



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE PIRACICABA**

LIGIA PEREIRA AIALA

**AVALIAÇÃO DE ADESIVOS EXPERIMENTAIS
AUTOCONDICIONANTES CONTENDO TRIS (TRIMETILSILIL)**

PIRACICABA

2021

LIGIA PEREIRA AIALA

**AVALIAÇÃO DE ADESIVOS EXPERIMENTAIS
AUTOCONDICIONANTES CONTENDO TRIS (TRIMETILSILIL)**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Odontologia de Piracicaba da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Cirurgião Dentista.

Orientador: Prof. Dr. Mario Alexandre Coelho Sinhoretí

Coorientador: Prof. Me. Caio Felipe de Almeida Nobre

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DO TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO APRESENTADO PELA ALUNA LIGIA PEREIRA AIALA E ORIENTADA PELO PROF. DR. MARIO ALEXANDRE COELHO SINHORETI.

PIRACICABA

2021

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Faculdade de Odontologia de Piracicaba
Marilene Girello - CRB 8/6159

Ai12a Aiala, Ligia Pereira, 1998-
Avaliação de adesivos experimentais autocondicionantes contendo tris
(trimetilsilil) / Ligia Pereira Aiala. – Piracicaba, SP : [s.n.], 2021.

Orientador: Mário Alexandre Coelho Sinhoreti.

Coorientador: Caio Felipe de Almeida Nobre.

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

1. Adesivos dentinários. 2. Desmineralização do dente. 3. Fotoiniciadores
dentinários. I. Sinhoreti, Mário Alexandre Coelho, 1969-. II. Nobre, Caio Felipe de
Almeida, 1995-. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Odontologia de Piracicaba. IV. Título.

Informações adicionais, complementares

Palavras-chave em inglês:

Dentin-bonding Agents

Tooth demineralization

Photoinitiators, dental

Titulação: Cirurgião-Dentista

Data de entrega do trabalho definitivo: 17-05-2021

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Thelma Aparecida Pereira da Silva e Marco Antonio Juns Aiala, ao meu irmão, Vinícius Pereira Aiala, e a toda minha família que me apoiou e incentivou durante os cinco anos do curso, e por participarem do meu sonho em me tornar Cirurgiã-Dentista.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), processo nº 121351/2019-0.

Agradeço a Deus por todas as bênçãos concedidas, por me guiar em todas as decisões que tomei em minha vida e por me dar forças para lutar pelos meus sonhos.

Aos meus pais, Thelma e Marco, pela educação e por me apoiar durante toda minha trajetória que tive ao escolher me tornar cirurgiã-dentista, ao meu irmão Vinícius, por sempre acreditar em mim e me incentivar durante esses 5 anos de jornada.

À Faculdade de Odontologia de Piracicaba, na pessoa do seu Diretor, Prof. Dr. Francisco Haiter Neto, pela dedicação ao ambiente que me pudesse alcançar o título de cirurgiã-dentista. A todos os professores que participaram e forneceram uma base sólida para a minha formação profissional. Aos funcionários da clínica e pré-clínica, e a Heloisa Ceccotti, pela atenção e ajuda na elaboração desse trabalho.

Aos meus amigos Matheus Souza, Laís Coelho, Ana Carolina Melo, Maria Eduarda Bueno, Deborah Ferreira, que apesar da distância estiveram presentes e me ajudaram nesse momento tão especial. E aos amigos que ganhei na faculdade, obrigada por fazerem parte desses momentos com tanto aprendizado e crescimento, e proporcionar momentos incríveis e inesquecíveis durante essa jornada.

Ao meu orientador Prof. Dr. Mario Alexandre Sinhoreti Coelho pela responsabilidade, dedicação para me orientar e pela oportunidade de realizar esta pesquisa, e ao meu coorientador Caio Nobre.

RESUMO

O objetivo neste presente estudo foi avaliar a incorporação de tris (trimetilsilil) silano (TTMSS) como co-iniciador em adesivos dentais de dois passos. Foram formulados 4 adesivos experimentais: TTMSS/DPIHP: (CQ + TTMSS + DPIHP), TTMSS: (CQ + TTMSS), DMAEMA (CQ + DMAEMA) e DMAEMA/DPIHP (CQ + DMAEMA + DPIHP). Para o teste de sorção e solubilidade foram confeccionados discos (n=5) de adesivos (8,0mm diâmetro x 1,0mm espessura), estes foram acondicionados em recipientes plásticos, onde foram pesados após 24h (m1), 168h em água destilada (m2) e repesados em dissecadora a vácuo (m3). O grau de conversão foi avaliado através de um espectrofotômetro de infravermelho transformado de Fourier, os discos (n=3) foram confeccionados em uma matriz metálica (2mm largura x 6mm diâmetro) e as leituras realizadas após 24h de armazenamento (37 °C). Para resistência de união, foram obtidas superfícies planas de dentina em dentes bovinos (n=5), os adesivos experimentais foram aplicados, restaurados com compósito Filtek Z100 e armazenados em água. Após 24 horas, os dentes foram cortados em palitos e submetidos ao teste em uma máquina de ensaio universal Instron a uma velocidade de 0,05mm/min. Como resultado, foi observado que TTMSS/DPIHP apresentou maiores resultados de grau conversão e resistência de união, quando comparado ao DMAEMA; porém não apresentou melhoras quando o DPIHP foi utilizado em conjunto com DMAEMA, para sorção e solubilidade, todos os materiais experimentais apresentaram resultados semelhantes. Dessa forma, conclui-se que TTMSS pode substituir DMAEMA, e que, associado ao DPIHP, melhores resultados podem ser alcançados.

Palavras-chave: Adesivos dentinários. Desmineralização do dente. Fotoiniciadores dentários.

ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate the incorporation of tris (trimethylsilyl) silane (TTMSS) as a co-initiator in two-steps self-etch adhesives. Four experimental adhesives were formulated: TTMSS/DPIHP: (CQ + TTMSS + DPIHP), TTMSS: (CQ + TTMSS), DMAEMA (CQ + DMAEMA) and DMAEMA/DPIHP (CQ + DMAEMA + DPIHP). For the water sorption and solubility test, discs (n=5) of adhesives (8.0 mm diameter x 1.0 mm thickness) were made and inserted in plastic recipients to be weighed after 24h (m1), 168h in distilled water (m2) and at a vacuum desiccator (m3). The degree of conversion was analyzed by the FTIR spectrometer, the discs (n=3) were crafted in a metallic matrix (2mm thickness x 6mm diameter) and readings performed after 24 h of storage (37 °C). For microtensile bond strength, flat dentin surfaces were obtained from bovine teeth (n=5), the experimental adhesives were applied, restored with Filtek Z100 composite and stored in water. After 24 h, resin-bonded teeth were sectioned in small resin–dentin sticks and subjected to the test in a Instron testing machine. It was possible to observe that TTMSS / DPIHP showed higher results of degree of conversion and microtensile bond strength, when compared to DMAEMA; however, it did not show better when DPIHP was used with DMAEMA. To water sorption and solubility, all experimental materials showed similar results. Thus, TTMSS can replace DMAEMA and when both were associated with the DPIHP better results can be achieved.

Key words: Dentin-bonding agents. Tooth demineralization. Photoinitiators, dental.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
2 REVISÃO DA LITERATURA	11
3 PROPOSIÇÃO	14
4 MATERIAL E MÉTODOS	15
4.1 Síntese dos Compósitos Experimentais	15
4.2 Resistência de União	16
4.3 Grau de Conversão	17
4.4 Sorção e Solubilidade	18
5 RESULTADOS	20
6 DISCUSSÃO	23
7 CONCLUSÃO	25
REFERÊNCIAS	26
ANEXOS	31
Anexo 1 – Verificação de originalidade e prevenção de plágio	31
Anexo 2 – Iniciação Científica	32

1 INTRODUÇÃO

Os sistemas adesivos autocondicionantes possuem monômeros funcionas ácidos, responsáveis por desmineralizar parcialmente a dentina e formar ligações estáveis com o cálcio superficial disponível após sua liberação. Esses sistemas são geralmente apresentados na forma de dois frascos, sendo *primer* e *bond* (Van Meerbeek et al., 2011). Nesses sistemas adesivos, a característica hidrófila é um fator primordial na composição do *primer* ácido, uma vez que este possui água e sua composição, o *bond*, por sua vez geralmente possui resina fluida contendo dimetacrilatos livres de água (Van Meerbeek et al., 2020).

Os componentes hidrofílicos, como o 2 – hidroxietil metacrilato (HEMA), são monômeros necessários para aumentar a infiltração em dentina úmida e desmineralizada. Contudo, os componentes hidrofóbicos utilizados nesses materiais, como o bisfenol A dimetacrilato de glicidila (Bis-GMA), são responsáveis pelo aumento nas propriedades mecânicas, além de garantir a compatibilidade com os compósitos resinosos (Moszner et al., 2005; Van Landuyt et al., 2007b).

O principal fotoiniciador utilizado nas resinas adesivas atualmente disponíveis é a canforoquinona (CQ) baseada em ativação de polimerização física (por luz). Essas são moléculas capazes de absorver radiação eletromagnética (luz) e desencadear o processo de polimerização (Neumann et al., 2005). Essa molécula é um fotoiniciador indireto (tipo 2), ou seja, necessita de um co-iniciador para dar início a polimerização (Stansbury, 2000). O co-iniciador mais utilizado atualmente em conjunto com CQ é amina terciária DMAEMA, por possuir uma cadeia estrutural básica e alto grau de eficiência em polimerização (Wang et al., 2006). Todavia, esse co-iniciador possui algumas limitações como instabilidade em contato com condicionantes ácidos e potencial citotóxico considerável (Cramer et al., 2011). Quando a amina entra em contato com o agente condicionador ácido ocorre uma reação ácido-base levando a uma transferência de carga. Essa reação interfere na polimerização devido a sua forte natureza básica (Münchow et al., 2013).

Um composto chamado tris (trimetilsilil) silano (TTMSS), que foi sintetizado por Gilman e colaboradores em 1965, vem sendo utilizado em pesquisas laboratoriais, pois possui potencial de agir como agente radical básico (Chatgialloglu et al., 1988).

Estudos recentes mostraram que o radical TTMSS foi utilizado para a aplicação em sistemas de fotoiniciação, relatando as seguintes características: baixo potencial de ionização e elevada reatividade inerente para a adição de duplas ligações caracterizadas pela formação de cátions de silílio (Lalevée et al., 2011; Song et al., 2016).

A CQ é altamente hidrofóbica, tendo assim dificuldade de iniciar a polimerização em monômeros hidrofílicos como HEMA (Wang et al., 2006). Estudos demonstraram que a separação de fase de adesivos que contém o Bis-GMA ocorre na presença de água. A conversão limitada de monômeros para polímeros ocorre quando as moléculas hidrofóbicas estão rodeadas por uma matriz hidrofílica, geralmente HEMA, sugerindo que essas moléculas fotoiniciadoras são incompatíveis com o HEMA, fragilizando a formação da camada híbrida (Spencer e Wang, 2002). Para tentar solucionar esse problema, o sal de iodônio hexafluorofosfato de difeniliodônio (DPIHP) tem sido amplamente utilizado nos sistemas adesivos, pois teoricamente são hidrófilos e capazes de atuar como co-iniciadores acelerando a taxa de polimerização nessas partes mais hidrofílicas durante a separação de fase, sendo capaz de adentrar nessa matriz hidrofílica e dar início ao processo de polimerização nessa área (Ye et al., 2009).

2 REVISÃO DA LITERATURA

O principal objetivo dos adesivos dentários é fornecer uma ligação duradoura e eficiente entre dois tecidos de naturezas distintas, criando uma interface de união. As primeiras tentativas de unir a resina acrílica à estrutura do dente devem ser atribuídas ao químico suíço Hagger, em 1951. Hagger usou o monômero funcional glicerofosfato dimetacrilato (GPDM), que é atualmente usado como monômero funcional primário em alguns produtos adesivos. Em 1952, Kramer e McLean, mostraram que o GPDM melhorou a adesão à dentina ao penetrar na superfície durante a formação de uma camada intermediária. Além disso, Buonocore em 1955, criou a técnica do condicionamento com ácido fosfórico em esmalte e tem sido utilizado até os dias de hoje. A partir do desenvolvimento dessa técnica, estudos realizados no final da década de 1970 e de 1980, proporcionou uma ampla gama de síntese de monômeros funcionais para interagir quimicamente com componentes dentários inorgânicos (hidroxiapatita) ou orgânicos (colágeno) (Van Meerbeek et al., 2020).

Durante a preparação da cavidade com instrumentos de corte ou instrumentos rotatórios abrasivos, a superfície dentária é coberta por uma camada amorfa e fina, composta por colágeno degradado, bactérias e alguns detritos oriundos de esmalte e dentina. Essa camada não se encontra fixada a superfície do dente, ou seja, ao realizar o condicionamento ácido ou aplicar ativamente o adesivo sobre essa camada ocorre a dissolução para obter uma adesão satisfatória à superfície do dente subjacente (Pashley, 1984). O principal desafio é dissolver com baixa ou superficial desmineralização da superfície profunda do dente, removendo assim a hidroxiapatita da interface (Van Meerbeek et al., 2011). Em 1963, Boyde et al., foram os primeiros a descreverem essa camada como smear layer, posteriormente, Watanabe, na década de 90, desenvolveu os primeiros monômeros funcionais ácidos, ou seja, primers condicionantes com baixo pH, porém maior que o do ácido fosfórico, com o objetivo de infiltrar no tecido e desmineralizar parcialmente a dentina, formando uma forte e estável ligação química aos tecidos dentais.

A adesão dos adesivos autocondicionantes ocorre devido uma união química com a hidroxiapatita dentinária, a qual é indispensável para a adesão. O mecanismo de adesão ocorre através da adesão química que reduz a degradação hidrolítica, principalmente com o monômero 10-MDP que faz ligação iônica forte com o

cálcio da hidroxiapatita resultando em sais de cálcio MDP, os quais possuem difícil dissolução gerando maior estabilidade e adesão aos tecidos dentários (Tay et al., 2002; Erick et al., 2005; Carrilho et al., 2019).

Os adesivos podem ser classificados como: convencionais ou autocondicionantes. Enquanto os convencionais requerem o uso de ácido fosfórico, os autocondicionantes não necessitam por conter monômeros ácidos que realizam essa função no substrato dentário (Van Meerbeek et al., 2011). Os adesivos autocondicionantes podem ser de uma etapa (combinação de ácido, primer e adesivo em um mesmo frasco) ou de duas etapas (ácido primer e adesivo em frascos diferentes) e, dependendo da sua agressividade podem ser subdivididos em fortes, suaves e moderados (Tay et al., 2004). O desempenho desses adesivos depende do monômero funcional incluído na solução e de sua estrutura molecular particular (Van Meerbeek et al., 2011).

Os autocondicionantes são utilizados no substrato seco e não requerem o condicionamento com ácido fosfórico na superfície, podendo diminuir a sensibilidade pós-operatória, ser menos sensível a técnica pois não há necessidade de controlar a umidade dentinária, diminuindo a ocorrência de erros (Tay et al., 2002). A composição básica de um adesivo autocondicionante é solução aquosa de monômero funcional com pH relativamente mais alto que o do ácido fosfórico, monômeros ácidos pouco solúvel em água, por isso o monômero HEMA é acrescentado na formulação, para ajudar nessa diluição dos monômeros assim como do aumento da molhabilidade da dentina, e a água como solvente que participa na ionização do meio e ativação de monômeros ácidos. Como monômeros ácidos funcionais que podem ser utilizados podemos citar Fenil-P, 10-MDP, MDPB, 4-META, 4-MET, MAC-10, 4-AETA, MEP, GPDM (Tay et al., 2002; Eick et al., 2005).

Na década de 1990, a principal desvantagem dos primeiros adesivos autocondicionantes, era o pH muito baixo (ácido) das soluções que desmineralizava o esmalte e a dentina, com isso não formava uma união química entre o adesivo e tecido no qual era aplicado. Outro problema era a menor quantidade de carbono na cadeia molecular dos monômeros, tornando-o hidrofílico. A hidrofília das soluções e consequentemente do polímero levava a uma maior sorção de água que causava a degradação adesiva (Van Meerbeek et al., 2011). Após muitas pesquisas ao longo dos

anos, os fabricantes conseguiram adequar o pH das soluções dos adesivos e balancear a quantidade de monômeros hidrofílicos (Pashley et al., 1998).

Monômeros resinosos podem ser tanto hidrófobos, aqueles que não apresentam afinidade com a água, quanto hidrófilos, aqueles que apresentam afinidade com a água (Bedran-Russo et al., 2017). A parte hidrófoba é composta por monômeros de reticulação que torna o adesivo com uma boa resistência mecânica, estabilidade e compatibilidade com a resina composta e cimentos resinosos, e a parte hidrofílica composta por monômeros hidrofílicos vão facilitar a adesão em dentina desmineralizada e úmida (Moszner et al., 2005). Os solventes são responsáveis por reduzirem a viscosidade do material promovendo infiltração adesiva e importantes na adesão na técnica de dentina úmida, porém a falha na sua volatilização gera o seu aprisionamento prejudicando a polimerização resinosa, diminuindo as propriedades físicas do material (Van Landuyt et al., 2007). Outros componentes importantes são fotoiniciadores e componentes ativos que normalmente são a canforoquinona associada com a amina terciária que auxiliam na separação de fases do adesivo (Abedin et al., 2015).

Na reação de polimerização, os monômeros são compostos químicos capazes de reagir para formar um polímero, essas estruturas são consideradas as mais importantes pois vão fornecer uma estrutura rígida ao adesivo (Van Landuyt et al., 2007). Existem três tipos principais de degradação da união com os sistemas adesivos, que ocorrem principalmente na adesão à dentina, por ser um substrato mais heterogêneo e com maior presença de água, sendo eles a degradação do polímero, das partículas de carga e do colágeno. A camada híbrida é suscetível à degradação hidrolítica (Reis et al., 2004) comprometendo as fibrilas colágenas com o passar do tempo (Hashimoto et al., 2003). A água incorporada no sistema adesivo pode degradar a união promovendo canais para a nanoinfiltração (Sano et al., 1995). Além disso, a ausência da volatilização da água e solventes pode resultar em uma menor efetividade da união (Van Landuyt et al., 2005).

3 PROPOSIÇÃO

Este estudo teve como objetivo analisar o comportamento do sistema fotoiniciador (SFI) CQ/TTMSS em resinas adesivas autocondicionantes experimentais, contendo um terceiro componente, o sal de iodônio hexafluorofosfato de difeniliodônio (DPIHP) como um acelerador de elétrons. As hipóteses nulas testadas foram: (1) o grau de conversão dos adesivos experimentais com TTMSS será semelhante aos adesivos com DMAEMA; (2) a sorção e solubilidade dos adesivos experimentais com TTMSS será similar aos adesivos com DMAEMA; e (3) a resistência de união dos adesivos experimentais com TTMSS será semelhante aos adesivos com DMAEMA.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Síntese Dos Compósitos Experimentais

Neste estudo, foram preparados adesivos autocondicionantes experimentais fotopolimerizáveis descritos na Tabela 1. Suas propriedades físicas e químicas foram avaliadas de acordo com os testes laboratoriais que serão citados a seguir. Os grupos foram divididos de acordo com suas composições, onde os adesivos apresentaram os mesmos tipos de monômeros, variando-se apenas os co-fotoiniciadores, sendo eles TTMSS e DMAEMA.

Tabela 1 – Definição dos grupos utilizados.

Grupo	Abreviação	Aplicação	Iniciadores
Autocondicionante Silano	TTMSS/DPIHP	Dois Passos	CQ + TTMSS + DPIHP
Autocondicionante Amina	DMAEMA/DPIHP	Dois Passos	CQ + DMAEMA + DPIHP
Autocondicionante Silano	DMAEMA	Dois Passos	CQ + DMAEMA
Autocondicionante Amina	TTMSS	Dois Passos	CQ + TTMSS

Foram formulados 5 gramas de quatro adesivos experimentais. A quantidade de cada composto utilizado na formulação está descrita na tabela 2. A mistura foi realizada em passos onde foram adicionados primeiro os compostos mais viscosos, seguindo pelos mais fluídos, e finalizando com os compostos granulados. Todos os materiais utilizados para manipulação foram pesados em balança analítica de precisão $\pm 0,0001\text{g}$ (Mettler-Toledo AG285, São Paulo - SP). Após a mistura dos elementos químicos, os cimentos foram submetidos a um aparelho misturador mecânico à vácuo (SpeedMixer, DAC 150.1 FVZ- K, Hauschild Engineering, Hamm, North Rhine-Westphalia, Germany) na intenção de obter uma substância mais homogênea.

Tabela 2 – Quantidade e composição utilizada nos adesivos experimentais.

Compostos	PRIMER (%)	TTMSS/DPIHP (%)	DMAEMA/DPIHP (%)	DMAEMA (%)	TTMSS (%)
10MDP	20	-	-	-	-
UDMA	15	35	35	35	35
ETANOL	25	-	-	-	-
ÁGUA	15	-	-	-	-
TEGDMA	15	30	30	30	30
Bis-GMA	-	10	10	10	10
BISEMA	-	22	22	22	22
HEMA	10	-	-	-	-
CQ	-	0,5	0,5	0,5	0,5
SIDIF	-	1,5	1,5	-	-
TTMSS	-	1	-	-	1
DMAEMA	-	-	1	1	-

(10MDP) fosfato de 10-metacrilóiloxidecil di-hidrogênio; (UDMA) uretano dimetacrilato; (TEGDMA) trietilenoglicol dimetacrilato; (Bis-GMA) bisfenol-glicidil-metacrilato; (bisema) dimetacrilato de bisfenol-A etoxilado; (HEMA) hidróxietil metacrilato; (CQ) canforoquinona; (SIDIF) sal de iodônio hexafluorofosfato de difeniliodônio; (TTMSS) tris (trimetilsilil) silano; (DMAEMA) dimetilaminoetil metacrilato.

4.2 Resistência de união

Quarenta incisivos bovinos extraídos foram utilizados. Esses dentes foram armazenados em solução de cloramina/água a 0,1% (em peso) a uma temperatura de 4°C e utilizados por um período não superior a quatro meses após a extração. Os dentes foram lixados paralelamente ao longo eixo, na superfície vestibular para expor uma superfície plana em dentina. As raízes foram cortadas em máquina de corte (Isomet 1000, Buehler, Lake Bluff, IL) com disco diamantado em baixa velocidade e refrigeração com água. A superfície plana em dentina foi lixada com lixa de carbetto de silício de granulação 600 previamente aos procedimentos adesivos. Cada grupo experimental utilizou 5 dentes (n = 5), sendo um total de quatro grupos (TTMSS/DPIHP; DMAEMA/DPIHP; DMAEMA; TTMSS). Depois de armazenados e imediatamente antes dos procedimentos adesivos, as superfícies planas em dentina foram polidas

manualmente com a lixa de granulação 600 e água, por 30 segundos, para a obtenção de smear layer padronizada.

Na sequência, foram aplicadas as resinas adesivas experimentais seguindo os mesmos padrões da aplicação clínica e, depois, foram construídas restaurações com compósito Filtek Z100 (3M ESPE, St. Paul, USA) com 3 incrementos de no máximo 2 mm até atingir uma altura de aproximadamente 5 mm. As amostras restauradas foram armazenadas por 24 h em água destilada a 37°C.

As amostras foram cortadas longitudinalmente em fatias de 1 mm e foram feitos cortes perpendiculares para obtenção de palitos de aproximadamente 1mm². Esses palitos foram levados a uma máquina de ensaio universal Instron a uma velocidade de 0,05mm/min, fixados pelas extremidades com cianoacrilato e testados sob força de tração, a uma velocidade de 1mm/min., utilizando célula de carga de 500N, até ocorrer ruptura do espécime. Após a fratura, as amostras foram cuidadosamente removidas e sua área de seção transversal medidas com um paquímetro digital com precisão de 0,01 mm. A tensão necessária para causar a ruptura dos espécimes foi determinada pela razão entre a carga (kgf) no momento da fratura e a área da seção transversal do espécime em mm². Os palitos provenientes de uma mesma amostra (dente restaurado) tiveram as resistências de união agrupadas e a média de resistência de união de cada amostra foi considerada como uma unidade estatística. Os palitos que fraturaram prematuramente antes do teste de microtração foram considerados com resistência de união igual a 0 MPa.

4.3 Grau de Conversão

O grau de conversão dos polímeros foi avaliado por meio de um espectrofotômetro de infravermelho transformado de Fourier (FTIR Bruker Spectrometer, Bruker, Bremen, Alemanha) com espelhos de angulação de 45° (PIKE Technologies, WI, USA). As amostras (n = 3) foram confeccionados em uma matriz metálica (2 mm de largura X 6 mm de diâmetro) padronizadas a uma proporção de 40% de primer e 60% de Bond e fotopolimerizados individualmente pela unidade de LED Valo (Ultradent Products Inc., EUA) com irradiância de 1300 mW/cm² por 20 s. Após 24 h, cada amostra foi dispensada diretamente no cristal de ATR. Os dados dos adesivos

não polimerizado foram utilizados e o grau de conversão foi calculado por meio da fórmula:

$$DC\% = \left(1 - \frac{R_{CURED}}{R_{UNCURED}}\right) \times 100$$

Onde R é a razão entre as alturas de 1639 cm⁻¹ e 1609 cm⁻¹ picos do material não curado e após a cura.

4.4 Sorção e Solubilidade

Os testes de sorção e solubilidade de água foram baseados no padrão ISO 4049, exceto para as dimensões da amostra (8,0 mm de diâmetro x 1,0 mm de espessura). As amostras foram confeccionadas com moldes de silicone padronizados a uma proporção de 40% de primer e 60% de Bond e fotopolimerizados individualmente pela unidade de LED Valo (Ultradent Products Inc., EUA) com irradiância de 1300 mW/cm² por 20 s. Após 24 h, as amostras foram colocadas em um dispositivo dessecador contendo sílica gel e armazenados a 37 ° C sob vácuo. As amostras foram pesadas repetidamente em uma balança analítica ± 0,0001 g (Mettler-Toledo AG285, São Paulo, Brasil) a cada 24 h, até que uma massa constante na qual a variação fosse inferior a 0,2 mg em um período de 24 h (m1) fosse obtida (Chimeli et al., 2014). A espessura e o diâmetro das amostras foram medidos em três pontos diferentes usando um paquímetro digital, e essas medidas foram usadas para calcular o volume (V) de cada amostra (em mm³). As amostras foram então colocadas individualmente em tubos de ensaio (frascos Eppendorf) contendo 1,5 mL de água destilada (pH 7,2) a 37 ° C por 7 dias. Posteriormente, os tubos foram removidos da incubadora e deixados para atingir a temperatura ambiente por 30 min. Os corpos-de-prova foram limpos suavemente com papel absorvente macio, pesados em balança analítica (m2). Depois disso, os espécimes foram secos em um dessecador contendo sílica gel fresca e pesados diariamente até que uma massa constante (m3) fosse obtida (conforme descrito anteriormente). A massa inicial determinada após o primeiro processo de dessecação (m1) foi usada para calcular a mudança de massa após cada intervalo de tempo fixo dos 7 dias de armazenamento. Mudanças na massa foram plotadas para

obter a sorção de água e solubilidade. A sorção de água (W_{sp}) e a solubilidade (W_{sl}) ao longo de 7 dias de armazenamento de água foram calculadas ($\mu\text{g} / \text{mm}^3$) por meio das seguintes fórmulas:

$$W_{sp} = \left(\frac{m_2 - m_3}{V} \right) \quad W_{sl} = \left(\frac{m_1 - m_3}{V} \right)$$

Onde, m_1 refere-se à massa constante seca inicial (mg) antes da imersão em água; m_2 é atribuído à massa (mg) após imersão em água em vários períodos; m_3 é a massa (mg) após a secagem final das amostras e V refere-se ao volume da amostra (mm^3) (Argolo et al., 2015).

5 RESULTADOS

As apresentações dos resultados da resistência de união se encontram na Figura 1. O grupo que apresentou maior valor de resistência de união foi o TTMSS/DPIHP ($28,9 \pm 2,8$), que não apresentou diferença estatística do grupo DMAEMA/DPIHP ($27,6 \pm 2,7$) ($p=0,89$), estes que por sua vez, diferiram estatisticamente dos grupos TTMSS ($17,7 \pm 1,4$) e DMAEMA ($16,8 \pm 1,9$) que não apresentou diferença estatística entre si ($p = 0,87$).

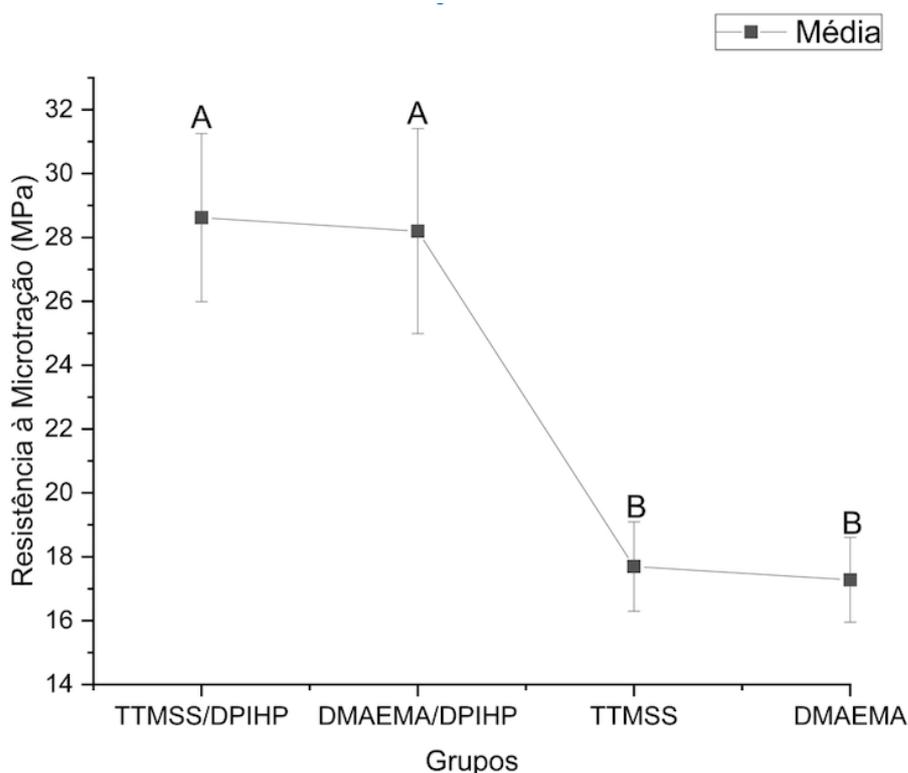


Figura 1 – Valores de resistência de união (Mpa) para os adesivos experimentais. Letras diferentes representam diferença significativa entre os grupos ($p < 0,05$).

As médias e desvios-padrão dos valores do grau de conversão dos espécimes são apresentados na Figura 2. De acordo com o gráfico, o grupo que apresentou o maior valor de grau de conversão foi o TTMSS/DPIHP ($76 \pm 8,2$), que não apresentou diferença estatística do grupo DMAEMA/DPIHP (57 ± 13) ($p = 0,08$), que por sua vez, diferiu estatisticamente dos grupos TTMSS ($34 \pm 1,7$) e DMAEMA ($22,6 \pm 4$), que não apresentaram diferença estatística entre si ($p = 0,3$).

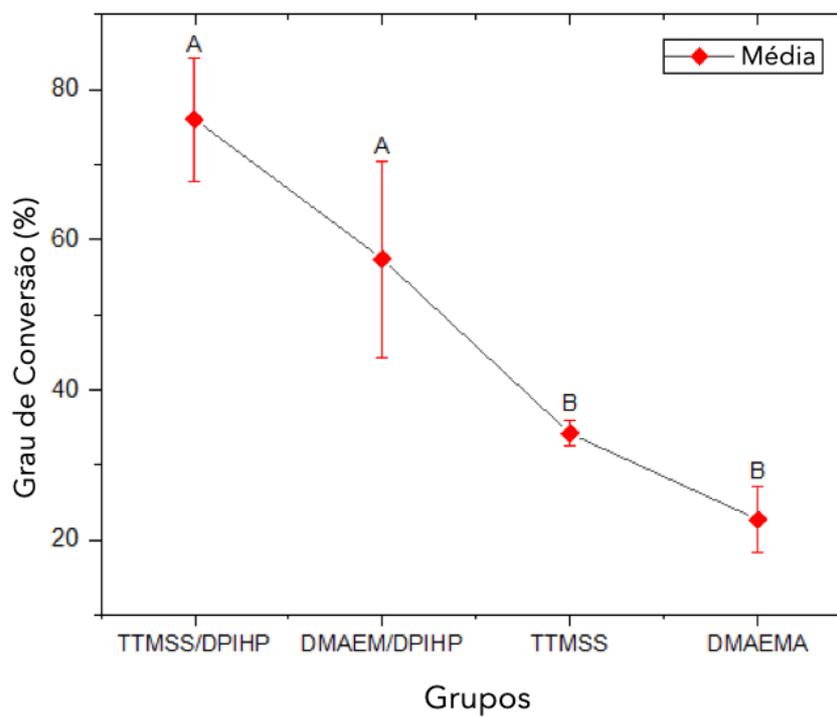
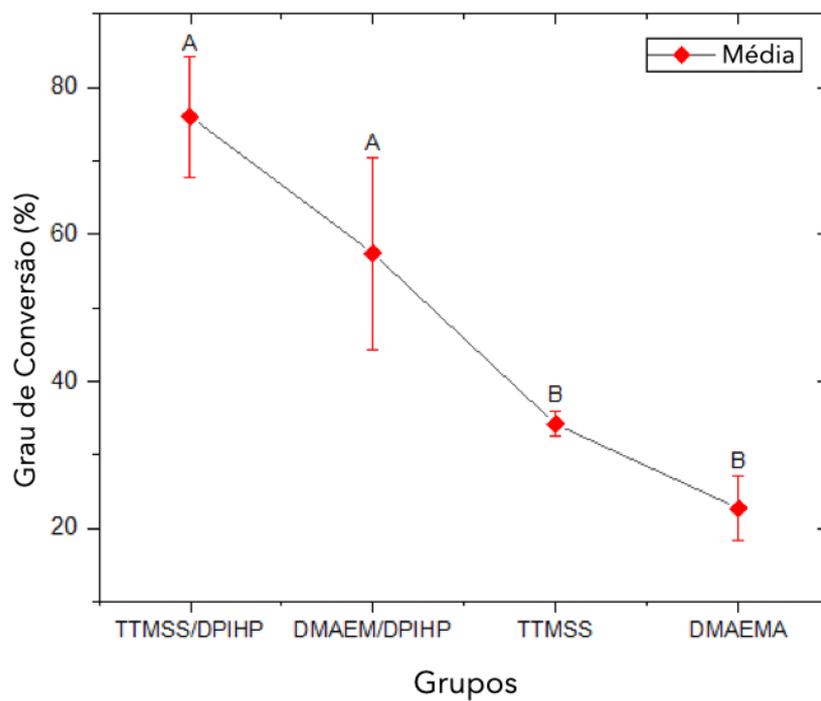


Figura 2 – Valores de Grau de conversão (%) para os adesivos experimentais. Letras diferentes representam diferença significativa entre os grupos ($p < 0,05$).

O resultado do teste de sorção é encontrado na Figura 3A. O grupo que apresentou maior sorção foi o DMEMA/DPIHP, que não apresentou diferença estatística dos grupos TTMSS/DPIHP, TTMSS e DMAEMA ($p = 0,9$). O resultado do teste de solubilidade está representado na Figura 3B. O grupo DMEMA/DPIHP foi o que apresentou maior solubilidade, e não diferiu estatisticamente dos grupos TTMSS/DPIHP, TTMSS e DMAEMA ($p = 0,6$).

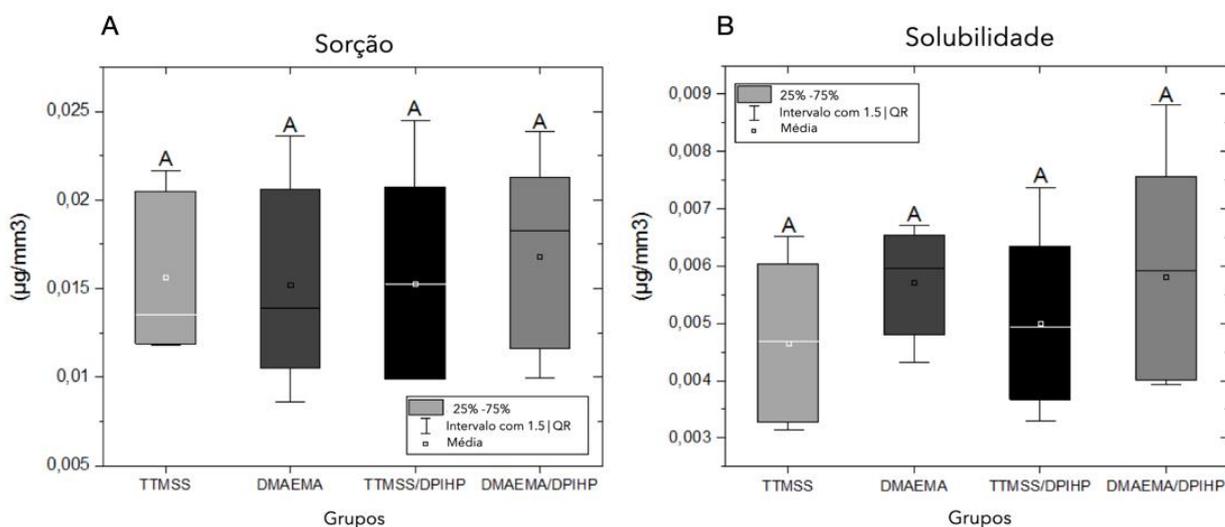


Figura 3 – Valores de sorção e solubilidade ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$) para os adesivos experimentais. Letras diferentes representam diferença significativa entre os grupos ($p < 0,05$).

6 DISCUSSÃO

A proposta da presente pesquisa foi estudar o desempenho de diferentes sistemas co-iniciadores nos adesivos autocondicionantes, dividindo-os em quatro grupos experimentais contendo os mesmos monômeros em sua composição. Na análise do grau de conversão, de monômeros para polímeros, utilizou-se as absorções na região infravermelho a 1610 cm^{-1} como referência atribuída à ligação C=C de anel aromático e a 1635 cm^{-1} como redução das duplas ligações alifáticas dos grupos vinílicos metacrilatos, com isso foi verificado o grau de conversão monomérico através do acompanhamento da evolução destas bandas nos espécimes polimerizados (Miletic e Santini, 2012).

Entre os 4 grupos de adesivos experimentais testados, o grupo TTMSS/DPIHP apresentou o maior grau de conversão sem diferença estatística do grupo DMAEMA/DPIHP. Entretanto, ambos demonstram diferença estatística dos grupos TTMSS e DMAEMA, que não apresentaram diferença estatística entre si (Fig.2). Os adesivos experimentais que apresentaram maior grau de conversão foram os que continha o sal de iodônio (DPIHP). Assim, a hipótese nula testada neste estudo foi aceita, uma vez que TTMSS não apresentou maior grau de conversão que DMAEMA (Fig. 2). Adicionar o DPIHP ao sistema fotoiniciador produz maiores resultados na conversão de polimerização, pois ele atua na regeneração das moléculas fotossensibilizadoras (por exemplo, CQ), substituindo os radicais de terminação inativos por radicais de fenil ativos, gerando radicais ativos adicionais capazes de aumentar o grau de conversão (Ye et al., 2009).

De acordo com os resultados da resistência de união das restaurações com os adesivos experimentais, aqueles que apresentaram maiores resultados de microtração foram os mesmos que apresentaram maior grau de conversão (Fig. 1 e Fig. 2). Esse resultado já era esperado e corrobora com os resultados de grau de conversão, pois quanto maior o grau de conversão, maiores serão as propriedades mecânicas dos adesivos, ocorrendo menor infiltração de água na camada híbrida formada, melhorando assim os resultados de resistência de união (Van Landuyt et al. 2007a, 2008, 2010). Assim a terceira hipótese deste estudo foi aceita.

A segunda hipótese do estudo de que sorção e solubilidade de TTMSS e DMAEMA seriam semelhantes foi também aceita, pois quando comparados entre si não apresentaram diferença estatística. A sorção e solubilidade está diretamente relacionada aos monômeros utilizados durante a formulação dos adesivos dentais, que são HEMA, TEGDMA, BisEMA e BisGMA, que se diferem pela viscosidade, em ordem crescente respectivamente. O monômero HEMA é o mais hidrófilo, portanto quanto maior sua quantidade em peso no material, maior seria sua sorção de água e degradação polimérica (Van Landuyt et al., 2008). Na composição dos quatro adesivos experimentais foi utilizada a mesma base monomérica, alterando unicamente o sistema de iniciação; logo, de acordo com as limitações e resultados deste estudo, acredita-se que por esse fato os adesivos experimentais não apresentaram diferença estatística entre si (Bourbia e Finer, 2018). Estudos futuros deveriam avaliar também a influência de co-iniciadores alternativos na sorção e solubilidade de outras formulações monoméricas para uso em Odontologia.

7 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados e limitações desse estudo, pode-se concluir que:

- O TTMSS apresentou resultados semelhantes de grau de conversão que a amina terciária (DMAEMA).
- O sal de iodônio quando acrescentado nos adesivos autocondicionantes mostrou melhores resultados no grau de conversão.
- O sal de iodônio quando utilizado nos adesivos experimentais levou a maiores resultados de resistência de união.

REFERÊNCIAS¹

Abedin F, Ye Q, Parthasarathy R, Misra A, Spencer P. Polymerization behavior of hydrophilic-rich phase of dentin adhesive. *J Dent Res*. 2015;94(3):500-7. doi: 10.1177/0022034514565646.

Argolo S, Mathias P, Aguiar T, Lima A, Santos S, Foxton R, et al. Effect of agitation and storage temperature on water sorption and solubility of adhesive systems. *Dent Mater J*. 2015;34(1):1-6. doi: 10.4012/dmj.2014-033.

Bedran-Russo A, Leme-Kraus AA, Vidal CMP, Teixeira EC. An Overview of dental adhesive systems and the dynamic tooth-adhesive interface. *Dent Clin North Am*. 2017 Oct;61(4):713-31. doi: 10.1016/j.cden.2017.06.001.

Bourbia M, Finer Y. Biochemical stability and interactions of dental resin composites and adhesives with host and bacteria in the oral cavity: a review. *J Can Dent Assoc*. 2018 Jan;84:i1.

Boyde A, Switsur VR., Stewart ADG. An assessment of two new physical methods applied to the study of dental tissues. *Arch Oral Biol*. 1962;7:185-93. doi: 10.1016/0003-9969(62)90098-5.

Buonocore MG. A simple method of increasing the adhesion of acrylic filling materials to enamel surfaces. *J Dent Res*. 1955 Dec;34(6):849-53. doi: 10.1177/00220345550340060801.

Carrilho E, Cardoso M, Marques Ferreira M, Marto CM, Paula A, Coelho AS. 10-MDP based dental adhesives: adhesive interface characterization and adhesive stability-a systematic review. *Materials (Basel)*. 2019 Mar 7;12(5):790. doi: 10.3390/ma12050790.

Chatgililoglu C, Griller D, Lesage M. Tris(trimethylsilyl)silane. A new reducing agent. *J Organ Chem*. 1988;53(15):3641-2. doi: 10.1021/jo00250a051.

¹ De acordo com as normas da UNICAMP/FOP, baseadas na padronização do International Committee of Medical Journal Editors - Vancouver Group. Abreviatura dos periódicos em conformidade com o PubMed.

Chimeli TBC, D'Alpino PHP, Pereira PN, Hilgert LA, Di Hipólito V, Garcia FCP. Effects of solvent evaporation on water sorption/solubility and nanoleakage of adhesive systems. *J Appl Oral Sci.* 2014;22(4):294-301. doi: 10.1590 / 1678-775720130653.

Cramer NB, Stansbury JW, Bowman CN. Recent advances and developments in composite dental restorative materials. *J Dent Res.* 2011;90(4):402-16. doi: 10.1177/0022034510381263.

Eick JD, Smith RE, Pinzino CS, Kotha SP, Kostoryz EL, Chappelow CC. Photopolymerization of developmental monomers for dental cationically initiated matrix resins. *Dent Mater.* 2005 Apr;21(4):384-90. doi: 10.1016/j.dental.2004.07.001.

Hashimoto M, Tay FR, Ohno H, Sano H, Kaga M, Yiu C, et al. SEM and TEM analysis of water degradation of human dentinal collagen. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 2003 Jul;66(1):287-98. doi: 10.1002/jbm.b.10560.

Kramer IRH, McLean JW. Alterations in the staining reaction of dentine resulting from a constituent of a new self-polymerising resin. *Br Dent J.* 1952;93:150-3.

Lalevée J, Tehfe MA, Morlet-Savary F, Graff B, Allonas X, Fouassier JP. Radical photopolymerization reactions under air upon lamp and diode laser exposure: The input of the organosilane radical chemistry. *Progr Org Coat.* 2011;70(2-3):83-90. doi: 10.1016/j.porgcoat.2010.10.008.

Miletic V, Santini A. Micro-Raman spectroscopic analysis of the degree of conversion of composite resins containing different initiators cured by polywave or monowave LED units. *J Dent.* 2012 Feb;40(2):106-13. doi: 10.1016/j.jdent.2011.10.018.

Moszner N, Salz U, Zimmermann J. Chemical aspects of self-etching enamel-dentin adhesives: a systematic review. *Dent Mater.* 2005 Oct;21(10):895-910. doi: 10.1016/j.dental.2005.05.001.

Münchow EA, Valente LL, Peralta SL, Fernández MR, Lima Gda S, Petzhold CL, et al. 1,3-Diethyl-2-thiobarbituric acid as an alternative coinitiator for acidic photopolymerizable dental materials. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 2013 Oct;101(7):1217-21. doi: 10.1002/jbm.b.32933.

Neumann MG, Miranda WG Jr, Schmitt CC, Rueggeberg FA, Correa IC. Molar extinction coefficients and the photon absorption efficiency of dental photoinitiators and light curing units. *J Dent*. 2005 Jul;33(6):525-32. doi: 10.1016/j.jdent.2004.11.013.

Pashley DH. Smear layer: physiological considerations. *Oper Dent Suppl*. 1984;3:13-29.

Pashley EL, Zhang YE, Lockwood P, Rueggeberg FA, Pashley DH. Effects of HEMA on water evaporation from water-HEMA mixtures. *Dent Mater*. 1998;14(1):6-10. doi: 10.1016/s0109-5641(98)00003-7.

Reis AF, Arrais CA, Novaes PD, Carvalho RM, De Goes MF, Giannini M. Ultramorphological analysis of resin-dentin interfaces produced with water-based single-step and two-step adhesives: nanoleakage expression. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2004 Oct;71(1):90-8. doi: 10.1002/jbm.b.30076.

Sano H, Takatsu T, Ciucchi B, Horner JA, Matthews WG, Pashley DH. Nanoleakage: leakage within the hybrid layer. *Oper Dent*. 1995 Jan-Feb;20(1):18-25.

Song L, Ye Q, Ge X, Misra A, Spencer P. Tris(trimethylsilyl)silane as a co-initiator for dental adhesive: Photo-polymerization kinetics and dynamic mechanical property. *Dent Mater*. 2016;32(1):102-13. doi: 10.1016/j.dental.2015.10.013.

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. doi: 10.1002/jbm.10364

Stansbury JW. Curing dental resins and composites by photopolymerization. *J Esthet Restor Dent*. 2000;12(6):300-8. doi: 10.1111/j.1708-8240.2000.tb00239.x.

Tay FR, King NM, Chan KM, Pashley DH. How can nanoleakage occur in self-etching adhesive systems that demineralize and infiltrate simultaneously? *J Adhes Dent*. 2002 Winter;4(4):255-69.

Tay FR, Pashley DH, King NM, Carvalho RM, Tsai J, Lai SC, et al. Aggressiveness of self-etch adhesives on unground enamel. *Oper Dent*. 2004 May-Jun;29(3):309-16.

Van Landuyt KL, De Munck J, Snauwaert J, Coutinho E, Poitevin A, Yoshida Y, et al. Monomer-solvent phase separation in one-step self-etch adhesives. *J Dent Res*. 2005 Feb;84(2):183-8. doi: 10.1177/154405910508400214.

Van Landuyt KL, Snauwaert J, De Munck J, Coutinho E, Poitevin A, Yoshida Y, et al. Origin of interfacial droplets with one-step adhesives. *J Dent Res*. 2007a Aug;86(8):739-44. doi: 10.1177/154405910708600810.

Van Landuyt KL, Snauwaert J, De Munck J, Peumans M, Yoshida Y, Poitevin A, et al. Systematic review of the chemical composition of contemporary dental adhesives. *Biomaterials*. 2007b Sep;28(26):3757-85. doi: 10.1016/j.biomaterials.2007.04.044.

Van Landuyt KL, Snauwaert J, Peumans M, De Munck J, Lambrechts P, Van Meerbeek B. The role of HEMA in one-step self-etch adhesives. *Dent Mater*. 2008 Oct;24(10):1412-9. doi: 10.1016/j.dental.2008.02.018.

Van Landuyt KL, De Munck J, Mine A, Cardoso MV, Peumans M, Van Meerbeek B. Filler debonding & subhybrid-layer failures in self-etch adhesives. *J Dent Res*. 2010 Oct;89(10):1045-50. doi: 10.1177/0022034510375285.

Van Meerbeek B, Yoshihara K, Yoshida Y, Mine A, De Munck J, Van Landuyt KL. State of the art of self-etch adhesives. *Dent Mater*. 2011 Jan;27(1):17-28. doi: 10.1016/j.dental.2010.10.023

Van Meerbeek B, Yoshihara K, Van Landuyt K, Yoshida Y, Peumans M. From buonocore's pioneering acid-etch technique to self-adhering restoratives. A status perspective of rapidly advancing dental adhesive technology. *J Adhes Dent*. 2020;22(1):7-34. doi: 10.3290/j.jad.a43994.

Wang Y, Spencer P, Yao X, Ye Q. Effect of coinitiator and water on the photoreactivity and photopolymerization of HEMA/camphoquinone-based reactant mixtures. *J Biomed Mater Res A*. 2006 Sep 15;78(4):721-8. doi: 10.1002/jbm.a.30733.

Watanabe I, Nakabayashi N, Pashley DH. Bonding to ground dentin by a phenyl-P self-etching primer. *J Dent Res*. 1994 Jun;73(6):1212-20. doi: 10.1177/00220345940730061301.

Ye Q, Park J, Topp E, Spencer P. Effect of photoinitiators on the in vitro performance of a dentin adhesive exposed to simulated oral environment. *Dent Mater.* 2009 Apr;25(4):452-8. doi: 10.1016/j.dental.2008.09.011.

ANEXOS

Anexo 1 – Verificação de originalidade e prevenção de plágio

TCC - Lígia

ORIGINALITY REPORT



PRIMARY SOURCES

1	publicacoesacademicas.unicatolicaquixada.edu.br Internet Source	7%
2	repositorio.unicamp.br Internet Source	6%
3	Submitted to Universidade Estadual de Campinas Student Paper	3%
4	www7.bahiana.edu.br Internet Source	1%
5	repositorio.unb.br Internet Source	1%
6	docplayer.com.br Internet Source	1%
7	V.G. Araújo-Neto, C.F.A. Nobre, D.M. De Paula, L.C. Souza, J.C. Silva, M.M. Moreira, P.R.B. Picanço, V.P. Feitosa. "Glycerol-dimethacrylate as alternative hydrophilic monomer for HEMA replacement in simplified adhesives", Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2018	1%

Anexo 2 – Iniciação Científica



Universidade Estadual de Campinas
Pró-Reitoria de Pesquisa
Programas de Iniciação Científica e Tecnológica
www.prp.unicamp.br | Tel. 55 19 3521-4891

PARECER SOBRE RELATÓRIO FINAL DE ATIVIDADES

Bolsista: LIGIA PEREIRA AIALA - RA 201553

Orientador(a): Prof.(a) Dr.(a) MÁRIO ALEXANDRE COELHO SINHORETI

Projeto: "AVALIAÇÃO DE ADESIVOS EXPERIMENTAIS UNIVERSAIS CONTENDO TRIS (TRIMETILSILIL) SILANO COMO CO-INICIADOR ALTERNATIVO"

Bolsa: PIBIC/CNPq

Processo: 121351/2019-0

Vigência: 01/08/2019 a 31/08/2020

PARECER

O objetivo do presente trabalho foi analisar o comportamento do sistema fotoiniciador tris (trimetilsilil) silano (TTMSS) como co-iniciador em adesivos dentais de dois passos. Foram formulados 4 adesivos experimentais, variando-se os co-fotoiniciadores utilizados, sendo eles TTMSS e amina terciária (DMAEMA), e avaliadas a sorção e solubilidade, grau de conversão dos polímeros e resistência de união. Concluiu-se que o TTMSS pode substituir DMAEMA, e que associado ao sal de iodônio hexafluorofosfato de difeniliodônio (DPIHP) apresentou os melhores resultados. Observa-se que o relatório foi cuidadosamente elaborado, contemplando todas as etapas propostas. TTMSS pode substituir a amina terciária (DMAEMA), e que associado ao osaldeiodôniohexafluorofosfatodifeniliodônio (DPIHP) melhores resultados podem ser alcançados.

Conclusão do Parecer:

● Aprovado

Pró-Reitoria de Pesquisa, 26 de março de 2021.


Mirian Cristina Marcançola
PRP / PIBIC - Unicamp
Matr. 299062