

MICHELE BAIL

Eficácia de diferentes métodos empregados na evaporação de solventes presentes em resinas experimentais.

Dissertação apresentada à Faculdade de Odontologia de Piracicaba da Universidade Estadual de Campinas, para obtenção de Título de Mestre em Materiais Dentários.  
Área de Materiais Dentários.

Orientadora: Profa. Dra. Marcela Rocha de Oliveira Carrilho.

Piracicaba  
2007

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE PIRACICABA  
Bibliotecário: Marilene Girello – CRB-8ª. / 6159

B15e      Bail, Michele.  
Eficácia de diferentes métodos empregados na  
evaporação de solventes presentes em resinas  
experimentais. / Michele Bail. -- Piracicaba, SP : [s.n.],  
2007.  
  
Orientador: Marcela Rocha de Oliveira Carrilho.  
Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Odontologia de Piracicaba.  
  
1. Adesivos. 2. Acetona. 3. Álcool. 4. Evaporação. I.  
Carrilho, Marcela Rocha de Oliveira. II. Universidade  
Estadual de Campinas. Faculdade de Odontologia de  
Piracicaba. III. Título.  
  
(mg/fop)

Título em Inglês: Solvent elimination from experimental dental adhesives  
with different hydrophilic features

Palavras-chave em Inglês (Keywords): 1. Adhesives. 2. Acetone. 3.  
Alcohol. 4. Evaporation

Área de Concentração: Materiais Dentários

Titulação: Mestre em Materiais Dentários

Banca Examinadora: Marcela Rocha de Oliveira Carrilho, Mário Fernando  
de Goes, Rosa Helena Miranda Grande

Data da Defesa: 29-06-2007

Programa de Pós-Graduação: Materiais Dentários



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE PIRACICABA



A Comissão Julgadora dos trabalhos de Defesa de Dissertação de MESTRADO, em sessão pública realizada em 29 de Junho de 2007, considerou a candidata MICHELE BAIL aprovada.

A handwritten signature in blue ink, appearing to be "M. Rocha de Oliveira Carrilho".

---

PROFa. DRa. MARCELA ROCHA DE OLIVEIRA CARRILHO

A handwritten signature in blue ink, appearing to be "R. Miranda Grande".

---

PROFa. DRa. ROSA HELENA MIRANDA GRANDE

A handwritten signature in blue ink, appearing to be "M. Fernando de Goes".

---

PROF. DR. MARIO FERNANDO DE GOES

*Queridos pais Sidney e Amélia  
compartilharam este percurso  
com estímulo e amizade.  
Irei agradecer-lhes pra sempre,  
E nesta fase em especial.*

## AGRADECIMENTOS

Agradecimento especial, à Professora Doutora Pós-Doutoranda Marcela Rocha de Oliveira Carrilho, da Área de Materiais Dentários, Departamento de Dentística Restauradora da Faculdade de Odontologia de Piracicaba, da Universidade Estadual de Campinas.

*"Uns são homens; alguns são professores; poucos  
são mestres*

*Aos primeiros escuta-se; aos segundos respeita-se;  
aos últimos, segue-se."*

*Seguindo toda sua criteriosa orientação e,  
seguindo seus conhecimentos compartilhados  
todo aprendizado se torna  
uma realização.*

*Levarei sempre comigo  
minha gratidão e respeito.*

Agradecimento ao Professor Doutor Mário Alexandre Coelho Sinhoreti, professor titular da Área Materiais Dentários, Coordenador Geral de Pós Graduação da Faculdade de Odontologia de Piracicaba da Universidade Estadual de Campinas, que contribuiu com a aquisição de um equipamento imprescindível para o estudo, pela amizade, e conhecimentos compartilhados.

Agradecimento ao Professor Doutor Mário Fernando de Goes, Titular da Área Materiais Dentários, Departamento de Odontologia Restauradora, da Faculdade de Odontologia de Piracicaba, da Universidade Estadual de Campinas cujo conhecimento, e ajuda na aquisição de um equipamento para o estudo foram imprescindíveis.

À Professora Doutora Regina Maria Puppim Rontani Titular da Área Odontopediatria, Departamento de Odontologia Infantil, da Faculdade de Odontologia de Piracicaba, da Universidade Estadual de Campinas, Coordenadora do Programa de Pós-graduação em Materiais Dentários, pela amizade e paciência, além do convívio enriquecedor durante nosso curso.

Ao Professor Doutor Simonides Consani, Titular da Área Materiais Dentários, Departamento de Odontologia Restauradora, da Faculdade de Odontologia de Piracicaba, da Universidade Estadual de Campinas, pela insubstituível contribuição para nossa formação, além de enriquecedor convívio.

Ao Professor Doutor Lourenço Correr Sobrinho, Titular da Área Materiais Dentários, Departamento de Odontologia Restauradora, da Faculdade de Odontologia de Piracicaba, da Universidade Estadual de Campinas, por todo o conhecimento transmitido.

Agradecimento aos Professores Doutores da banca de qualificação Flávio Henrique Baggio Aguiar, Mario Alexandre Coelho Sinhoreti, e Simonides Consani, por contribuírem de maneira expressiva na finalização do trabalho.

Agradecimento ao Engenheiro Mecânico Marcos Blanco Cangiani, pela disponibilidade no laboratório de Materiais Dentários, sua colaboração foram imprescindíveis neste trabalho.

Agradecimento ao Professor Marcelo Alves da Escola Agrária Luiz de Queiroz da Universidade Estadual de São Paulo por ter contribuído neste trabalho.

Agradecimento aos colegas Myrna Carvalho Dyas, Júlio Almeida, Alberth Correa Medina, Hugo Carlo, Rodrigo Fonseca, Fabiola Galbiatti, Paula Komori, Luciano Gonçalves, Rafael Moraes, Flávia Furtado, Andréia Bolzan, Sandrine B. Berger, Suzana B. Portugal de Fúcio, William Cunha Brandt, Alberto Nogueira da Gama Antunes, Renata Alonso, pela amizade e convívio enriquecedor, especialmente às colegas do doutorado Juliana Malacarne Zanon, e Safira M. Andrade Silva, as quais de certo modo participaram neste trabalho.

À funcionária Selma Segalla, pela ajuda imprescindível em todos os momentos que era solicitada.

Agradecimento à colega de profissão, Marielle Daher de Mello, em quem depus minha confiança, mesmo com a distância e com tantos desencontros, seu respeito, consideração e sua amizade com minha família, foram um apoio importante na execução do meu trabalho de mestrado.

Agradecimento especial ao técnico em informática Roger Peterson De Bortoli, que com sua habilidade e prontidão pude melhorar o trabalho apresentado.

Agradecimento à amiga pós-doutoranda Marlise Klein, por ter me acolhido em Piracicaba e ter compartilhado um ano de moradia, sua companhia me fez perceber como são os verdadeiros amigos.

Agradecimento a CAPES, pela concessão da bolsa como auxílio financeiro.



## RESUMO

O objetivo deste estudo foi avaliar a eficácia de diferentes métodos empregados na eliminação dos solventes incorporados a sistemas de união com características hidrofílicas diferentes. As hipóteses avaliadas consideraram que a eliminação/retenção dos solventes seria dependente: 1) da característica hidrofílica da resina; 2) da técnica e intervalo de tempo empregados na eliminação desses solventes; 3) do tipo de solvente empregado. Três resinas experimentais, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> e R<sub>5</sub>, foram formuladas de modo a exibirem características hidrofílicas distintas, dadas pela seleção e proporcionamento de monômeros, comumente empregados na odontologia. A resina R<sub>2</sub> era a menos hidrofílica e R<sub>5</sub> a mais hidrofílica. Acetona ou etanol foram adicionados a cada resina numa proporção de 50% (em peso). A eliminação dos solventes foi verificada por método gravimétrico, aplicado antes e após a realização dos seguintes tratamentos: 1) jato de ar à temperatura ambiente (JAAmb) por 15s; 2) JAAmb por 30s; 3) JAAmb por 60s; 4) jato de ar aquecido (JAAq) por 15s; 5) JAAq por 30s ou 6) JAAq por 60s. Os dados foram analisados por análise de variância e teste de Bonferroni ( $\alpha=0,05$ ). Nenhum tratamento eliminou completamente o solvente incorporado às resinas. Maior eliminação do solvente foi verificada para a resina menos hidrofílica R<sub>2</sub>, sendo que, para maioria das condições avaliadas: R<sub>2</sub> > R<sub>3</sub> e R<sub>2</sub> > R<sub>5</sub> ( $p<0,05$ ). Quanto maior tempo de aplicação dos métodos de evaporação, maior a eliminação do solvente, sendo que aos 60s o percentual de massa perdida foi significativamente maior do que aos 15s ( $p<0,05$ ). Aplicação do JAAq resultou, em geral, na maior eliminação de solvente quando comparado ao JAAmb ( $p<0,05$ ). Não houve diferença na capacidade de evaporação dos solventes, acetona e etanol ( $p>0,05$ ). A eliminação de solventes em adesivos mais hidrofílicos pode ser favorecida adotando-

se períodos de evaporação mais longos do que os indicados pelos fabricantes e aplicando-se jato de ar aquecido.

Palavras-chave: Adesivos, Acetona, Álcool, Evaporação.

## ABSTRACT

The aim of the present study was to evaluate the ability of different methods to eliminate the solvents incorporated into experimental adhesives with different degree of hydrophilicity. The anticipated hypotheses considered that the elimination/retention of the organic solvents would be dependent on: 1) the hydrophilic features of the experimental resins; 2) the method and time employed to eliminate these solvents; 3) the sort of solvent incorporated into the resin. A series of resin comonomers were blended to create three experimental adhesive resins,  $R_2$ ,  $R_3$  and  $R_5$ , with an increasing degree of hydrophilicity. Resin  $R_2$  is the most hydrophobic and  $R_5$  is the most hydrophilic. The solvents, acetone and ethanol, were added to each experimental resin in a proportion of 50 wt%, generating six different mixtures. The elimination of these solvents was verified by means a gravimetric method applied before and after the following treatments: 1) application of an air-drying at room temperature for 15 s (ART); 2) ART for 30s; 3) ART for 60s; 4) application of heat-air drying (AH -  $40 \pm 1^\circ\text{C}$ ) for 15s; 5) AH for 30s or 6) AH for 60s. Data were analyzed by ANOVA and Bonferroni's test ( $\alpha=0,05$ ). None of the treatments was able to eliminate completely the solvent incorporated into the experimental resins. The highest elimination of solvent was observed for the resin  $R_2$ , being that for most of conditions:  $R_2 > R_3$  and  $R_2 > R_5$  ( $p<0.05$ ). The percentage of solvent evaporation increased proportionally with the increase of the time of the air-drying application, being significantly higher in the 60s when compared to 15s ( $p<0.05$ ). In general, the application of the AH resulted in higher elimination of the solvent when compared to that obtained by the application of the ART ( $p<0.05$ ). The solvent elimination, in general, did not depend on the sort of the solvent incorporated into the resin ( $p>0.05$ ). The elimination of solvents from

hydrophilic resins can be favored by extending the time for solvent evaporation and applying heat-air drying.

Key Words: Adhesives, Acetone, Alcohol, Evaporation.

## **SUMÁRIO**

1- INTRODUÇÃO	1
2- REVISÃO DA LITERATURA	4
3- PROPOSIÇÃO	13
4-MATERIAL E MÉTODO	14
5-RESULTADOS	23
6-DISCUSSÃO	36
7-CONCLUSÃO	43
REFERÊNCIAS	44
APÊNDICE	52
ANEXO	53

## 1- INTRODUÇÃO

Os sistemas de união se tornaram, indubitavelmente, ferramentas imprescindíveis na prática odontológica restauradora. Qualquer que seja a finalidade do procedimento adesivo, os sistemas de união são, por definição, os materiais responsáveis por produzir a adesão do material restaurador às estruturas dentais. Entende-se por “adesão” o produto de uma interação micromecânica em que os tecidos dentais (esmalte e dentina), parcialmente desmineralizados por soluções ácidas, são hibridizados com resinas relativamente fluidas (adesivo), dando origem à camada híbrida; a estrutura que servirá de ancoragem ao compósito dental adicionado em sequência (Nakabayashi *et al.*, 1982).

Em princípio, o conceito de hibridização em tecidos duros dentários com resinas odontológicas é tão simples quanto aqui descrito. Entretanto, vários fatores conjugados contribuem para que, na maioria das vezes, o processo de hibridização ocorra de forma deficiente (Van Meerbeek *et al.*, 1993; Wang & Spencer, 2003, Wang & Spencer, 2005). Em função das falhas decorrentes do processo de hibridização, é freqüentemente necessário que as restaurações adesivas sejam parcialmente reparadas ou completamente substituídas (Mjör, 1997; Mjör & Moorhead, 2000, Van Dijken, 2000). Assim, a frágil e transiente estabilidade das restaurações adesivas acarreta em ônus direto aos pacientes que são expostos a re-tratamentos restauradores periódicos, nos quais não se pode evitar a perda gradativa dos tecidos dentais sadios.

O desafio que se apresenta aos pesquisadores e fabricantes de materiais adesivos é, portanto, equacionar a relação entre a obtenção efetiva e a manutenção duradoura da união destes materiais à dentina. Idealmente, deveríamos ser capazes de produzir adesão à dentina em

campo isento de água, possibilitando o emprego de sistemas de união hidrofóbicos, naturalmente mais estáveis. Entretanto, na grande maioria dos casos, a dentina é o substrato que ocupa a maior área exposta a ser restaurada, e sendo um substrato naturalmente úmido requer a hibridização com monômeros mais hidrofílicos (Kanca, 1992a). Adicionalmente, a remoção prévia da água presente na dentina desmineralizada através de jatos de ar, causa o colapso das fibrilas de colágeno e, praticamente, elimina a possibilidade de se obter adequada formação da camada híbrida, comprometendo a adesão no momento de sua obtenção (Pashley & Carvalho, 1997).

Assim, durante a hidridização dos tecidos dentais com adesivos hidrofílicos sob a técnica úmida de adesão, cabe aos solventes orgânicos (etanol ou acetona) a função de promover a desidratação química da dentina, de tal forma que os monômeros resinosos possam ocupar os espaços previamente preenchidos pela água (Carvalho *et al.*, 1999). Entretanto, à medida que a mistura de solvente e água evapora, ocorre um aumento proporcional da concentração de monômeros resinosos na mistura, reduzindo a capacidade de evaporação tanto dos solventes como da água presente no tecido, em função da gradativa redução na pressão de vapor desses fluidos (Nakabayashi & Pashley, 1998; Pashley *et al.*, 1998, Perdigão *et al.*, 1999; Pashley *et al.*, 2007).

Em decorrência, resíduos de solvente e água remanescem no interior da dentina desmineralizada, comprometendo a conversão dos monômeros e contribuindo com a formação de polímeros frágeis e permeáveis (Paul *et al.*, 1999; Tay *et al.*, 2002a; Ito *et al.*, 2005; Yiu *et al.* 2005, Malacarne *et al.*, 2006), com restrita capacidade de selar e proteger a dentina sadia remanescente (Bouillaguet *et al.*, 2000; Chersoni *et al.*, 2004; Itthagarun *et al.*, 2004; Carrilho *et al.*, 2007). A retenção de água na matriz da dentina desmineralizada pode, ainda, impedir a completa infiltração dos monômeros resinosos por entre os

espaços interfibrilares e intrafibrilares. Desta forma, a concentração de monômeros resinosos ao redor e no interior das fibrilas de colágeno é irregular e descontínua, resultando na formação de camadas híbridas deficientes, com permanente exposição de parte das fibrilas de colágeno (Spencer & Wang, 2002; Wang & Spencer, 2003; Wang & Spencer, 2005 ).

Um estudo *in vitro* de Yiu *et al* (2005), demonstrou haver uma relação diretamente proporcional entre o caráter hidrofílico de sistemas de união e o grau de retenção de solventes orgânicos presente nos mesmos. Ao mesmo tempo, sistemas de união mais hidrofílicos também demonstraram ser mais permeáveis ao trânsito de fluidos aquosos, corroborando com o conceito de que a máxima remoção do solvente deva ser obtida (Yiu *et al.*, 2005). Embora seja, provavelmente, impossível remover todo o solvente contido no interior dos substratos dentais, é claramente fundamental a utilização de manobras clínicas que sejam eficientes em promover a evaporação da maior quantidade possível do solvente, e de água proveniente dos fluidos dentinários de modo a melhorar tanto as propriedades mecânicas (Paul *et al.*, 1999) como a conversão dos monômeros em polímeros (Jacobsen & Söderholm, 1995), favorecendo assim o estabelecimento de interfaces adesivas mais duráveis (Carrilho *et al.*, 2005 a, b).



## 2- REVISÃO DE LITERATURA

A presente revisão de literatura tem por finalidade abordar alguns dos principais aspectos relacionados à obtenção e manutenção da união dos compósitos de resina à dentina, mediada pelos sistemas de união. Especial ênfase é dada ao papel dos solventes na composição destes materiais, e à interação desses solventes com os monômeros resinosos com a matriz de dentina desmineralizada durante os procedimentos restauradores.

### 2.1- PERMEABILIDADE E HIBRIDIZAÇÃO DO SUBSTRATO DENTINÁRIO

A dentina mineralizada sadia é uma estrutura que oferece resistência parcial à permeação de substâncias, o que significa pensar que sua permeabilidade está restrita, primordialmente, à presença dos túbulos dentinários. Procedimentos operatórios como o corte/abrasão da dentina resulta na formação da camada de esfregaço dentinário ou *smear layer*, que é resultante de remanescentes do substrato seccionado, sangue, saliva, bactérias, fragmentos do abrasivo, óleo, que se ligam à dentina intertubular e penetram nos túbulos dentinários, formando os *smear plugs*. Deste modo, a presença de *smear layer/smear plugs* reduz, ainda mais, a permeabilidade da dentina mineralizada e a difusão de fluidos, como por exemplo, dos monômeros presentes nos sistemas de união (Nakabayashi & Pashley, 1998).

Ao considerarmos apenas os fatores ligados ao substrato (morfologia, composição da dentina e presença de *smear layer*), já podemos prever a dificuldade de estabelecer uma área de união, com característica homogênea, entre material e dentina. Para uma hibridização adequada é necessário aumentar a porosidade da dentina

intertubular, liberando os espaços preenchidos por hidroxiapatita. Por muito tempo acreditou-se que a *smear layer* deveria ser mantida para garantir que os tecidos vitais do dente fossem protegidos da agressividade dos materiais (Brännström & Vojinovic, 1976). Porém, a adesão conseguida pelos sistemas adesivos à *smear layer* é baixa e a durabilidade da adesão é, portanto, comprometida (Chappel *et al.*, 1990). Por esta razão, é que o condicionamento da dentina (Fusayama *et al.*, 1979) com soluções ácidas têm sido amplamente adotados como uma manobra operatória para aumentar a permeabilidade (ou receptividade) da dentina à infiltração dos monômeros resinosos contidos nos sistemas de união.

As características na composição da dentina se modificam quando submetida ao condicionamento ácido. Estas variações na permeabilidade se refletem diretamente na resultante adesão de sistemas de união à dentina (Giannini *et al.*, 2001). O condicionamento ácido, além de remover a *smear layer*, elimina parte do conteúdo mineral da dentina intertubular (cerca de 3 a 8  $\mu\text{m}$ ) e intratubular expondo as fibrilas de colágeno de sua matriz e ampliando o diâmetro dos túbulos dentinários. Tais alterações da superfície dentinária, entretanto, resultam em uma estrutura com menor energia livre de superfície já que a interação entre os polipeptídios de colágeno compromete a permeabilidade do substrato (Pashley & Carvalho, 1997). Neste sentido, a umidade residual do substrato dentinário tem um papel imprescindível na infiltração dos monômeros resinosos na dentina condicionada. É fundamental que, após a desmineralização com ácido, as fibrilas de colágeno se mantenham expandidas, preservando os espaços interfibrilares necessários para a permeação dos monômeros resinosos presentes nos sistemas de união (Pashley & Carvalho, 1997). A infiltração dos monômeros resinosos é otimizada através do uso da técnica úmida de adesão (Gwinnett, 1992; Kanca, 1992a; Kanca,

1992b), que implica na permanência de certa quantidade de água previamente à aplicação do agente de união. A presença de água mantém os espaços interfibrilares expandidos porque é capaz de romper as pontes de hidrogênio (P-H) estabelecidas entre os polipeptídios das fibrilas de colágeno (Pashley *et al*, 1993; Carvalho *et al*, 1996). Porém, a presença de água na matriz dentinária desfavorece a infiltração de monômeros relativamente hidrofóbicos como o Bis-GMA, amplamente utilizado na composição dos compósitos de resina e dos primeiros sistemas de união desenvolvidos. Para contornar essa situação indesejável foram desenvolvidas soluções compostas por monômeros hidrofílicos que possibilitam uma maior interação entre as fibrilas de colágeno expandidas em água e a resina fluida relativamente hidrofóbica a ser aplicada (Nakabayashi & Takarada, 1992; Nakabayashi & Pashley, 1998).

## 2.2- COMPOSIÇÃO DOS SISTEMAS ADESIVOS

Os adesivos dentais são combinações de monômeros resinosos de diferentes pesos moleculares e viscosidades. A diluição dos monômeros de modo a se atingir a fluidez necessária para a aplicação clínica é conseguida pela adição de diluentes resinosos, como o monômero HEMA (2-hidroxietilmetacrilato) ou o TEGDMA (trietilenoglicol dimetacrilato), e solventes orgânicos. Os monômeros encontrados nos sistemas adesivos são relativamente hidrofílicos ou hidrofóbicos, sendo os monômeros relativamente hidrofílicos adicionados às formulações a fim de permitir a compatibilidade dos adesivos com o substrato úmido da dentina, e os hidrofóbicos os quais são incorporados às formulações, a fim de conferir maior resistência mecânica, e estabilidade ao produto (Carvalho *et al.*, 2004).

Os adesivos atuais são classificados de acordo com sua “estratégia de adesão” em convencionais e autocondicionantes (Van Meerbeek *et al.*, 2003; Carvalho *et al.*, 2004). Os adesivos convencionais são aqueles em que a solução ácida é aplicada previamente à infiltração dos monômeros resinosos; enquanto que os sistemas autocondicionantes não requerem a aplicação isolada de um ácido para produzir as porosidades no substrato. (Pashley & Carvalho, 1997). Os sistemas adesivos autocondicionantes, portanto, possuem em sua formulação monômeros resinosos ácidos, que desmineralizam e infiltram nos tecidos dentais simultaneamente.

Os sistemas adesivos convencionais atualmente encontrados no mercado podem ser de três ou dois passos. Embora os componentes sejam geralmente semelhantes, sendo que ambos possuem monômeros, solventes, inibidores e ativadores, os sistemas de três passos convencionais apresentam-se em dois frascos, sendo o primeiro frasco contendo monômeros hidrofílicos e solventes, e o segundo frasco somente contendo os monômeros hidrofóbicos como componente principal. E os de dois passos, nos quais o frasco único é composto de ambos monômeros hidrofílicos e hidrofóbicos dissolvidos em solventes orgânicos (Carvalho *et al.*, 2004).

Com a simplificação de passos operatórios, houve o emprego de maior quantidade de solventes e diluentes a serem adicionados nestes sistemas de frasco único, para que a alta viscosidade presente nos monômeros hidrofóbicos seja diminuída, e estes sistemas possam responder pela melhora na resistência adesiva (Van Landuyt *et al.*, 2005).

### 2.3- MECANISMO DE ADESÃO AO SUBSTRATO DENTINÁRIO

O princípio fundamental de adesão aos tecidos dentais baseia-se em um processo de troca, onde material inorgânico é substituído por resina. Este processo envolve 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 criadas (Nakabayashi *et al.*, 1982; Pashley *et al.*, 1993; Pashley & Carvalho, 1997; Van Meerbeek *et al.*, 2003).

Este processo de hibridização pode ser realizado em um, dois ou três passos operatórios. Na técnica de hibridização com os adesivos convencionais, a umidade residual do substrato dentinário tem um papel imprescindível na infiltração dos monômeros resinosos na dentina condicionada. Embora a presença de água seja fundamental para o estabelecimento da união, paradoxalmente, sua permanência em excesso (Tay *et al.*, 1996a; Tay, 1997) durante a aplicação dos monômeros resinosos, pode gerar uma competição física que compromete a completa infiltração dos monômeros resinosos nos espaços interfibrilares. Adicionalmente, a presença de água pode promover a diluição de alguns monômeros resinosos, provocando a emulsificação e separação dos seus componentes, resultando ao final, em um selamento incompleto da dentina (Tay *et al.*, 1996b, Spencer & Wang, 2002). Portanto, é fundamental que durante a infiltração dos monômeros na dentina desmineralizada a água seja completamente removida. A remoção da água se faz por um processo de desidratação química, liderada pelos solventes anidros contidos nos sistemas de união (Carvalho *et al.*, 2004). Quando aplicados sobre a superfície úmida da dentina, os solventes rapidamente se misturam com a água e,

em tese, ajudam a saturação da matriz de dentina com os monômeros hidrofílicos.

## 2.4- SOLVENTES ORGÂNICOS

Os solventes orgânicos têm importante papel na difusão dos monômeros resinosos e remoção da água residual. Como mencionado, quando misturados aos monômeros resinosos, estes solventes devem promover a evaporação da água e, ao mesmo tempo, possibilitar que os espaços antes ocupados por esta sejam preenchidos prontamente pelos monômeros resinosos. De acordo com Jacobsen & Soderholm (1995), na presença de água, a permeação dos solventes e monômeros para o interior da dentina 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 finalmente, da afinidade química entre o monômero e substrato. De certo modo, como os solventes têm a função de promover a substituição da água pelo monômero hidrofílico, a expectativa final é de que, portanto, os mesmos possam garantir a expansão da matriz de colágeno tanto quanto a água é capaz de fazê-lo, para que a permeação de monômeros seja a máxima permitida.

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. Os sistemas adesivos podem se comportar de maneira diferente frente à umidade do substrato (Reis *et al.*, 2003; Tay *et al.*, 1998). Adesivos à base de acetona parecem ser mais sensíveis ao substrato seco do que aqueles à base de água (Jacobsen & Söderholm, 1998; Perdigão & Frankenberger, 2001). Entretanto, adesivos à base de água e álcool demonstraram ser menos

sensíveis à variação da umidade (Perdigão & Frankenberger, 2001). A escolha do tipo de solvente a ser empregado depende freqüentemente da solubilidade dos mesmos nos monômeros resinosos. O monômero mais comumente empregado nos adesivos atuais é o HEMA (2-Hidroxi-etil-metacrilato) que é relativamente solúvel nos três solventes (Kanca, 1998).

Após carrear os monômeros resinosos nos espaços interfibrilares, os solventes devem ser evaporados, pois sua presença poderá interferir com a polimerização dos monômeros resinosos (Santerre *et al.*, 2001). A taxa (velocidade) de evaporação de qualquer fluido é determinada por uma propriedade dos líquidos denominada pressão de vapor. Essa propriedade está diretamente relacionada com uma maior ou menor capacidade do solvente em deslocar a água presente entre as fibrilas de colágeno e de sua permanência na superfície dentinária. Para qualquer substância pura ou misturas, a taxa de evaporação será maior quanto maior for sua pressão de vapor, assim, líquidos que evaporam mais rapidamente, ou seja, são mais voláteis, têm uma pressão de vapor maior. Vários são os fatores que podem alterar a taxa de evaporação de diferentes substâncias, entre eles, o mais comum é a temperatura. Em uma temperatura constante, substâncias simples mantêm sua taxa de evaporação e pressão de vapor constante ao longo do tempo necessário para a completa evaporação. Clinicamente, a mistura de diferentes soluções determinará um novo valor de pressão de vapor. Este é proporcional ao volume de cada agente. Um determinado volume de água terá sua pressão de vapor elevada quando adicionada certa quantidade de um solvente com alto valor de pressão de vapor, favorecendo a evaporação da solução em um menor intervalo de tempo. Este fenômeno ocorre durante a aplicação de sistemas adesivos sobre a dentina úmida. Os solventes orgânicos se misturam à água, e permitem uma maior

evaporação nos períodos imediatos à sua aplicação. A concentração de monômeros resinosos aumenta de acordo com a redução do volume ocupado pela água, devido aos baixos valores de pressão de vapor dos primeiros. Entretanto, o aumento gradual da concentração dos monômeros reduz a pressão de vapor de toda a mistura, impedindo a evaporação total da água dentro do tempo clínico adequado, como demonstrado por Pashley *et al.* (1998). Independente do tipo de solvente, a taxa de evaporação é muito maior nos períodos iniciais, devido ao aumento da concentração proporcional de HEMA ou outros monômeros na mistura ao longo do tempo. Um tempo apropriado para a máxima evaporação do solvente é de fundamental importância na qualidade final da adesão.

Para a evaporação do solvente e água residual do substrato dentinário, os fabricantes recomendam a aplicação de um “leve” jato de ar por alguns segundos antes da polimerização do primer/adesivo (Carvalho *et al.*, 2004). No entanto, suspeita-se da real eficácia deste passo operatório. Estudos recentes têm indicado que é, praticamente, impossível eliminar todo o solvente e água residual dos sistemas adesivos nas condições clínicas de aplicação sugeridas pela maioria dos fabricantes de sistemas de união (Yiu *et al.*, 2005, Nunes *et al.*, 2006; Marquezini *et al.*, 2007). Somado à dificuldade já mencionada, os monômeros hidrofílicos como o HEMA, por exemplo, possuem uma grande afinidade pelas moléculas de água, podendo diminuir ainda mais a capacidade de evaporação deste solvente, fazendo com que o mesmo fique retido no interior desses materiais (Yiu *et al.*, 2005). A ligação dos monômeros hidrofílicos com a água não somente desacelera a evaporação deste solvente, como também prejudica a conversão dos monômeros. Em consequência, o polímero formado quase sempre será mais frágil e altamente propenso à absorção de fluidos (Ferracane, 2006). Por outro lado, especula-se que em sistemas



adesivos com maior conteúdo de monômeros hidrofóbicos, como o Bis-GMA, este efeito seja menos acentuado, já que a interação destes com a água são reduzidas e, deste modo, há chance de que a conversão destes monômeros resulte numa estrutura mais homogênea, com maior quantidade de ligações cruzadas e menos susceptível a permeação de fluidos (King *et al.*, 2005a).

Além da concentração relativa de água/HEMA presente na mistura, e do tempo dispensado para evaporação, outros fatores foram recentemente relacionados à eficácia de evaporação dos solventes presentes nos adesivos simplificados. Dentre eles encontram-se o tipo de solvente e a temperatura do jato de ar utilizada (Nunes *et al.*, 2006).

### **3- PROPOSIÇÃO**

#### **3.1-OBJETIVO GERAL**

Avaliar a eficácia de diferentes métodos na eliminação de solvente presente nas composições monoméricas adesivas experimentais com características hidrofílicas diferentes.

#### **3.2-OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Testar a hipótese de que a eliminação de solventes em composições monoméricas experimentais depende:

- Da característica hidrofílica da resina adesiva;
- Do método e tempo empregado para promover a evaporação do solvente;
- Do tipo de solvente presente na resina adesiva.

## 4- MATERIAL E MÉTODO

### 4.1- PREPARO DAS MISTURAS RESINA-SOLVENTE

Foram empregadas três resinas experimentais, denominadas R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> e R<sub>5</sub>, formuladas e, gentilmente doadas pela empresa Bisco Dental Products Co. (Schaumburg, USA). Estas resinas foram idealizadas para serem utilizadas como potenciais sistemas de união à dentina e ao esmalte. A composição de cada resina esta descrita no quadro 1. A relativa característica hidrofílica destas resinas foi estimado em função dos parâmetros de solubilidade de Hoy ( $\delta$ ), como proposto por Yiu *et al.* (2004).

Parâmetros de solubilidade de Hoy têm sido utilizados para prever a capacidade de determinados fluidos em estabelecer ligações intermoleculares com outros fluidos ou sólidos, fornecendo potencial miscibilidade entre os mesmos (Van Krevelen, 1990; Barton, 1991). O cálculo do parâmetro triplo de solubilidade de Hoy ( $\delta$ ) está baseado na soma das constantes das forças de atração molecular expresso por cada um dos grupos funcionais que compõem a resina. Estes parâmetros de interação molecular são categorizados em: interações moleculares polares ( $\delta_p$ ), interações moleculares para formação de pontes de hidrogênio ( $\delta_h$ ) e interações moleculares dispersivas ( $\delta_d$ ). A raiz quadrada da soma dos quadrados destes respectivos valores resulta na força de coesão total ( $\delta_t$ ) das moléculas do fluido, neste caso das resinas formuladas. Quanto maior for contribuição das interações polares ( $\delta_p$ ) e interações para formação de pontes de hidrogênio ( $\delta_h$ ) na determinação da força de coesão total das moléculas ( $\delta_t$ ) de uma resina, mais hidrofílica essa resina será considerada (Pashley *et al.*, 2007).

O cálculo dos parâmetros de solubilidade foi realizado por auxílio do *software* Company Chemistry Consultancy. ([www.compchemconsul.com](http://www.compchemconsul.com)).

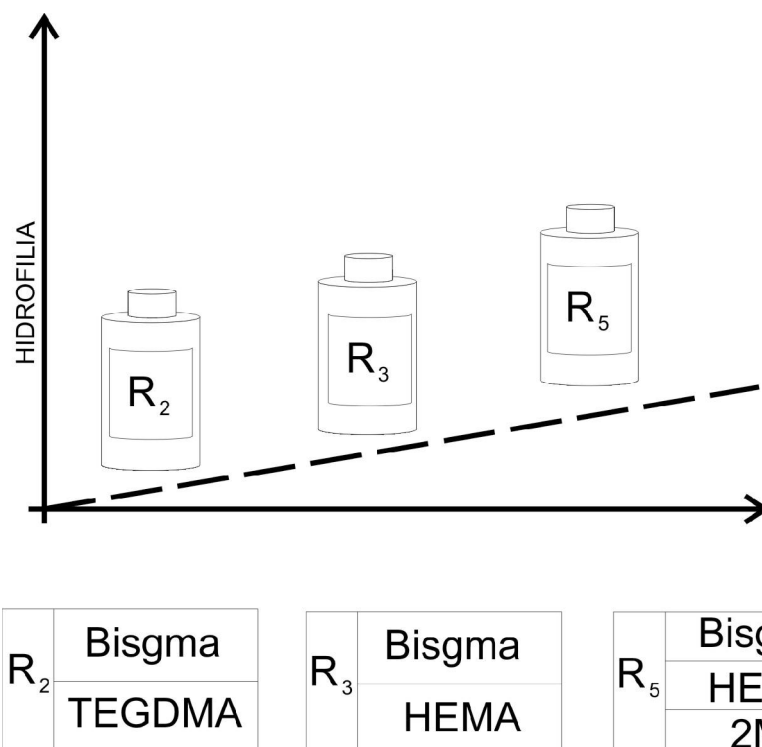
### Quadro 1

Composição e parâmetros de solubilidade de Hoy das resinas experimentais empregadas no estudo.

RESINA	COMPOSIÇÃO	%(peso)	PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE DE HOY (J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>			
			δ <sub>d</sub>	δ <sub>p</sub>	δ <sub>h</sub>	δ <sub>t</sub>
R <sub>2</sub>	Bis-GMA	70.00	13.9	12.0	10.3	20.9
	TEGDMA	28.75				
	CQ	0.25				
	EDMAB	1.00				
R <sub>3</sub>	Bis-GMA	70.00	13.9	12.6	12.2	22.3
	HEMA	28.75				
	CQ	0.25				
	EDMAB	1.00				
R <sub>5</sub>	Bis-GMA	40.00	13.9	12.9	12.9	23.0
	HEMA	28.75				
	2MP	30.00				
	CQ	0.25				
	EDMAB	1.00				

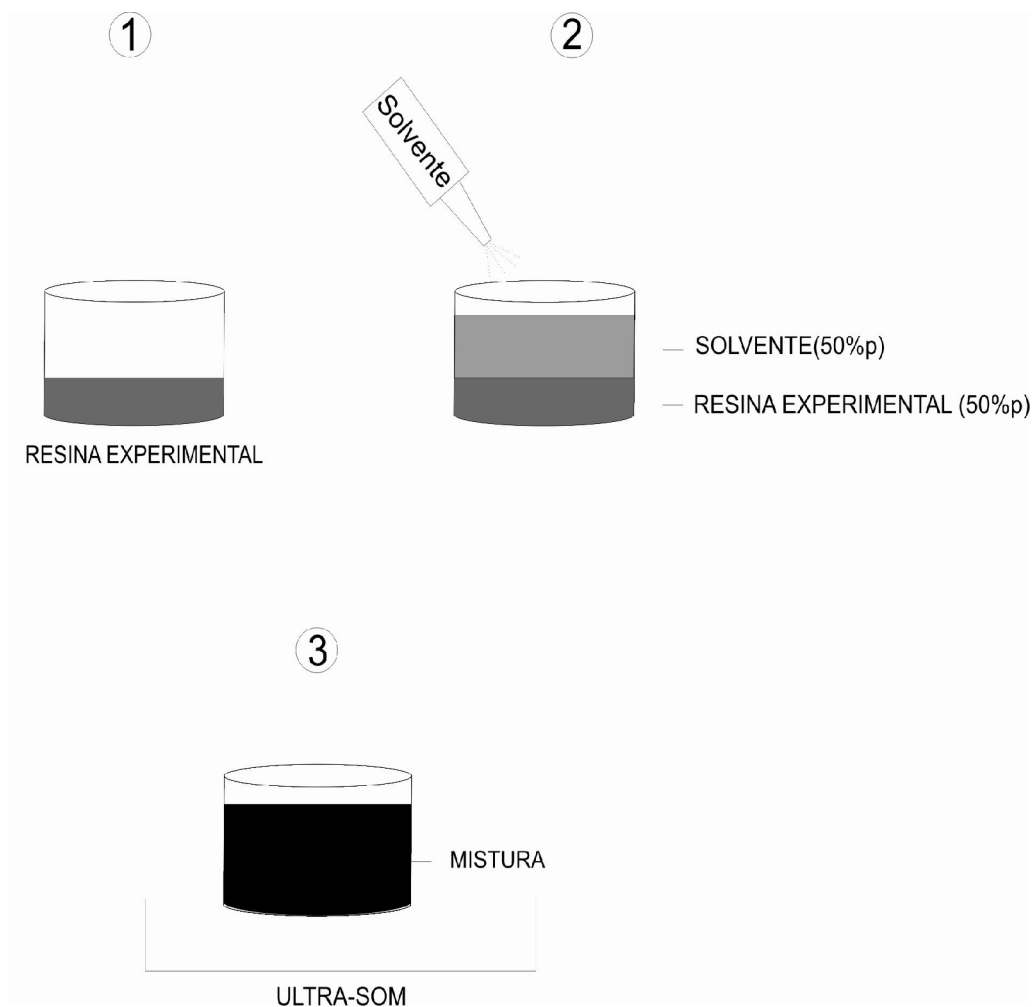
Abreviações: 2MP: Bis[2-(metacriloiloxi)etil] fosfato; Bis-GMA: bisfenol A diglicidil éter dimetacrilato; CQ: canforoquinona; EDMAB: etil N,N-dimetil-4-aminobenzoato; HEMA: 2-hidroxietil metacrilato; TEGDMA: trietileno-glicol dimetacrilato; δ<sub>d</sub>: forças de dispersão; δ<sub>p</sub>: forças polares; δ<sub>h</sub> forças para formação de pontes de hidrogênio; δ<sub>t</sub>: densidade de energia coesiva total.

As resinas empregadas neste estudo apresentam características hidrofílicas variáveis, sendo a resina R<sub>2</sub> a menos hidrofílica, a R<sub>5</sub> mais hidrofílica e a resina R<sub>3</sub> com característica hidrofílica intermediária, como esquematizado na figura 1.



**Figura 1:** - Esquema que ilustra a variação de hidrofília entre as resinas utilizadas.

Em frascos de vidro âmbar contendo, separadamente, uma dessas resinas, foi adicionado o equivalente a cinquenta por cento (50%) em peso de um dos solventes: acetona ou etanol (Merck KgaA, Darmstadt, ALEMANHA). Esses frascos foram hermeticamente vedados, e as respectivas misturas de resina/solvente foram homogeneizados em um aparelho de ultra-som (Maxiclean 750, UNIQUE- Indaiatuba, BRASIL) por 5 minutos (figura 2). As misturas contidas nos frascos foram protegidos por folhas de papel alumínio, para evitar o contato com luz, e armazenados a 4°C até o momento de serem utilizadas.



**Figura 2:** : Esquema representativo das etapas de preparo das misturas de resina/solvente - 1) resina experimental em recipiente de vidro âmbar; 2) 50% em peso de solvente adicionado a 50% em peso da resina; 3) Mistura resina-solvente homogeneizada em ultra-som.

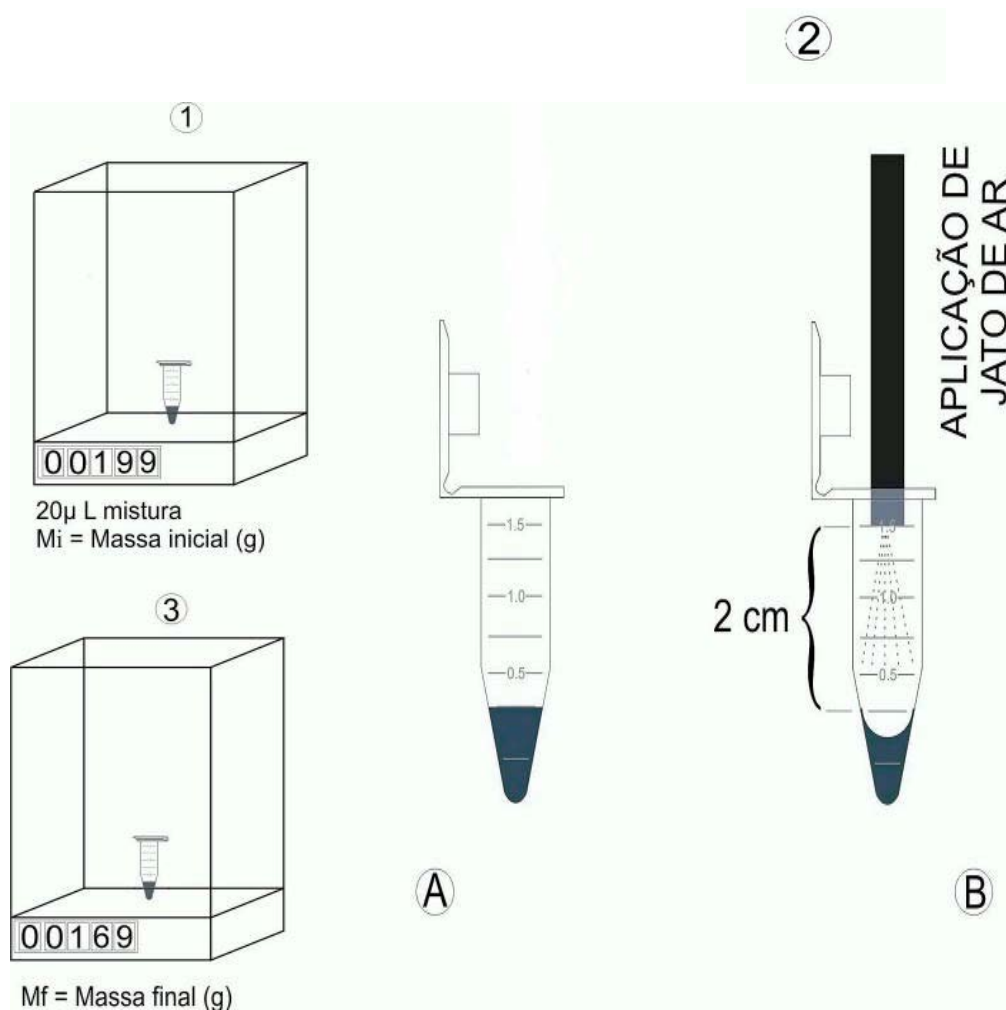
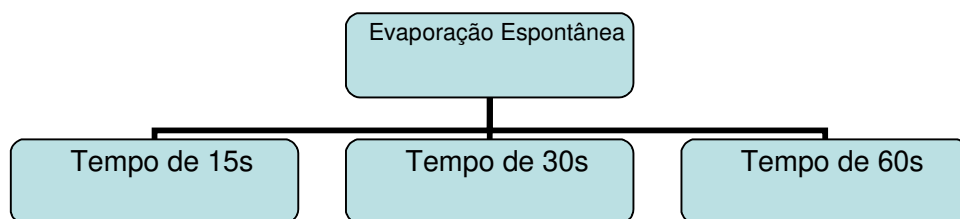
#### 4.2- MENSURAÇÃO DA VARIAÇÃO DE MASSA DAS DIFERENTES MISTURAS RESINA/SOLVENTE

O estudo foi realizado sob temperatura (23°C) e umidade relativa do ar (60%) controladas. A evaporação dos solventes foi verificada por método gravimétrico, em que a variação de massa de cada amostra foi mensurada em balança analítica de precisão (Ohio - Balance Corp, JAPÃO).

Antes de serem utilizadas, as misturas resina-solvente foram deixadas à temperatura ambiente e novamente homogeneizadas por 10 minutos em ultra-som. Com uma pipeta de alta precisão Microman M25 (Gilson Medical Eletronics S.A.- Villiers le Bel, FRANÇA) e pontas descartáveis, 20 µL de cada mistura foram dispensados em tubos plásticos (eppendorf), com capacidade volumétrica total de 1,5 ml. A massa inicial ( $m_i$ , em gramas) da mistura resina/solvente contida em cada tubo foi imediatamente mensurada em balança analítica e anotada (figura 3- Item 1). Então, a amostra foi submetida a um dos protocolos de evaporação descritos a seguir.

##### 4.2.1 Controle – Evaporação espontânea.

Após a mensuração da massa inicial, a amostra foi deixada em repouso no interior da balança analítica de modo que a evaporação do solvente pudesse ocorrer sem a interferência de qualquer agente (figura 3, item 2a). Então, a massa da amostra foi novamente anotada após 15, 30 e 60 segundos ( $m_t$ ) (figura 3, item 3). Foram realizadas cinco repetições para cada um dos grupos em estudo nas condições esquematizadas abaixo:

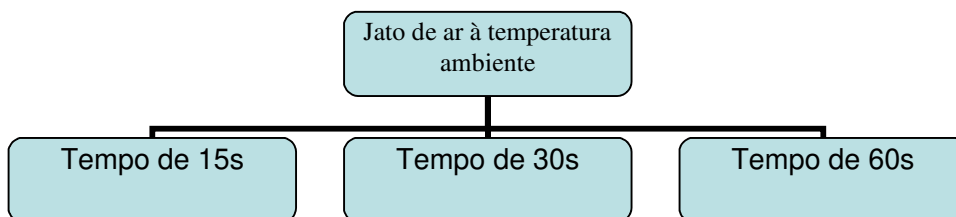


**Figura 3** Esquema que ilustra as etapas de mensuração da massa das amostras em função das condições experimentais. 1- Obtenção da massa inicial (g) de cada amostra. 2) a- Evaporação espontânea, b- Evaporação auxiliada por jato de ar à temperatura ambiente ou aquecido. 3) Massa final (g) após a aplicação do jato de ar.



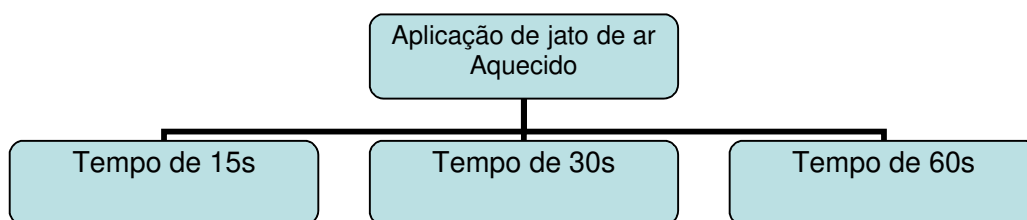
#### 4.2.2- Condição Experimental 1: Evaporação auxiliada pela aplicação de jato de ar à temperatura ambiente

Após a mensuração da massa inicial, as amostras submetidas a este protocolo receberam a aplicação de jato de ar (figura 3, item 2b), que era ejetado por uma cânula de metal (diâmetro de 0,5 mm) associada a um compressor e um conjunto de filtros de ar. Este dispositivo (cânula + compressor de ar) foi elaborado especialmente para este experimento, de modo que o controle da pressão de ejetado pudesse controlada. O jato de ar foi, então, aplicado a 2 cm da amostra, à temperatura ambiente ( $23 \pm 1^\circ\text{C}$ ), sob uma pressão de 0,68 atm. Essas medidas padronizadas (distância de aplicação do jato de ar e pressão de aplicação) visaram evitar a perda de parte da amostra por deslocamento da mesma do interior dos tubos plásticos que as continham. Assim, assegurava-se que toda a massa perdida, eventualmente observada, se desse em função exclusiva da evaporação dos componentes da amostra. O jato de ar foi aplicado por um período de 15, 30 ou 60s. Então, a massa das amostras foi novamente anotada imediatamente após esses períodos terem sido completados (figura 3, item 3). Foram realizadas oito amostras de cada condição esquematizada abaixo:



#### 4.2.3- Condição Experimental 2: Evaporação auxiliada pela aplicação de jato de ar aquecido

Após a mensuração da massa inicial (figura 4), a amostra recebeu a aplicação de jato de ar aquecido por um período de 15, 30 ou 60 segundos, como ilustrado abaixo:



Utilizou-se o mesmo dispositivo de aplicação de jato de ar empregado à temperatura ambiente, apenas que para aquecer o ar, esse dispositivo foi acoplado a um resistor elétrico. Assim, antes que chegasse ao interior da cânula aplicadora, o ar liberado pelo compressor passava pelo interior de uma serpentina de cobre aquecida pelo um resistor elétrico. A potência desse resistor foi controlada em 148,5 Watts, a fim de fornecer um jato de ar à temperatura constante de  $45 \pm 1^\circ\text{C}$  confirmada com termômetro. Com a perda de calor por dissipação, o ar que atingia a amostra tinha temperatura média de  $40 \pm 1^\circ\text{C}$ . As medidas de massa da amostra foram anotadas imediatamente após o término dos períodos indicados. Foram realizadas oito (8) amostras por grupo experimental.

A variação entre massa inicial ( $m_i$ ) e final ( $m_f$ ) das amostras, obtidas respectivamente antes e após da aplicação dos protocolos de evaporação propostos, foram transformadas em porcentagem de massa perdida (MP) aplicando-se a seguinte equação:

$$MP = \left( \frac{m_i - m_f}{m_i} \right) \times 100$$

Um experimento paralelo foi realizado a fim de verificar se as variações de massa decorrentes da aplicação dos protocolos propostos se deviam exclusivamente à evaporação dos solventes, e não dos demais componentes da mistura, ou seja, de monômeros. Assim, amostras puras de cada uma das resinas experimentais, sem adição de solvente, foram submetidas aos protocolos de evaporação descritos anteriormente.

#### 4.3- ANÁLISE ESTATÍSTICA

A partir dos dados originais de variação de massa das amostras foram calculadas as médias de percentual de massa perdida para todas as condições experimentais avaliadas, que foram submetidas à análise de variância de múltiplos fatores. O teste de Bonferroni para contraste das médias foi aplicado quando os resultados das análises de variância diagnosticaram diferenças significantes entre os fatores e/ou níveis de tratamento. Todas as análises foram realizadas com nível de significância  $\alpha=0.05$ .

## 5- RESULTADOS

A análise descritiva dos percentuais de massa perdida, verificados para todas as condições experimentais, foi expressa em termos de média e desvio-padrão e está representada na tabela 5.1.

Para facilitar a interpretação dos dados, o resultado da análise de variância será apresentado de forma segmentada, em função dos objetivos do estudo. Nas três primeiras abordagens, o efeito dos métodos de evaporação (*espontâneo, auxiliado por jato de ar à temperatura ambiente e auxiliado por ar aquecido*) foi analisado de modo que as médias (em %) de massa perdida possam ser comparadas em função dos fatores: 1- Resinas ( $R_2$ ,  $R_3$  e  $R_5$ ), 2- Solvente (acetona e etanol); e 3- Tempo de aplicação do método (15, 30 e 60s). Em outras duas abordagens, os solventes (acetona e etanol) são analisados à parte, e as médias de massa perdida foram comparadas em função dos fatores: 1- Resinas ( $R_2$ ,  $R_3$  e  $R_5$ ), 2- Métodos de Evaporação (*Espontâneo, Auxiliado por jato de ar à temperatura ambiente e auxiliado por ar aquecido*) e 3- Tempo de aplicação do método (15, 30 e 60s). Finalmente, as médias de massa perdida das amostras sem solvente (resinas puras) foram comparadas de acordo com os fatores: 1- Resinas ( $R_2$ ,  $R_3$  e  $R_5$ ), 2- Métodos de Evaporação (*Auxiliado por jato de ar à temperatura ambiente e auxiliado por ar aquecido*) e 3- Tempo de aplicação do método (15, 30 e 60s).

Tabela 5.1 – Percentual de massa perdida das resinas experimentais adicionadas de solvente (acetona ou etanol) e submetidas aos métodos de evaporação espontânea ou auxiliada pela aplicação de jato de ar à temperatura ambiente ou ar aquecido, aplicados por 15, 30 ou 60s.

Espontânea						Auxiliada por ar à temperatura ambiente						Auxiliada por ar aquecido					
Acetona			Etanol			Acetona			Etanol			Acetona			Etanol		
15s	30s	60s	15s	30s	60s	15s	30s	60s	15s	30s	60s	15s	30s	60s	15s	30s	60s
R <sub>2</sub>																	
2,26	3,39	4,28	1,56	2,08	2,60	14,72	19,61	24,56	13,68	18,99	23,81	15,83	24,30	30,10	16,54	24,18	31,13
(1,27)	(1,44)	(1,54)	(1,14)	(1,14)	(1,33)	(0,84)	(1,71)	(2,48)	(1,09)	(1,14)	(1,13)	(1,28)	(2,21)	(1,58)	(1,58)	(1,43)	(2,81)
R <sub>3</sub>																	
1,90	2,70	3,05	1,30	1,73	2,16	10,65	13,22	16,56	8,25	13,53	18,58	14,60	17,69	27,42	12,50	21,79	28,67
(1,21)	(1,34)	(1,39)	(1,07)	(1,17)	(1,26)	(1,55)	(1,94)	(1,43)	(1,52)	(1,85)	(1,46)	(0,91)	(1,74)	(2,20)	(2,58)	(2,10)	(1,93)
R <sub>5</sub>																	
1,30	2,05	2,48	1,17	1,17	1,59	9,83	10,84	14,95	6,92	9,51	15,10	12,58	21,41	29,00	11,33	21,50	29,08
(1,07)	(1,23)	(1,31)	(1,04)	(1,04)	(1,14)	(1,17)	(1,90)	(1,34)	(1,29)	(1,01)	(0,91)	(1,89)	(2,20)	(2,05)	(1,00)	(1,73)	(2,84)

\* Valores expressos em média (desvio-padrão).

O resultado da análise de variância relativo ao efeito do método de evaporação espontânea sobre o percentual de massa perdida para diferentes misturas de resina-solvente está descrito na tabela 5.2.

Tabela 5.2- Percentual de massa perdida das diferentes misturas de resina/solvente em função da *evaporação espontânea* por 15, 30 ou 60s.

Evaporação Espontânea	Acetona			Etanol		
	15s	30s	60s	15s	30s	60s
<b>R<sub>2</sub></b>	2,26	3,39	4,28	1,56	2,08	2,60
	(1,27)	(1,44)	(1,54)	(1,14)	(1,24)	(1,33)
	bc A	ab A	a A	d A	c A	c A
<b>R<sub>3</sub></b>	1,90	2,70	3,05	1,30	1,73	2,16
	(1,21)	(1,34)	(1,39)	(1,07)	(1,17)	(1,26)
	bc AB	ab AB	a AB	d A	cd AB	b AB
<b>R<sub>5</sub></b>	1,30	2,05	2,48	1,17	1,17	1,59
	(1,07)	(1,23)	(1,31)	(1,04)	(1,04)	(1,14)
	b B	ab B	a B	b A	b B	b B

\* Valores de média (desvio-padrão). Médias identificadas por letras distintas, minúsculas para análise em linha e maiúsculas em coluna, indicam diferenças significantes entre grupos ao nível de 5% (Teste de Bonferroni).

O percentual de massa perdida das misturas de resina/solvente submetidas ao método de evaporação espontânea variou entre 1,17 e 4,28%. Quando adicionada de acetona, a resina R<sub>2</sub> apresentou percentual de massa perdida significativamente maior do que a resina R<sub>5</sub>, independentemente do tempo empregado para permitir a evaporação espontânea desse solvente ( $p < 0,05$ ). Já para as misturas contendo etanol, a diferença no percentual de massa perdida entre as resinas R<sub>2</sub> e R<sub>5</sub> foi significativa apenas nos intervalos de evaporação espontânea de 30 e 60s ( $p < 0,05$ ). Embora a resina R<sub>2</sub> tenha apresentado, em todas as condições,

maior percentual de massa perdida do que a resina R<sub>3</sub>, as diferenças entre os grupos constituídos por essas resinas não foram estatisticamente significantes ( $p>0,05$ ). Da mesma forma, não foram observadas diferenças significantes nos percentuais de massa perdida entre os grupos constituídos pelas resinas R<sub>3</sub> e R<sub>5</sub> ( $p>0,05$ ). O percentual de massa perdida foi maior à medida que maior intervalo de tempo foi permitido para evaporação dos solventes, sendo que para todas as resinas, solvatadas com etanol ou acetona, as médias verificadas aos 60s foram significativamente maiores do que as observadas aos 15s ( $p<0,05$ ). A única exceção restringe-se à resina R<sub>5</sub> solvatada com etanol ( $p>0,05$ ). Os percentuais de massa perdida aos 30s, para maior parte das condições avaliadas, não diferiram significativamente dos verificados aos 15s ( $p>0,05$ ) e aos 60s ( $p>0,05$ ). As exceções se restringem aos intervalos de 15 e 30s para mistura R<sub>2</sub>/etanol e aos intervalos 30 e 60s para mistura R<sub>3</sub>/etanol ( $p<0,05$ ). Quando os solventes foram comparados dentro do mesmo intervalo de tempo, observa-se que as misturas contendo acetona apresentaram percentuais de massa perdida estatisticamente maiores do que as misturas constituídas de etanol ( $p<0,05$ ). As duas exceções observadas se restringem às misturas de R<sub>5</sub> submetidas à evaporação espontânea por 15 e 30s ( $p>0,05$ ).

O resultado da análise de variância relativo ao efeito da aplicação de jato de ar à temperatura ambiente sobre o percentual de massa perdida para diferentes misturas de resina-solvente está descrito na tabela 5.3.

Tabela 5.3- Percentual de massa perdida das diferentes misturas de resina/solvente em função da *aplicação do jato de ar à temperatura ambiente* por 15, 30 ou 60s.

Evaporação auxiliada por jato de Ar à temperatura Ambiente	Acetona			Etanol		
	15 s	30s	60s	15 s	30s	60s
<b>R<sub>2</sub></b>	14,72	19,61	24,56	13,68	18,99	23,81
	(0,84)	(1,71)	(2,48)	(1,09)	(1,14)	(1,13)
	c A	b A	a A	c A	b A	a A
<b>R<sub>3</sub></b>	10,65	13,22	16,56	8,25	13,53	18,58
	(1,55)	(1,94)	(1,43)	(1,52)	(1,85)	(1,46)
	c B	b B	a B	d B	b B	a B
<b>R<sub>5</sub></b>	9,83	10,84	14,95	6,92	9,51	15,10
	(1,17)	(1,90)	(1,34)	(1,29)	(1,01)	(0,91)
	b B	b B	a B	c B	b C	a B

\* Valores de média (desvio-padrão). Médias identificadas por letras distintas, minúsculas para análise em linha e maiúsculas em coluna, indicam diferenças significantes entre grupos ao nível de 5% (Teste de Bonferroni).

O percentual de massa perdida das misturas de resina/solvente submetidas à aplicação do jato de ar à temperatura ambiente variou entre 6,9 e 24,5. Os maiores percentuais de massa perdida foram verificados para a resina R<sub>2</sub>. Estes valores foram estatisticamente diferentes dos verificados para as resinas R<sub>3</sub> e R<sub>5</sub>, independentemente do tipo de solvente adicionado e do tempo de aplicação do jato de ar ( $p < 0,05$ ). Embora os percentuais de massa perdida da resina R<sub>3</sub> tenham sido semelhantes do que os observados para a R<sub>5</sub>, diferenças significativas entre estas resinas foram observadas apenas quando estavam solvatadas com etanol e receberam aplicação do jato de ar por 30s ( $p < 0,05$ ). O percentual de massa perdida foi, proporcionalmente, maior à medida que o



jato de ar foi aplicado por maior tempo; sendo que diferenças entre médias para os tempos de aplicação de 15 e 60s foram sempre significativas, independentemente da resina e do tipo de solvente adicionado ( $p < 0,05$ ). Diferenças entre os intervalos de aplicação de 15 e 30s e 30 e 60s também foram significativas ( $p < 0,05$ ), exceto quando comparados os intervalos de 15 e 30s para o grupo constituído pela mistura R<sub>5</sub>/acetona ( $p > 0,05$ ). Quando os solventes, acetona e etanol, são comparados sob a mesma condição, isto é, adicionados à mesma resina e submetidos ao mesmo tempo de aplicação do jato de ar, diferenças significativas entre médias de massa perdida em função desses solventes foram estatisticamente significantes apenas aos 15s de aplicação do jato de ar para as resinas R<sub>3</sub> e R<sub>5</sub> ( $p < 0,05$ ).

O resultado da análise de variância relativo ao efeito da aplicação de jato de ar aquecido sobre o percentual de massa perdida para diferentes misturas de resina-solvente está descrito na tabela 5.4.

Tabela 5.4- Percentual de massa perdida das diferentes misturas de resina/solvente em função da *aplicação do jato de ar aquecido* por 15, 30 ou 60s.

Evaporação auxiliada por jato de Ar Aquecido	Acetona			Etanol		
	15s	30s	60s	15s	30s	60s
<b>R<sub>2</sub></b>	15,83	24,30	30,10	16,54	24,18	31,13
	(1,28)	(2,21)	(1,58)	(1,58)	(1,43)	(2,81)
	c A	b A	a A	c A	b A	a A
<b>R<sub>3</sub></b>	14,60	17,70	27,42	12,50	21,80	28,67
	(0,91)	(1,74)	(2,20)	(2,58)	(2,10)	(1,93)
	d AB	c B	a A	d B	c B	a A
<b>R<sub>5</sub></b>	12,58	21,40	29,00	11,33	21,50	29,05
	(1,89)	(2,20)	(2,05)	(1,00)	(1,73)	(2,84)
	c B	b B	a A	c B	b B	a A

\* Valores de média (desvio-padrão). Médias identificadas por letras distintas, minúsculas para análise em linha e maiúsculas em coluna, indicam diferenças significantes entre grupos ao nível de 5% (Teste de Bonferroni).

O percentual de massa perdida das misturas de resina/solvente submetidas à aplicação de jato de ar aquecido variou entre 11,3 e 31,1. Os maiores percentuais de massa perdida foram verificados para a resina R<sub>2</sub>. Os percentuais de massa perdida para resina R<sub>2</sub>, adicionada de acetona ou etanol, foram significativamente maiores do que os verificados para a resina R<sub>5</sub>, na maior parte dos intervalos avaliados ( $p < 0,05$ ), exceto quando o jato de ar foi aplicado por 60s ( $p > 0,05$ ). Diferenças significativas entre as resinas R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub> foram detectadas para o tempo de aplicação de 30s quando estas resinas estavam solvatadas com acetona; e para os tempos de 15 e 30s quando solvatadas com etanol ( $p < 0,05$ ). Diferenças nas médias de percentual de massa perdida entre as resinas R<sub>3</sub> e R<sub>5</sub>, solvatadas com acetona ou etanol,

não foram significativas ( $p>0,05$ ). O percentual de massa perdida foi proporcionalmente maior à medida que o jato de ar aquecido foi aplicado por maior tempo; sendo que, independentemente da resina e do tipo de solvente adicionado, diferenças de médias entre os tempos de aplicação de 15 e 30s, 15 e 60s e 30 e 60s foram sempre significativas ( $p<0,05$ ). Não houve diferença significativa entre os percentuais de massa perdida quando os solventes, acetona e etanol, foram comparados sob a mesma condição experimental, isto é, adicionados à mesma resina e submetidos ao mesmo tempo de aplicação ( $p>0,05$ ).

Os resultados da análise de variância relativos à comparação entre os métodos de evaporação, isolando-se o fator solvente, estão expressos nas tabelas 5.5 (acetona) e 5.6 (etanol). Para simplificar a formatação das tabelas as condições *aplicação do jato de ar à temperatura ambiente* e *jato de ar aquecido* foram, respectivamente, referenciadas como “EAA” e “EAQ”. Uma vez que a análise comparativa sobre os efeitos dos fatores “tempo de evaporação” e “característica hidrofílica das resinas”, já foi realizada em cada uma das tabelas já descritas, estas não serão repetidas nas tabelas 5.5 e 5.6. Assim, a comparação entre médias de massa perdida descrita nestas tabelas se restringe à análise entre grupos dispostos na mesma linha.

Tabela 5.5- Massa perdida (%) para as resinas experimentais adicionadas de *acetona* e ocorrida por evaporação espontânea ou auxiliada pela aplicação do jato de ar à temperatura ambiente (EAA) ou aquecido (EAQ), nos intervalos de 15, 30 ou 60s.

Acetona									
	15 segundos			30 segundos			60 segundos		
	EE	EAA	EAQ	EE	EAA	EAQ	EE	EAA	EAQ
R <sub>2</sub>	2,26	14,72	15,83	3,39	19,61	24,29	4,28	24,56	30,10
	(1,27)	(0,84)	(1,28)	(1,44)	(1,71)	(2,21)	(1,54)	(2,48)	(1,58)
	f	d	d	e,f	c	b	e	b	a
R <sub>3</sub>	1,90	10,65	14,60	2,70	13,22	17,69	3,05	16,56	27,42
	(1,21)	(1,55)	(0,91)	(1,34)	(1,94)	(1,74)	(1,39)	(1,43)	(2,20)
	g	e	c,d	f,g	d	b	f	b,c	a
R <sub>5</sub>	1,30	9,83	12,58	2,05	10,84	21,41	2,48	14,95	29,00
	(1,07)	(1,17)	(1,89)	(1,23)	(1,90)	(2,20)	(1,31)	(1,34)	(2,05)
	g	e	c,d	f,g	d,e	b	f	c	a

\* Valores de média (desvio-padrão). Médias identificadas por letras minúsculas distintas (análise apenas em linha) indicam diferenças significantes entre grupos ao nível de 5% (Teste de Bonferroni).

A comparação entre grupos indica que o percentual de massa perdida para todas as resinas solvatadas com acetona variou significativamente em função do método empregado para evaporação do solvente. Maior percentual de massa perdida foi observado com a aplicação do jato de ar aquecido, em qualquer dos intervalos de evaporação avaliados, exceto para resina R<sub>2</sub> no tempo de 15 segundos ( $p>0,05$ ). Diferenças significativas foram detectadas, quando o método de evaporação com ar aquecido foi comparado aos métodos de evaporação com ar à temperatura ambiente ( $p<0,05$ ) e espontânea ( $p<0,05$ ). Diferenças entre os métodos de evaporação com ar à

temperatura ambiente e espontânea também foram significativas para maior parte das condições avaliadas ( $p < 0,05$ ).

Tabela 5.6- Massa perdida (%) para as resinas experimentais adicionadas de *etanol* e ocorrida por evaporação espontânea ou auxiliada pela aplicação do jato de ar à temperatura ambiente (EAA) ou aquecido (EAQ), nos intervalos de 15, 30 ou 60s.

Etanol									
	15 segundos			30 segundos			60 segundos		
	EE	EAA	EAQ	EE	EAA	EAQ	EE	EAA	EAQ
<b>R<sub>2</sub></b>	1,56 (1,14) f	13,68 (1,09) d	16,54 (1,58) c,d	2,08 (1,14) e,f	18,99 (1,14) c	24,18 (1,43) b	2,60 (1,33) e	23,81 (1,13) b	31,13 (2,81) a
<b>R<sub>3</sub></b>	1,30 (1,07) f	8,25 (1,52) d	12,50 (2,58) c	1,73 (1,17) f	13,53 (1,85) c	21,79 (2,10) b	2,16 (1,26) e	18,58 (1,46) b	28,67 (1,93) a
<b>R<sub>5</sub></b>	1,17 (1,04) f	6,92 (1,29) e	11,33 (1,00) d	1,17 (1,04) f	9,51 (1,01) d	21,50 (1,73) b	1,59 (1,14) f	15,10 (0,91) c	29,08 (2,84) a

\* Valores de média (desvio-padrão). Médias identificadas por letras minúsculas distintas (análise apenas em linha) indicam diferenças significantes entre grupos ao nível de 5% (Teste de Bonferroni).

A tabela 5.6 mostra que na comparação entre os grupos constituídos por resinas solvatadas com etanol, o percentual de massa perdida também variou significativamente em função do método empregado para evaporação desse solvente. Maior percentual de massa perdida foi observado com a aplicação do jato de ar aquecido, em qualquer dos intervalos de evaporação avaliados. Diferenças significativas foram detectadas quando o método de evaporação com

aplicação de jato de ar aquecido foi comparado aos métodos de evaporação com ar à temperatura ambiente ( $p < 0,05$ ) e espontânea ( $p < 0,05$ ). Da mesma forma, os percentuais de massa perdida obtidos pela aplicação do ar à temperatura ambiente foram significativamente maiores do que aqueles obtidos pela evaporação espontânea, para todas as misturas e intervalos de aplicação avaliados ( $p < 0,05$ ).

A tabela 5.7 expressa o resultado do efeito da aplicação dos métodos de evaporação auxiliados pela aplicação dos jatos de ar à temperatura ambiente e aquecido nas resinas experimentais sem solventes. Como explicado, o objetivo desse experimento foi o de verificar se aplicação desses métodos de evaporação poderia eliminar outros componentes das resinas, que não, exclusivamente, os solventes adicionados.

Tabela 5.7- Massa perdida (%) das resinas experimentais *sem solvente* em função da aplicação do jato de ar à temperatura ambiente ou aquecido por 15, 30 ou 60s.

Resinas sem Solvente	Jato de ar à temperatura ambiente			Jato de ar aquecido		
	15s	30s	60s	15s	30s	60s
<b>R<sub>2</sub></b>	0,63	0,66	0,73	1,20	1,24	1,24
	(0,23)	(0,17)	(0,03)	(0,31)	(0,24)	(0,10)
	b A	b A	b B	a A	a A	a B
<b>R<sub>3</sub></b>	0,76	0,83	0,96	1,39	1,67	1,76
	(0,26)	(0,18)	(0,35)	(0,22)	(0,26)	(0,31)
	b A	b A	b A	a A	a A	a A
<b>R<sub>5</sub></b>	0,84	0,87	0,92	1,43	1,56	1,55
	(0,17)	(0,15)	(0,27)	(0,43)	(0,53)	(0,18)
	b A	b A	b A	a A	a A	a A

\* Valores de média (desvio-padrão). Médias identificadas por letras distintas, minúsculas para análise em linha e maiúsculas em coluna, indicam diferenças significantes entre grupos ao nível de 5% (Teste de Bonferroni).

O percentual de massa perdida das amostras sem solvente é praticamente desprezível, variando entre 0,6 e 1,7. Estes percentuais, na maior parte dos casos, refletiram uma variação em termos absolutos equivalente a 0,0002 g, valor que é considerado dentro da margem de erro previsto pelo uso da balança analítica. Variações superiores a 0,0002 g foram observadas apenas quando da aplicação do jato de ar aquecido pelo período mais longo (60s) e para as resinas R<sub>3</sub> e R<sub>5</sub>. Entretanto, as variações de massa para esta condição foram inferiores às observadas para a condição em que as resinas solvatadas foram submetidas à evaporação espontânea. Desta forma, parece lícito considerar que as variações de massa observadas para as diferentes misturas de resina-solvente submetidas aos diferentes métodos

empregados neste estudo ocorreram em função, primordialmente, da evaporação do solvente.



## 6-DISCUSSÃO

A constatação de que a presença dos solventes orgânicos no momento de polimerização de sistemas adesivos representa uma desvantagem adicional para o desempenho dos adesivos simplificados (Jacobsen & Söderholm, 1995; Paul *et al.*, 1999; De Munck *et al.*, 2003; Carrilho *et al.*, 2004; Cho & Dickens, 2004; Cadenaro *et al.*, 2005; Ito *et al.*, 2005) fomentou o interesse pelo desenvolvimento deste estudo. A utilização de resinas experimentais resultou da necessidade de compararmos adesivos com características hidrofílicas distintas, classificados de acordo com seus respectivos parâmetros de solubilidade de Hoy (Yiu *et al.*, 2005; Pashley *et al.*, 2007). Parâmetros de solubilidade de Hoy têm sido utilizados para prever a capacidade de determinados fluidos em estabelecer ligações intermoleculares com outros fluidos ou sólidos, fornecendo potencial miscibilidade entre os mesmos (Van Krevelen, 1990; Barton, 1991). Buscando tirar vantagem desta propriedade, alguns autores têm proposto a utilização dos parâmetros de solubilidade para estimar a relativa característica hidrofílica/hidrofóbica de resinas de composição conhecida (Pashley *et al.*, 2007). O cálculo destes parâmetros exige conhecimento da exata composição e proporção dos componentes do material, informação que não é divulgada pelos fabricantes dos sistemas adesivos comerciais. Adicionalmente, o desenho experimental deste estudo exigia que as resinas, a princípio, não contivessem solvente, para que eliminação do solvente adicionado em quantidade conhecida e controlada pudesse ser, acuradamente, avaliada pelo método gravimétrico.

Nenhum dos tratamentos aplicados foi capaz de eliminar completamente o solvente adicionado às resinas, independente da característica hidrofílica das mesmas. No entanto, o percentual de solvente retido aumentou de acordo com a característica hidrofílica das

resinas. Independentemente do tipo de solvente ou do método de evaporação aplicado, a resina mais hidrofílica ( $R_5$ ) foi a que apresentou maior retenção de solvente, ou seja, menor percentual de massa perdida. Ao contrário, o maior percentual de massa perdida ocorreu com a resina  $R_2$ , provavelmente, devido à sua característica mais hidrofóbica. Este resultado está de acordo com estudos prévios que mostram que a polaridade da resina, isto é, a concentração de sítios polares presentes nos monômeros, pode favorecer a interação com as moléculas do solvente (Ito *et al.*, 2005; Yiu *et al.*, 2005; Yiu *et al.*, 2006). Acredita-se que essa interação seja determinada pela formação de pontes de hidrogênio entre os sítios polares dos monômeros e solventes orgânicos (King *et al.*, 2005a; Ferracane, 2006).

Quando se observa seu potencial de interação (e/ou miscibilidade) com outras soluções, em função dos parâmetros de solubilidade de Hoy, nota-se que a resina  $R_2$  apresenta capacidade para formação de pontes de hidrogênio ( $\delta_h$ ) e interações polares ( $\delta_p$ ) menores quando comparados aos respectivos parâmetros das resinas  $R_3$  e  $R_5$  (Quadro 1). Isto sugere que a maior alteração de percentual de massa, ou seja, a maior evaporação do solvente observada para a resina  $R_2$  esteja relacionada ao fato de que esta apresenta menor número de sítios polares disponíveis para interação com as moléculas do solvente. A substituição do monômero diluente TEGDMA (trietileno-glicol dimetacrilato) pelo HEMA (2-hidroxietil metacrilato) nas resinas  $R_3$  e  $R_5$ , as prove de um grupamento polar adicional –OH (hidroxil) para formação de pontes de hidrogênio com o solvente. Como resultado a capacidade de ligação intermolecular dos solventes orgânicos com os monômeros dessas resinas é aumentada (Yiu *et al.*, 2005). A resina  $R_5$  ainda contém 2MP (Bis[2-(metacriloiloxi)etil] fosfato), um monômero que apresenta um grupamento fosfato funcional, que aumenta ainda mais as chances de interação com o solvente, dificultando sua evaporação

(Yiu *et al.*, 2005). Os monômeros mais comumente empregados nos sistemas adesivos comerciais (HEMA, BPDM, MDP, PENTA) são constituídos por moléculas com grupamentos hidroxil, carboxil e fosfato, as quais, justamente, tendem a formar pontes de hidrogênio com os solventes polares (Ferracane, 2006).

A importância da aplicação do jato de ar para evaporação dos solventes pode ser observada quando notamos o percentual de massa perdida para os diferentes períodos de evaporação espontânea (entre 1,17 e 4,28%). Este valor percentual é muito baixo quando comparado com o percentual de massa perdida após aplicação do jato de ar (6,9 a 30,1%), esteja este aquecido ou à temperatura ambiente. Os resultados deste estudo também mostraram que períodos de evaporação mais longos do que os indicados pelos fabricantes (Apêndice) favorecem a evaporação do solvente. Paralelamente, estudos demonstraram que o maior tempo de aplicação do adesivo se reflete em aumento da resistência de união dos sistemas adesivos convencionais (Jacobsen & Söderholm, 1995; El- Din & El-Mohsen, 2002; Hashimoto *et al.*, 2004; Cardoso *et al.*, 2005). A partir dessas observações, pode-se inferir que a eliminação do solvente e o aumento da resistência da interface resina/substrato dental estejam intrinsecamente relacionados; já que o aumento no tempo de aplicação do adesivo favorece tanto a eliminação do solvente e da água presente na dentina (Cardoso *et al.*, 2005; Nunes *et al.*, 2006), quanto permite que a infiltração dos monômeros pelos espaços interfibrilares da dentina desmineralizada seja mais efetiva (Nakabayashi & Pashley, 1998).

Em linhas gerais, as resinas solvatadas com acetona, mostraram um maior percentual de massa perdida, quando submetidas à evaporação espontânea. Esta tendência pode estar baseada na capacidade intrínseca de evaporação desses solventes. A acetona apresenta pressão de vapor relativamente alta (184 mmHg a 20° C)

quando comparada com o etanol (43,9 mmHg a 20° C), e por isso, apresenta maior facilidade de evaporação (Lide, 1993; Jacobsen & Söderholm, 1998; Pashley *et al.*, 1998). Adicionalmente, o parâmetro de solubilidade para formação de pontes de hidrogênio do solvente acetona é igual a  $11 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ , enquanto que do etanol é igual a  $20 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$  (Burke, 1984; Pashley *et al.* 2001). Portanto, a possibilidade de interação da acetona com grupos funcionais dos monômeros resinosos é apenas metade daquela exibida pelo etanol, e provavelmente por isso a acetona apresenta maior facilidade em se deslocar do interior do adesivo.

Entretanto, de forma surpreendente, não houve diferença entre os percentuais de massa perdida quando os solventes, acetona e etanol, foram comparados quando adicionados à mesma resina e submetidos ao mesmo tempo de aplicação do jato de ar à temperatura ambiente ou aquecido. Deste modo, podemos uma vez mais reiterar a necessidade de que sejam utilizados recursos como a aplicação do jato de ar à temperatura ambiente e, quando possível aquecido, por intervalos de tempo superiores aos sugeridos pelos fabricantes dos adesivos comerciais, de modo que estes materiais possam ser polimerizados com menores quantidades de solvente residual possível, independentemente do tipo de solvente presente em sua composição.

A eliminação do solvente auxiliada por jato de ar aquecido resultou em médias, significativamente, maiores de massa perdida quando comparadas às proporcionadas pela aplicação do jato de ar à temperatura ambiente, independentemente do solvente adicionado. Pode-se sugerir que o aumento da temperatura do jato de ar forneceu quantidade de energia à mistura resina/solvente, suficiente para aumentar a movimentação molecular e, sobretudo, facilitar o rompimento das ligações intermoleculares formadas pelo solvente e pelos grupos polares mais hidrofílicos. Tanto é que aplicação do jato de

ar aquecido por 60 segundos favoreceu, significativamente, a evaporação dos solventes (acetona e etanol) acrescidos na resina mais hidrofílica ( $R_5$ ), fazendo com que esta apresentasse um percentual de massa perdida similar à resina menos hidrofílica ( $R_2$ ).

Segundo Hashimoto e colaboradores (2006), 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 a, b; Tay & Pashley, 2003; King *et al.*, 2005b; Hashimoto *et al.*, 2005).

Os padrões de difusão de fluidos aquosos através do adesivo polimerizado podem ocorrer por meio de dois mecanismos: através do “volume livre” da resina ou pela interação com seus sítios polares. Enquanto no primeiro mecanismo, os fluidos se difundem através das porosidades sem que haja uma relação mútua entre as moléculas polares, no segundo, os fluidos aquosos se difundem através do material se ligando sucessivamente aos sítios hidrofílicos presentes nos domínios polares do polímero (Bellenger & Verdu, 1989). É mais provável que o transporte de água através de resinas hidrofílicas obedeça a “teoria da interação”, em que a característica hidrofílica da resina tem papel mais essencial (Van Landingham *et al.*, 1999). No entanto, o “volume livre” dessas resinas influencia a configuração

espacial dos seguimentos moleculares e, assim, exerce um efeito secundário na difusão de fluidos entre as cadeias poliméricas. Neste contexto, a presença de solvente residual no interior da resina cumpre um papel crucial. Isto porque, à medida que os fluidos intra e extra-orais permeiam a estrutura da resina, as moléculas de solvente retidas são gradativamente solubilizadas (Ferracane, 2006) contribuindo, portanto com o aumento do volume livre da resina. Em consequência, a difusão de mais fluido é facilitada (Soles *et al.*, 1998).

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). Como consequência, as propriedades mecânicas e biológicas da resina (neste caso, do sistema adesivo e da interface de união que constituem com o dente) serão permanentemente alteradas por estes eventos, que terão reflexo negativo sobre o desempenho clínico desses materiais (De Munck *et al.*, 2003; Koshiro *et al.*, 2005).

Ainda que a remoção total do solvente antes da polimerização do adesivo seja praticamente inviável, a aplicação de jato de ar por períodos mais longos que atualmente aconselhado (Apêndice), para remoção de maior quantidade possível de solvente é, portanto, imprescindível. Outra manobra útil seria, por exemplo, aplicar o adesivo sob constante agitação de modo a favorecer a evaporação do solvente e, concomitantemente, a infiltração dos monômeros (Jacobsen & Söderholm, 1998; Dal-Bianco *et al.*, 2006) no substrato dentário. Finalmente, e combinado ao demais recursos mencionados, o presente estudo demonstra que a utilização de jato de ar aquecido também pode se constituir como uma manobra eficiente na evaporação dos solventes,

sobretudo em sistemas adesivos mais hidrofílicos. Entretanto, antes que o jato de ar aquecido seja adotado como protocolo, estudos devem ser conduzidos para estabelecer se essa conduta pode trazer algum um efeito deletério aos tecidos vitais dos dentes.

O uso de adesivos livres de solvente representaria a condição ideal para que resinas adesivas pudessem ser melhor polimerizadas. No entanto, isto ainda parece, por enquanto, inviável, visto que a presença do solvente é necessária à infiltração dos monômeros pelos espaços interfibrilares da dentina desmineralizada e, intencionalmente, saturada com água ou soluções aquosas. Estudos futuros devem encarar o desafio de tentar viabilizar o uso de adesivos constituídos por monômeros com mínima quantidade de sítios polares (i.e. menos hidrofílicos), que sejam aplicados sobre a dentina saturada com solventes anidros, como o etanol (Nishitani *et al.*, 2006; Sadek *et al.*, 2007), o que provavelmente garantiria a formação de interfaces adesivas menos susceptíveis à sorção de fluidos e, portanto, mais estáveis em longo prazo.

## 7-CONCLUSÃO

Com base nos resultados deste estudo é possível concluir que:

- Nenhum dos métodos propostos foi capaz de eliminar por completo os solventes incorporados às resinas experimentais;
- A eliminação dos solventes por evaporação espontânea é reduzida, mesmo após o período de 60s;
- O aumento do tempo de aplicação de qualquer um dos métodos de evaporação favoreceu a eliminação de ambos solventes;
- A eliminação dos solventes variou em função da característica hidrofílica da resina experimental, sendo proporcionalmente maior para a resina menos hidrofílica;
- A aplicação de jato de ar aquecido favoreceu a eliminação dos solventes de todas as resinas avaliadas, sobretudo das mais hidrofílicas;
- A eliminação da acetona foi proporcionalmente maior à de etanol apenas quando as misturas resina/solvente foram submetidas ao método de evaporação espontânea.



## REFERÊNCIAS\*

Bellenger V, Verdu J. Structure-properties relationship for densely crosslinked epoxy-amine systems based on epoxide or amine mixtures. *J Mater Sci.*1989; 24: 63-8.

Brännström M, Vojinovic O. Response of the dental pulp to invasion of bacteria around three filling materials. *J Dent Child.* 1976 mar/apr; 43 (2): 83-9.

Barton AFM. Handbook of solubility parameters and other cohesive parameters. In: *Expanded Cohesion Parameters*. 2ed. Boca Raton; 1991. cap. 5: p. 69-156.

Bouillaguet S, Duroux B, Ciucchi B, Sano H. Ability of adhesive systems to seal dentin surfaces an in vitro study. *J Adhes Dent.* 2000 Autumn; 2(3): 201-208.

Burke J. In: *Solubility parameters: theory and application*. Jensen C, editor. AIC book and Paper Group Annual. Vol. 3, 1984. p.13-58.

Cadenaro M, Antonioli F, Sauro S, Tay FR, Di Lenarda R, Prati C, et al. Degree of conversion and permeability of dental adhesives. *Eur J Oral Sci.* 2005 Dec; 113(6): 525-3.

Cardoso PC, Loguercio AD, Vieira LC, Baratieri LN, Reis A. Effect of prolonged application times on resin-dentin bond strengths. *J Adhes Dent.* 2005 Summer; 7(2): 143-9.

Carrilho MRO, Carvalho RM, de Goes MF, di Hipolito V, Geraldeli S, Tay FR, et al. Chlorhexidine preserves dentin bond in vitro. *J Dent Res.* 2007 Jan; 86(1): 90-4.

Carrilho MRO, Carvalho RM, Tay FR, Pashley DH. Effects of storage media on mechanical properties of adhesive systems. *Am J Dent.* 2004; 17(2): 104-8.

---

\* De acordo com a norma da UNICAMP/FOP, baseadas na norma do International Committee of Medical Journal Editors – Grupo de Vancouver. Abreviaturas dos periódicos em conformidade com Medline.

Carrilho MRO, Carvalho RM, Tay FR, Yiu CK, Pashley DH. Durability of resin-dentin bonds related to water and oil storage. *Am J Dent*. 2005a; 18: 315-319.

Carrilho MRO, Tay FR, Pashley DH, Tjäderhane L, Carvalho RM. Mechanical stability of resin-dentin bond components. *Dent Mater*. 2005b; 21: 232-241.

Carvalho RM, Carrilho MRO, Pereira LCG, Garcia FCP, Marquezini Jr L, Silva SMA et al. Sistemas adesivos: fundamentos para aplicação clínica. *Biodonto*, 2004 jan/fev; 2(1): 9- 86.

Carvalho RM, Ciucchi, B, Sano H, Yoshiyama, M, Pashley, DH. Resin diffusion through demineralized dentin matrix. *Rev Odontol USP*. 1999 out/dez; 13 (4): 417-24.

Carvalho RM, Yoshiyama M, Pashley DH. In vitro study on the dimensional changes of human dentine after demineralization. *Arch Oral Biol*. 1996 Apr; 41(4): 369-77.

Chappel RP, Eick JD, Mixson JM, Theisen FC. Shear bond strength and scanning electron microscopic observation of four dentinal adhesives. *Quintessence Int*. 1990; 21(4): 303-10.

Chersoni S, Suppa P, Breschi L, Ferrari M, Tay FR, Pashley DH et al. Water movement in the hybrid layer after different dentin treatments. *Dent Mat*. 2004 Nov; 20(9): 796-803.

Cho BH, Dickens SH. Effects of the acetone content of single solution dentin bonding agents on the adhesive layer thickness and the microtensile bond strength. *Dent Mater*. 2004 Feb; 20(2): 107-15.

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

Dal-Bianco K, Pellizzaro A, Patzlaft R, de Oliveira Bauer JR, Loguercio AD, Reis A. Effects of moisture degree and rubbing action on the immediate resin-dentin bond strength. *Dent Mater*. 2006; 22(12): 1150-6.

El-Din AK, Abd El-Mohsen MM. Effect of changing application times on adhesive systems bond strengths. *Am J Dent*. 2002; 15(5): 321-4.

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

Frankenberger R, Perdigão J, Rosa BT, Lopes M. "No-bottle" vs "multi-bottle" dentin adhesives-a microtensile bond strength and morphological study. Dent Mater. 2001; 17: 373-80.

Fusayama T, Nakamura M, Kurosaki N, Iwaku M. Non-pressure adhesion of a new adhesive restorative resin. J Dent Res. 1979 Apr; 58(4): 1364-70.

Giannini M, Carvalho RM, Martins LR, Dias CT, Pashley DH. The influence of tubule density and area of solid dentin on bond strength of two adhesive systems to dentin. J Adhes Dent. 2001; 3 (4): 315-24.

Gwinnett, A.J. Moist versus dry dentin: its effect on shear bond strength. Amer J Dent. 1992 Jun; 5 (3): 127-9.

Hashimoto M, Tay FR, Svizero NR, de Gee AJ, Feilzer AJ, Sano H, et al. The effects of common errors on sealing ability of total-etch adhesives. Dent Mater. 2006; 22 (6): 560-8. Epub 2005 Nov 14.

Hashimoto M, Sano H, Yoshida E, Hori M, Kaga M, Oguchi H, et al. Effects of multiple adhesive coatings on dentin bonding. Oper Dent. 2004; 29(4): 416-23.

Hashimoto M, Tay FR, Ito S, Sano H, Kaga M, Pashley DH. Permeability of adhesive resin films. J Biomed Mater Res B Appl Biomater. 2005 Aug; 74(2):699-705.

Hoy Solubility Parameter Calculation [programa de computador] Germany. Computer Chemistry Consultancy. disponível em URL=<http://www.compchemcons.com> [2002].

Itthagarun A, Tay FR, Pashley DH, Wefel JS, Garcia-Godoy F, Wei SH. Single-step, self-etch adhesives behave as permeable membranes after polymerization. Part III. Evidence from fluid conductance and artificial caries inhibition. Am J Dent. 2004 Dec; 17(6): 394-400.

Ito S, Hashimoto M, Wadgaonkar B, Svizero N, Carvalho RM, Yiu C, et al. Effects of resin hydrophilicity on water sorption and changes in modulus of elasticity. *Biomaterials*. 2005 Nov; 26(33): 6449-59

Jacobsen T, Soderholm KJ. Some effects of water on dentin bonding. *Dent. Mater*. 1995 Mar; 11(2): 132-6.

Jacobsen T, Soderholm KJ. Effect of primer solvent, primer agitation, and dentin dryness on shear bond strength to dentin. *Am J Dent*. 1998 Oct; 11(5): 225-8.

Kanca III, J. Effect of primer dwell time on dentin bond strength. *Gen Dent*. 1998 Nov/Dec; 46(6): 608-12.

Kanca, J. Improved bond strength through acid etching of dentin and bonding to wet dentin surfaces, *J Americ Dent Assoc*. 1992b Sep; 123(9): 35-43.

Kanca, J. Resin bonding to wet substrate. I-Bonding to dentin. *Quintessence Int*. 1992a Jan; 23(1): 39-41.

King NM, Tay FR, Pashley DH, Hashimoto M, Ito S, Brackett WW, et al. Conversion of one-step to two-step self-etch adhesives for improved efficacy and extended application. *Am J Dent*. 2005a; 18(2): 126-34.

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

Koshiro K, Inoue S, Sano H, De Munck J, Van Meerbeek B. In vivo degradation of resin-dentin bonds produced by a self-etch and an etch-and-rinse adhesive. *Eur J Oral Sci*. 2005 Aug; 113(4): 341-8.

Lide RR, editor. *CRC Handbook of chemistry and physics*. Chemical Rubber Co. Cleveland; 1993. p. 3-21, p. 3-237.

Malacarne J, Carvalho RM, de Goes MF, Svizero N, Pashley DH, Tay FR, et al. Water sorption/solubility of dental adhesive resins. *Dent Mater*. 2006 Oct; 22(10): 973-80. Epub 2006 Jan 6

Marquezini L Jr, Carvalho NTA, Pazinato F, Manso AP, Silva SAM, Tay FR, et al. Effect of water content on the mechanical properties of experimental adhesive resin blend. J Dent Res. in press

Mjör I, Moorhead J. Reasons for replacement of restorations in permanent teeth in general dental practice. Int Dent J. 2000; 50:361-366.

Mjör I. The reasons for replacement and the age of failed restorations in general dental practice. Acta Odont Scan. 1997, 55: 57-63.

Nakabayashi N, Kojima K, Masuhara E. The promotion of adhesion by the infiltration of monomers into tooth substrates. J Biomed Mater Res. 1982; 16: 265-273.

Nakabayashi N, Pashley DH. Hybridization of dental hard tissues. Tokyo: Quintessence; 1998. 129p.

Nakabayashi, N.; Takarada, K. Effect of HEMA on bonding to dentin. Dent Mater. 1992 Mar; 8(2): 125-30.

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

Nunes TG, Garcia FC, Osorio R, Carvalho R, Toledano M. Polymerization efficacy of simplified adhesive systems studied by NMR and MRI techniques. Dent Mater. 2006 Jan; 22(10): 963-72.

Pashley DH, Agee KA, Nakajima M, Tay FR, Carvalho RM, Terada RS, et al. Solvent-induced dimensional changes in EDTA-demineralized dentin matrix. J Biomed Mater Res. 2001; 56(2): 273-81.

Pashley DH, Carvalho RM. Dentine permeability and dentine adhesion. J Dent. 1997 Sep; 25(5): 355-72.

Pashley DH, Ciucchi B, Sano H, Horner JA. Permeability of dentin to adhesive agents. Quintessence Int. 1993 Sep; 24(9) : 618-31.

Pashley DH, Tay FR, Carvalho RM, Rueggeberg FA, Agee KA, Carrilho M, et al. From dry bonding to water-wet bonding to ethanol-wet bonding. A review of the interactions between dentin matrix and solvated resins using a macromodel of the hybrid layer. Am J Dent. 2007 Feb; 20(1): 7-20.

Pashley EL, Zhang Y, Lockwood PE, Rueggeberg FA, Pashely DH. Effects of HEMA on water evaporation from water-HEMA on water evaporation from water-HEMA mixtures. *Dent Mater*. 1998; 14(1): 6-10.

Paul SJ, Leach M, Rueggeberg FA, Pashley DH. Effect of water content on the physical properties of model dentine primer and bonding resins. *J Dent*. 1999; 27(3):209-14.

Perdigão J. Dentin bonding as a function of dentin structure. *Dent Clin North Am*. 2002 Apr; 46(2): 277-301.

Perdigão J, Frankerberger R. Effect of solvent and rewetting time on dentin adhesion. *Quintessence Int*. 2001 May; 32(5): 385-90.

Perdigão J, Swift EJ Jr, Lopes GC. Effects of repeated use on bond strengths of one-bottle adhesives. *Quintessence Int*. 1999 Dec; 30(12): 819-23.

Reis A, Loguercio AD, Azevedo CLN, Carvalho RM, Singer JM, Grande RHM. Moisture spectrum of demineralized dentin for adhesive systems with different solvent bases. *J Adhes Dent*. 2003; 5(3): 183-92.

Sadek FT, Pashley DH, Nishitani Y, Carrilho MRO, Donnelly A, Ferrari M et al. Application of hydrophobic resin adhesives to acid-etched dentine with an alternative wet bonding technique. *J Biomater Res Part A*. in press.

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

Soles CL, Chang FT, Bolan BA, Hristov HA, Gidley DW, Yee AF. Contributions of the nanovoid structure to the moisture absorption properties of epoxy resins. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*. 1998; 36: 3035-3048.

Spencer P, Wang Y. Adhesive phase separation at the dentin interface under wet bonding conditions. *J Biomed Mater Res*. 2002 Dec; 62(3): 447-56.

Tay Fr, Gwinnett Ja, Wei, HY. Micromorphological spectrum from overdrying to overwetting acid-conditioned dentin in water-free, acetone-based, single-bottle primer/adhesives. *Dent Mater*. 1996a; 12(4): 236-44.

Tay FR, Gwinnett JA, Wei HY. Relation between water content in acetone/alcohol-based primer and interfacial ultrastructure. *J Dent*. 1998; 26(2): 147-56.

Tay FR, Gwinnett JA, Wei HY. The overwet phenomenon: an optical, micromorphological study of surface moisture in the acid-conditioned, resin-dentin interface. *Amer J Dent*. 1996b; 9(1): 43-8.

Tay FR, Gwinnett JA, Wei HY. The overwet phenomenon in two-component acetone-based primers containing aryl amine and carboxylic acid monomers. *Dent Mater*. 1997; 13(2): 118-27.

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

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

Tay FR, Pashley DH. Water treeing- a potential mechanism for degradation of dentin adhesives. *Am J Dent*. 2003; 16(1): 6-12.

Van Dijken, JWV. Clinical evaluation of three adhesive systems in class V non-carious lesions. *Dent Mater*. 2000; 16: 285-291.

Van Krevelen DW. Properties of polymers. Their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions. 3.ed. New York: Elsevier; 1990.

Van Landingham MR, Ediljee RF, Gillespie JW. Moisture diffusion in epoxy systems. *J Appl Polym Sci*. 1999; 71: 787-789.

Van Landuyt KL, Peumans M, Munck JD, Lambrechts P, Meerbeek BV. Extension of a one-step self-etch adhesive into a multi-step adhesive. *Dent Mater*. 2005 Nov; 17: 1-12.

Van Meerbeek B, De Munck J, Yoshida Y, Inoue S, Vargas M, Vijay P, et al. Buonocore memorial lecture. Adhesion to enamel and dentin: current status and future challenges. *Oper Dent*. 2003 May-Jun; 28(3): 215-35.

Van Meerbeek B, Dhen A, Goret-Nicaise M, Braem M, Lambrechts P, Vanherle G. Comparative SEM and TEM examination of the ultrastructure of the resin-dentin interdiffusion zone. *J Dent Res*. 1993 Feb; 72: 495-501

Wang Y, Spencer P. Hybridization efficiency of the adhesive/dentin interface with wet bonding. J Dent Res. 2003 Feb; 82(2): 141-145.

Wang Y, Spencer P. Interfacial chemistry of class II composite restoration: structure analysis. J Biomed Mater Res. 2005; 75: 580-587.

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

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 Mar; 27(9): 1695-703.

Yiu CK, Pashley EL, Hiraishi N, King NM, Goracci C, Ferrari M, et al. Solvent and water retention in dental adhesive blends after evaporation. Biomaterials. 2005 Dec; 26(34): 6863-72.



## APÊNDICE

Demonstrativo das recomendações dos fabricantes no regime de aplicação de jato de ar para a evaporação dos solventes em algumas marcas comerciais.

<b>Marca comercial</b>	<b>Número de Passos</b>	<b>Solventes</b>	<b>Tempo de aplicação de jato de ar recomendado</b>
Adper Single Bond 2 (3M/ESPE)	2	Água –etanol	“seque gentilmente” por 5 segundos
All bond 2 (Bisco)	3	Etanol, Acetona/água	5 a 6 segundos
Excite (Ivoclar/Vivadent)	2	Etanol	1 a 3 segundos
Gluma Comfort Bond (Heraeus Kulzer)	2	Etanol	2 a 5 segundos
One coat bond (coltène)	2	Água	2 segundos
One step Plus (Bisco)	2	Acetona	“suave aplicação de jato de ar”
Optibond All in One (Kerr)	1	Água, acetona e etanol	5 segundos no mínimo
Optibond FL (Kerr)	3	Água e etanol	5 segundos
Prime&Bond NT (Caulk/Dentsply)	2	Acetona	5 segundos no mínimo
Probond (Caulk/Dentsply)	2	Acetona e álcool	5 segundos no mínimo
Scotchbond MP (3M/ESPE)	3	Água	“secar levemente por 5 segundos”

Fonte: Informações descritas nas bulas que acompanham os produtos ou descritas nos *websites* de cada fabricante.

## ANEXO

```

OBSERVATIONS (N=468): all
ANALYSIS: Multiple regression and ANOVA
RESPONSE: ppm
FACTORS: ar resina solvente tempo
CLASSES: ar resina solvente tempo
Model:  AR, RESINA, SOLVENTE, TEMPO, AR*RESINA, AR*SOLVENTE,
AR*TEMPO, RESINA*SOLVENTE, RESINA*TEMPO, SOLVENTE*TEMPO,
AR*RESINA*SOLVENTE, AR*RESINA*TEMPO, RESINA*SOLVENTE*TEMPO,
AR*RESINA*SOLVENTE*TEMPO
USER-EXCLUDED OBSERVATIONS: none
ASSUMPTIONS VIOLATED:
  Response scaling
  Constant variance
  Confounded effects
INTERPRETATION:
  There is strong statistical evidence that the explanatory variables in
  the model are related to the expected value of ppm. However, some of the
  assumptions underlying the analysis are violated. Please explore the
  assumptions in detail.
+LAB: Optimal Power Transformation-----+
| Specify powers: [ -0.5 TO 1.5 BY 0.1          ] |
| Power                                         Recalculate |
|                                         Optimal: 0.3 |
| To be used: [ 0.3   ] |
+-----+
Optimal Power Transformation
The optimal power transformation analysis suggests that the power 0.3
of ppm may be more easily modeled.

```

O estudo de suposições sugere a existência de problema nos dados os quais poderiam ser resolvidos através da transformação para a potência 0,3. Foi detectado, também, um problema com a existência de efeitos confundidos o que não pode ser solucionado, pois é decorrente de combinações dos níveis dos fatores as quais não existem.

Por se tratar de uma sugestão, os dados elevados à potência 0,3 serão novamente submetidos ao estudo de suposições a fim de se verificar a eficácia da medida corretiva na efetiva solução dos problemas detectados nos dados originais.

```

OBSERVATIONS (N=468): all
ANALYSIS: Multiple regression and ANOVA
RESPONSE: ppm**0.3
FACTORS: ar resina solvente tempo
CLASSES: ar resina solvente tempo
Model:   AR, RESINA, SOLVENTE, TEMPO, AR*RESINA, AR*SOLVENTE,
        AR*TEMPO, RESINA*SOLVENTE, RESINA*TEMPO, SOLVENTE*TEMPO,
        AR*RESINA*SOLVENTE, AR*RESINA*TEMPO, RESINA*SOLVENTE*TEMPO,
        AR*RESINA*SOLVENTE*TEMPO

```

USER-EXCLUDED OBSERVATIONS: none

ASSUMPTIONS VIOLATED:  
Confounded effects

INTERPRETATION:  
There is strong statistical evidence that the explanatory variables in the model are related to the expected value of ppm\*\*0.3. However, some of the assumptions underlying the analysis are violated. Please explore the assumptions in detail.  
Confounded Effects

```

Effect
AR
RESINA
SOLVENTE
TEMPO
AR*RESINA
AR*SOLVENTE <-- 1 of 4 DF lost
AR*TEMPO
RESINA*SOLVENTE
RESINA*TEMPO
SOLVENTE*TEMPO
AR*RESINA*SOLVENTE <-- 2 of 8 DF lost
AR*RESINA*TEMPO
RESINA*SOLVENTE*TEMPO
AR*RESINA*SOLVENTE*TEMPO <-- -2 of 16 DF lost
Confounded Effects

```

Some effects are confounded with others. These effects cannot be estimated because they are combinations of other effects. The following effects are confounded with other effects: AR\*SOLVENTE and AR\*RESINA\*SOLVENTE.

Após a transformação dos dados somente foi detectada a existência de confundimento o que decorre do planejamento experimental adotado e não deve ser encarado como um problema a ser resolvido. Sendo assim, parte-se para a análise de variância.

# Análise de variância

## The GLM Procedure Class Level Information

Class	Levels	Values
resina	3	R2 R3 R5
solvente	3	acetona etanol nenhum
ar	3	frio nenhum quente
tempo	3	15 30 60

Number of Observations Read 468  
Number of Observations Used 468

# Análise de variância

## The GLM Procedure

Dependent Variable: tppm % Perda de massa \*\* 0,3

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
resina	2	1.1273527	0.5636763	114.47	<.0001
solvente	2	120.3416014	60.1708007	12219.8	<.0001
ar	2	89.7945249	44.8972625	9117.95	<.0001
tempo	2	4.6445862	2.3222931	471.62	<.0001
resina*solvente	4	1.3372989	0.3343247	67.90	<.0001
resina*ar	4	0.5570036	0.1392509	28.28	<.0001
resina*tempo	4	0.0158723	0.0039681	0.81	0.5220
solvente*ar	3	0.4879722	0.1626574	33.03	<.0001
solvente*tempo	4	2.0202840	0.5050710	102.57	<.0001
ar*tempo	4	1.1174994	0.2793749	56.74	<.0001
resina*solvente*ar	6	0.2206332	0.0367722	7.47	<.0001
resina*solvent*tempo	8	0.0970725	0.0121341	2.46	0.0129
solvente*ar*tempo	6	0.2316449	0.0386075	7.84	<.0001
resin*solve*ar*tempo	20	0.2542460	0.0127123	2.58	0.0003
Error	396	1.9499247	0.0049241		
Corrected Total	467	191.5915505			
R-Square	Coeff Var	Root MSE	tppm Mean		
0.989822	3.732307	0.070172	1.880113		

A análise de variância nos dá fortes indícios da existência de efeito significativo da interação quádrupla ( $p < 0,01$ ) o que deve ser considerado como mais importante que os demais testes.

O modelo se encontra muito bem ajustado o que se revela no valor do coeficiente de determinação (0,989822) que indica que quase 100% da variação dos dados tem o modelo como causa e pelo coeficiente de variação muito baixo (3,73%) que indica uma pequena variação dos dados em torno da média. O desdobramento para comparação de médias da interação quádrupla utilizada foi através do teste de Bonferroni, mais adequando quando considerado o grande número de médias envolvidas na comparação.