionante) foi realizada análise de variância um fator e teste de Tukey para com nível de significância de 5%.

RESULTADOS

Blenda convencional

Os resultados do módulo de elasticidade (ME) e resistência a flexão (RF) por 3 pontos mostraram que o grupo controle apresentou RF e ME significativamente maior que os adesivos contendo solvente (Tabela 1). O ME dos adesivos contendo THF e DMSO foram similares, mas significativamente superior aos adesivos contendo etanol e acetona; entretanto, a RF dos adesivos contendo DMSO, acetona e etanol foram similares, mas significativamente menor que os adesivos contendo THF.

Os adesivos contendo DMSO apresentaram os maiores valores de sorção de água e solubilidade ($p < 0,05$). Os menores valores de sorção de água foram apresentados pelos adesivos controle e com o solvente acetona, sendo que os adesivos que continham THF e etanol apresentam resultados intermediários. Quanto à solubilidade, o menor valor foi apresentado pelo grupo controle, sendo os adesivos contendo etanol, acetona e THF estatisticamente semelhantes.

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas da blenda convencional.

Blenda Convencional	Módulo de elasticidade (GPa)	Resistência à flexão (MPa)	Sorção de água ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$)	Solubilidade ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$)
Controle	1,50 (0,10) a	123,5 (12,6) a	37,1 (3,0) c	1,5 (1,6) c
+ etanol	0,44 (0,14) c	40,0 (8,6) c	51,5 (6,1) b	39,4 (3,7) b
+ acetona	0,41 (0,14) c	41,4 (4,5) c	41,3 (6,9) c	39,9 (9,6) b
+ THF	0,75 (0,13) b	70,5 (11,9) b	56,1 (6,2) b	40,0 (5,5) b
+ DMSO	0,67 (0,09) b	46,9 (7,1) c	66,9 (12,3) a	93,8 (12,8) a

Letras minúsculas distintas em coluna representam diferença significativa ($p < 0,05$).

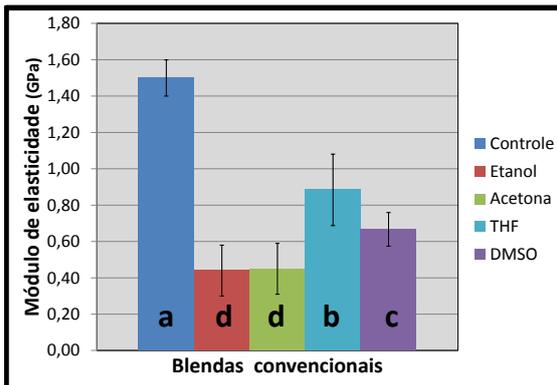


Figura 1 – Média e desvio padrão dos valores de módulo de elasticidade das blendas convencionais. Letras semelhantes indicam que não houve diferença estatística significativa ($p>0,05$).

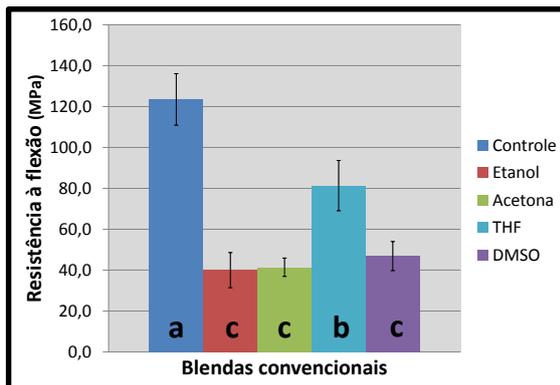
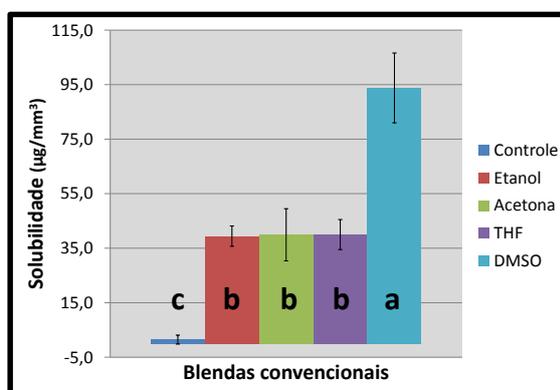
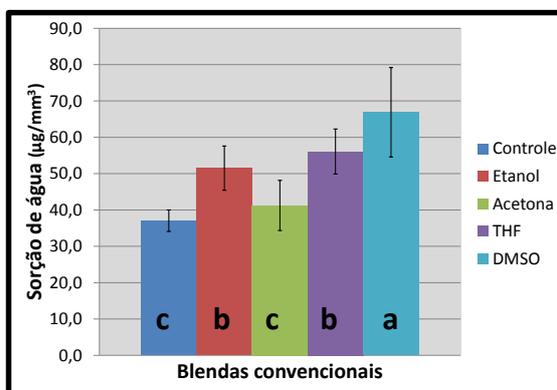


Figura 2 – Média e desvio padrão dos valores de resistência à flexão das blendas convencionais. Letras semelhantes indicam que não houve diferença estatística significativa ($p>0,05$).



Blenda autocondicionante

Os resultados do módulo de elasticidade (ME) e resistência a flexão (RF) por 3 pontos mostraram que o grupo controle apresentou RF e ME significativamente maior que os adesivos contendo solvente (Tabela 2). O ME dos adesivos contendo acetona e DMSO foram similares, mas significativamente superior aos adesivos contendo etanol e THF; entretanto, a RF dos adesivos contendo DMSO foi significativamente maior que os adesivos contendo THF e etanol foram similares; a RF dos adesivos contendo etanol THF e acetona foi similar.

Os adesivos contendo DMSO apresentaram sorção significativamente maior que os demais adesivos contendo etanol e controle; os adesivos contendo acetona apresentaram sorção maior que o controle.

A maior solubilidade foi apresentada pelos adesivos contendo DMSO; os adesivos contendo etanol e THF apresentaram solubilidade similares, mas significativamente maiores que os adesivos com acetona e controle; os adesivos controle apresentaram a menor solubilidade ($p<0,05$).

Tabela 2 – Propriedades físico-químicas da blenda autocondicionante

Blenda Autocondicionante	Módulo de elasticidade (GPa)	Resistência à flexão (MPa)	Sorção de água ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$)	Solubilidade ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$)
Controle	1,54 (0,12) a	98,0 (14,1) a	87,1 (6,9) d	0,2 (4,7) d
+ etanol	0,52 (0,12) c	41,0 (4,8) c	92,8 (2,9) cd	49,8 (6,2) b
+ acetona	0,80 (0,08) b	49,9 (4,0) bc	103,7 (7,2) bc	29,8 (3,6) c
+ THF	0,50 (0,15) c	37,2 (11,9) c	109,8 (8,1) b	56,9 (3,5) b
+ DMSO	0,89 (0,05) b	54,7 (6,7) b	194,7 (8,9) a	107,4 (5,7) a

Letras minúsculas distintas em coluna representam diferença significativa ($p < 0,05$).

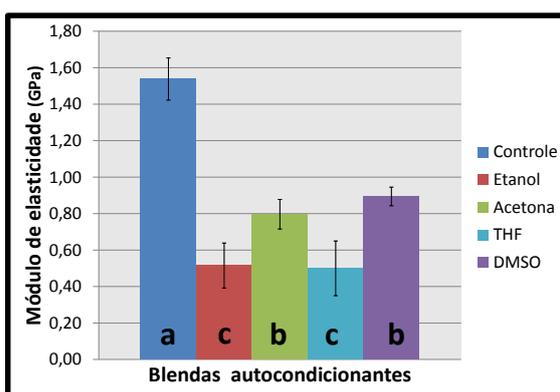


Figura 3 – Média e desvio padrão dos valores de módulo de elasticidade das blendas autocondicionantes. Letras semelhantes indicam que não houve diferença estatística significativa ($p > 0,05$).

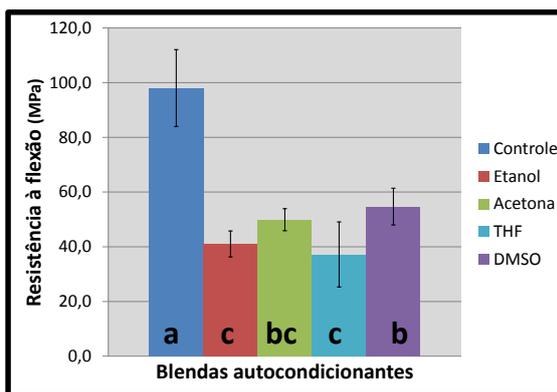
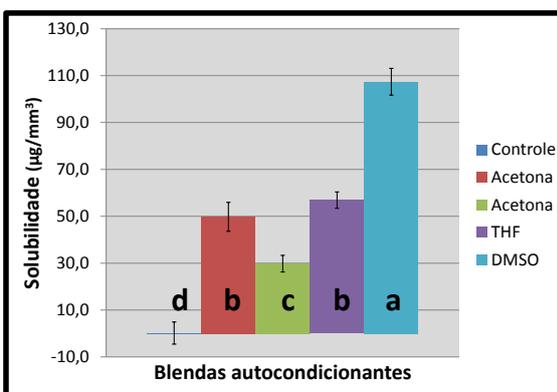
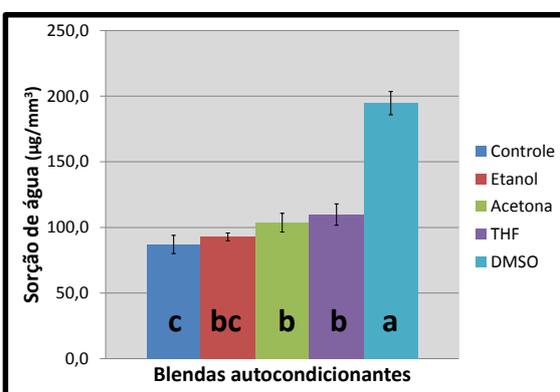


Figura 4 – Média e desvio padrão dos valores de resistência à flexão das blendas autocondicionantes. Letras semelhantes indicam que não houve diferença estatística significativa ($p > 0,05$).



Grau de conversão

Os resultados mostraram que para o adesivo convencional, quando o solvente utilizado foi a acetona o grau de conversão foi significativamente maior que dos adesivos com DMSO. Não houve diferença significativa entre os demais grupos.

Para os adesivos autocondicionantes não houve diferença significativa entre os grupos.

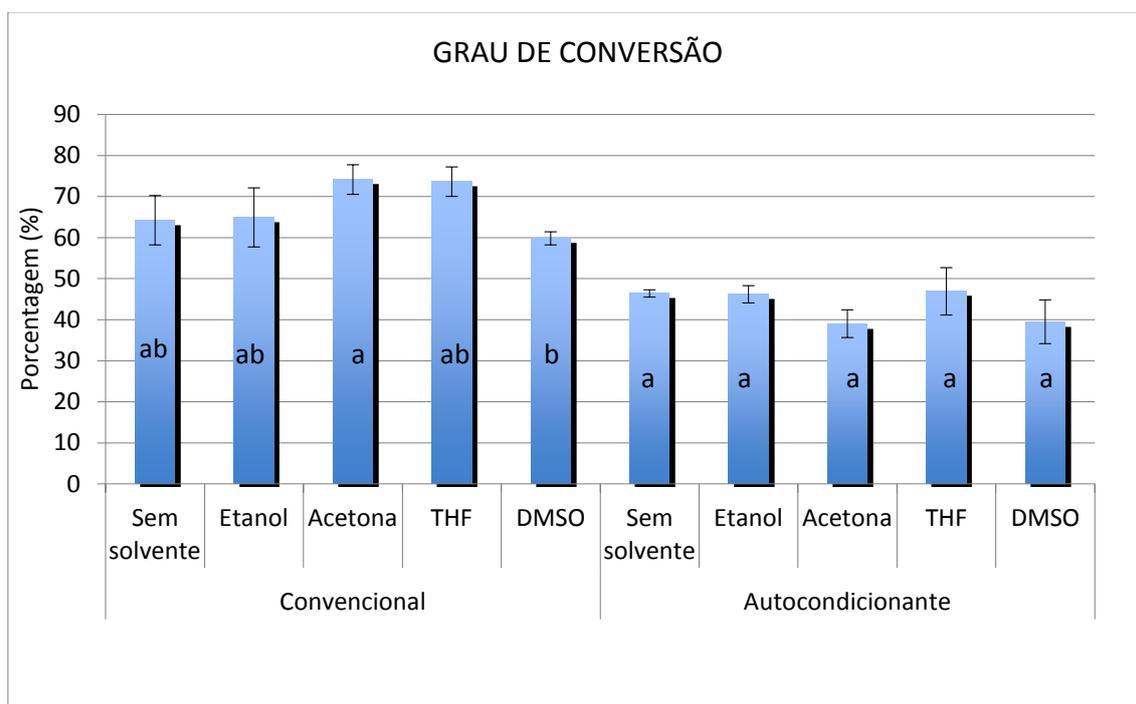


Gráfico 1. Grau de conversão dos adesivos convencionais e autocondicionantes com adição de solventes convencionais (Etanol e Água) e experimentais (THF e DMSO).

DISCUSSÃO

Solventes alternativos estão sendo recentemente estudados em busca de melhorar a penetração dos adesivos dentais e dessa forma diminuir a degradação da união resina-dentina ao longo prazo. A função dos solventes é basicamente prevenir a separação de fase dos monômeros hidrófobos e hidrófilos, propiciar penetração homogênea do adesivo no substrato dental e remover o excesso de água do substrato dentinário (Van Landuyt *et al.*, 2007). Contudo, é conhecido que os solventes também podem ter participação negativa no processo de polimerização diminuindo o grau de conversão dos adesivos (Ito *et al.*, 2005; Nocca *et al.*, 2012). O presente trabalho estudou os solventes tradicionais (etanol e acetona) e os alternativos (THF e DMSO) mostrando que o tipo de solvente contido nos adesivos dentais exerce influência nas suas propriedades físico-químicas.

Os solventes alternativos DMSO e THF são considerados solventes polares por apresentarem constantes dielétricas e momentos dipolos altos (polaridade alta), e apróticos por carecer da capacidade de formar ligações de hidrogênio (intra e intermoleculares) devido à ausência de ligações O-H e N-H na sua molécula (Fontes *et al.*, 2009). Este tipo de solventes polares apróticos, como a acetona, 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 também podem 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). Dentre os solventes utilizados no estudo, apenas o DMSO tem menor capacidade de volatilização que a água (PE 100°C; PV 17,5 mmHg).

No presente estudo, em ambos os tipos de blendas adesivas experimentais (convencional e autocondicionante), as soluções com DMSO apresentaram os maiores valores de sorção de água e solubilidade. A sorção de água é um fenômeno relacionado com a composição dos adesivos, dependendo da polaridade e topologia

da cadeia dos monômeros, quantidade e características do solvente e quantidade de partículas de carga.

Basicamente, a sorção consiste na captação ou absorção de água para o interior da rede polimérica (Rueggeberg, 2002; Nakabayashi, 1982). Como resultado, o polímero é amolecido pelo inchaço e pela redução das forças friccionais entre as cadeias poliméricas, processo conhecido como plastificação (Pashley *et al.*, 2011). Dessa forma, quanto maior for a sorção de água de um adesivo dental, maior será a redução das suas propriedades mecânicas quando expostos à água (Van Meerbeek *et al.*, 2011; Ito *et al.*, 2005; Yiu *et al.*, 2004). Por outro lado, a solubilidade dos adesivos dentais é um processo que acontece simultaneamente à sorção e consiste na eluição ou liberação de alguns componentes do polímero na solução na qual está imerso. Os componentes liberados podem ser monômeros polimerizados inadequadamente (ou previamente hidrolisados), fotoiniciadores não reagidos, produtos de decomposição ou partículas de carga que não estavam presas firmemente na rede polimérica (Van Landuyt *et al.*, 2007; Fontes *et al.*, 2009).

O DMSO [(CH₃)₂SO] é um solvente polar aprótico que dissolve compostos polares e apolares, e é devido a essa natureza anfífila e baixo tamanho molecular que é usado como solvente para melhorar a penetração de soluções em diversas áreas médicas (Tjaderhane 2013). O DMSO apresenta pressão de vapor de 0,42 mmHg, valor menor que a pressão de vapor da água. Isto significa que a completa volatilização deste solvente é muito difícil de ser atingida. No presente estudo não foi realizada a volatilização ativa dos solventes com o intuito de avaliar precisamente o efeito deles nas propriedades físico-químicas dos polímeros.

Na blenda convencional pode ser especulado que a baixa capacidade de volatilização do DMSO foi confundida com a estabilização para obtenção do peso m_1 , pois a diminuição de peso em 24 horas foi mínima atingindo os valores estipulados para a estabilização (0,1 mg cada 24 horas). Isto pôde ser confirmado após a imersão dos espécimes em água por 7 dias que resultou em um peso m_2 menor que o m_1 devido a eliminação do DMSO pela água (dados não mostrados). Já nas blendas autocondicionantes, a presença de água na composição evitou esse fenômeno e foi obtido um peso m_2 maior que o m_1 . Sendo assim, os altos valores de sorção de água e solubilidade produzida pelo DMSO no presente estudo poderiam estar sobrevalorados. Os adesivos com acetona mostraram a menor sorção de água na blenda convencional e a menor solubilidade na blenda autocondicionante entre

todos os solventes. Tais resultados podem estar relacionados com a alta capacidade de volatilização da acetona e à natureza polar aprótica.

Na avaliação das propriedades mecânicas foi observada diminuição dos valores de módulo de elasticidade e resistência à flexão em todos os casos que foi incorporado solventes, tanto na blenda convencional como autocondicionante. É conhecido que as blendas controle (sem solvente) formam um polímero de melhor qualidade pelo maior grau de polimerização obtido. Os solventes, além de interferir no processo de polimerização, formam microcanalículos dentro do polímero enfraquecendo-o.

Os solventes avaliados no presente estudo influenciaram de forma diferente as propriedades mecânicas da blenda convencional e autocondicionante. Nas blendas convencionais, o THF apresentou os maiores valores de resistência à flexão e módulo de elasticidade enquanto os grupos acetona, etanol e DMSO desempenharam comportamento similar, com vantagem do último no módulo de elasticidade. Nas blendas autocondicionantes, a acetona e o DMSO obtiveram os maiores valores de resistência à flexão e módulo de elasticidade.

O tetrahidrofurano (THF) é um solvente orgânico polar aprótico e heterocíclico que dissolve grande número de componentes polares e não polares. Estas características podem justificar o uso de THF nos adesivos dentais que misturam moléculas hidrófobas e hidrófilas. Além disso, o caráter volátil do THF (pressão de vapor: 143 mmHg) propicia a sua fácil remoção após a aplicação, o que pode ajudar a melhorar as propriedades do polímero e aumentar a resistência à degradação. Esse aumento nas propriedades mecânicas pode ser associado ao alto grau de conversão obtido nos adesivos com THF e acetona, visto que há menor quantidade de solvente devido à maior volatilização, propiciando maior contato entre os monômeros. Outra vantagem do THF é a estabilidade a longo prazo, pois em alguns estudos têm demonstrado que adesivos dentais com THF apresentaram aumento da estabilidade da união resina-dentina após um ano de armazenamento em água (Fontes *et al.* 2009; Fontes *et al.*, in press).

Portanto, dependendo da categoria do adesivo, devem ser utilizados solventes com características específicas. Nos adesivos convencionais, sugere-se a utilização do THF devido às melhores propriedades mecânicas. Nos adesivos autocondicionantes, as melhores propriedades mecânicas foram obtidas pelo DMSO, embora houve aumento da sorção e solubilidade e diminuição do grau de

conversão quando da incorporação deste solvente. Mais estudos são necessários para avaliar o comportamento destes solventes na união ao substrato dentinário, principalmente avaliando a estabilidade da interface dentina-resina.

CONCLUSÃO

A incorporação do solvente THF em adesivos convencionais afetou menos as propriedades mecânicas comparados aos solventes convencionais e ao DMSO. Nos adesivos autocondicionantes, o DMSO mostrou os melhores valores de resistência à flexão e módulo de elasticidade dentre os solventes, apesar do aumento da sorção de água e solubilidade dos adesivos promovido pelo DMSO.

REFERÊNCIAS

1. Breschi L, Cammelli F, Visintini E, Mazzoni A, Vita F, Carrilho M, Cadenaro M, Foulger S, Mazzoti G, Tay FR, Di Lenarda R, Pashley D. Influence of chlorhexidine concentration on the durability of etch-and-rinse dentin bonds: a 12-month in vitro study. *J Adhes Dent*. 2009; 11(3): 191-8.
2. Buonocore MG, Wileman W, Brudevold F. A report on a resin composition capable of bonding to human dentin surfaces. *J Dent Res*. 1956; 35(6): 846-51.
3. Buonocore MG. A simple method of increasing the adhesion of acrylic filling materials to enamel surfaces. *J Dent Res*. 1955; 34(6): 849-53.
4. Durner J, Spahl W, Zaspel J, Schweikl H, Hickel R, Reichl FX. Eluted substances from unpolymerized and polymerized dental restorative materials and their Nernst partition coefficient. *Dent Mater* 2010;26:91-9.
5. Ferracane JL, Berge HX, Condon JR. In vitro aging of dental composites in water - effect of degree of conversion, filler volume, and filler/matrix coupling. *J Biomed Mater Res* 1998;42:465-72.
6. 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].
7. 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.
8. Guo X, Peng Z, Spencer P, Wang Y. Effect of initiator on photopolymerization of acidic, aqueous dental model adhesives. *J Biomed Mater Res A*. 2009; 15; 90(4): 1120-7.
9. Hiraishi N, Nishiyama N, Ikemura K, Yau JYY, King NM, Tagami J, Pashley DH, Tay FR. Water concentration in self-etching primers affects their aggressiveness and bonding efficacy to dentin. *J Dent Res*. 2005; 84(7): 653-658.
10. Hosaka K, Tagami J, Nishitani Y, Yoshiyama M, Carrilho M, Tay FR, et al. Effect of wet vs. dry testing on the mechanical properties of hydrophilic self-etching primer polymers. *Eur J Oral Sci* 2007;115:239-45.

11. Inoue G, Nikaido T, Sadr A, Tagami J. Morphological categorization of acid-base resistant zones with self-etching primer adhesive systems. *Dent Mater J.* 2012; 31(2): 232-8.
12. 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.
13. Ito S, Hoshino T, Iijima M, Tsukamoto N, Pashley DH, Saito T. Water sorption/solubility of self-etching bonding agents. *Dent Mater.* 2010; 26(7): 617-626.
14. Malacarne-Zanon J, de Andrade E Silva SM, Wang L, de Goes MF, Martins AL, Narvaes-Romani EO, Anido-Anido A, Carrilho MR. Permeability of Dental Adhesives - A SEM Assessment. *Eur J Dent.* 2010; 4(4): 429-39.
15. 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.
16. Nocca G, D'Antò V, Riviaccio V, Schweickl 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.
17. 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.
18. Rueggeberg FA. From vulcanite to vinyl, a history of resins in restorative dentistry. *J Prosthet Dent.* 2002; 87(4): 364-79.
19. Santerre JP, Shajii L, Leung BW. Relation of dental composite formulations to their degradation and the release of hydrolyzed polymeric-resin-derived products. *Crit Rev Oral Biol Med* 2001;12:136-51.
20. Soles CL, Chang FT, Gidley DW, Yee AF. Contributions of the nanovoid structure to the kinetics of moisture transport in epoxy resins. *J Polym Sci Part B: Polym Phys* 2000;38:776-91.
21. Soles CL, Yee AF. A discussion of the molecular mechanisms of moisture transport in epoxy resins. *J Polym Sci Part B: Polym Phys* 2000;38:792-802.

22. Takahashi R, Nikaido T, Tagami J, Hickel R, Kunzelmann KH. Contemporary adhesives: marginal adaptation and microtensile bond strength of class II composite restorations. *Am J Dent*. 2012; 25(3): 181-8.
23. 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.
24. Van Meerbeek B, De Munck J, Yoshida Y, Inoue S, Vargas M, Vijay P, Van Landuyt K, Lambrechts P, Vanherle G. Buonocore memorial lecture. Adhesion to enamel and dentin: current status and future challenges. *Oper Dent*. 2003; 28(3): 215-35.
25. Van Meerbeek B, Vargas M, Inoue S, Yoshida Y, Peumans M, Lambrechts P, Vanherle G. Adhesives and Cements to Promote Preservation Dentistry. *Oper Dent*. 2001; 6: 119 –144.
26. 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.
27. Watanabe I, Nakabayashi N, Pashley DH. Bonding to ground dentin by a phenil-P self-etching primer. *J Dent Res*. 1994; 73(6): 1212-1220.
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.