

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Faculdade de Odontologia
Programa de Pós-Graduação em Odontologia



Dissertação

**Síntese de monômero ácido alternativo para composição de sistemas adesivos
autocondicionantes**

Eliseu Aldrighi Münchow

Pelotas, 2014

Eliseu Aldrighi Münchow

**Síntese de monômero ácido alternativo para composição de sistemas adesivos
autocondicionantes**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Odontologia da Faculdade de Odontologia da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Odontologia (área de concentração: Dentística).

Orientador: Prof. Dr. Evandro Piva

Co-orientador: Profa. Dra. Giana da Silveira Lima

Co-orientador: Profa. Dra. Adriana Fernandes da Silva

Pelotas, 2014

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

M111s Münchow, Eliseu Aldrighi

Síntese de monômero ácido alternativo para
composição de sistemas adesivos autocondicionantes /
Eliseu Aldrighi Münchow ; Evandro Piva, orientador ; Giana
da Silveira Lima, Adriana Fernandes da Silva,
coorientadoras. — Pelotas, 2014.

54 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação
em Dentística, Faculdade de Odontologia, Universidade
Federal de Pelotas, 2014.

1. Adesivos dentários. 2. Resistência de união ao
microcissalhamento. 3. Autocondicionante. 4. Monômero-
ácido funcional. 5. Ph. I. Piva, Evandro, orient. II. Lima,
Giana da Silveira, coorient. III. Silva, Adriana Fernandes da,
coorient. IV. Título.

Black : D2

Eliseu Aldrighi Münchow

**Síntese de monômero ácido alternativo para composição de sistemas adesivos
autocondicionantes**

Dissertação aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Mestre em Odontologia (área de concentração: Dentística), Programa de Pós-Graduação em Odontologia, Faculdade de Odontologia, Universidade Federal de Pelotas.

Data da defesa: 13 de março de 2014

Banca examinadora:

Prof. Dr. Evandro Piva (Orientador)

Doutor em Materiais Dentários pela Universidade Estadual de Campinas

Prof. Dr. Antonio Shigueaki Takimi

Doutor em Ciência e Tecnologia dos Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Profa. Dra. Francine Cardozo Madruga

Doutora em Materiais Dentários pela Universidade Federal de Pelotas

Dedico este trabalho à minha família, entendendo-se por
Rubi (meu pai), **Elma** (minha mãe), **Denise e Veridiane**
(minhas irmãs “número 1 e 2”).

Agradecimentos

A Deus, que depositou em mim o dom da vida e ainda o sonho de um dia ser professor. Ele me acompanha onde quer que eu vá!

Aos meus orientadores Evandro Piva, Giana da Silveira Lima e Adriana Fernandes da Silva, que têm sido grandes exemplos a seguir, tanto de vida como de profissão. Não são apenas aqueles(as) que me deram uma ideia de trabalho e me auxiliaram na condução do mesmo, pois fizeram muito além disso. São acima de tudo pessoas amigas que desejo preservar para sempre. Muito obrigado pelo carinho e apoio!

Aos demais colaboradores deste trabalho: Fabrício Aulo Ogliari, Marília Barbosa e Taís Wulff. Obrigado!

Aos colegas/amigos do laboratório CDC-Bio: Tatiana S. Ramos, Lisia L. Valente, Cristina P. Isolan, Fernanda B. Leal, Carine T. W. Meereis, Aline O. Ogliari, Sonia L. Peralta, Héllen L. Oliveira, Simone G. D. de Oliveira, Bianca P. Santana, Guilherme D. de Barros, Adriana (funcionária) e Tiago Gadret (achegado do almoxarifado). O convívio sem vocês seria inexpressivo e sem graça! Valeu pela parceria de sempre!

Ainda, em especial, agradecer novamente a Lisia e a Cristina, pela equipe consolidada que formamos desde o ano anterior. Os trabalhos se multiplicaram, e certamente o retorno já surgiu a partir da forte amizade estabelecida. São colegas sensacionais, divertidíssimas, e que sem dúvidas, posso contar para o que precisar. Isto é muito precioso, e, por isso, quero guardá-las perto de mim para sempre. Muito obrigado pela confiança! Às minhas “irmãs” de profissão, meus mais sinceros agradecimentos!!!

Aos colegas de pós-graduação: Adauê S. de Oliveira, Alessandro Menna, Alexandra R. Cocco, Analice C. Rocha, Andrea S. Q. S. Fonseca, Anna Cláudia A. Ferreira, Anelise F. Montagner, Cari M. Pieper, Cármen L. M. Rodrigues, Celanir B. de Farias Junior, Cleusa M. G. Jaccottet, Débora K. Meincke, Eduarda Dutra, Eliana N. Torre, Felipe B. da Luz, Fernanda W. Machado, Fernanda Nedel, Fernanda Valentini, Fernando B. da Silva, Françoise H. S. Leite, Gabriela R. Basso, Giane S. Linhares, Gregori F. Boeira, Guilherme M. Antonello, Gustavo G. Nascimento, Helena S. Schuch, Hugo R. Sarmento, José A. S. Porto, Jovito A. Skupien, Kauê F. Collares, Luciana D. Conceição, Mabel M. S. Salas, Manuel T. B. Radaelli, Marcus C. M. Conde, Mariana G. Cademartori, Marina R. Kaizer, Marina M. Madruga, Raquel F. Morínigo, Mauro E. Mesko, Mohammed Irfan, Murilo S. Luz, Otávio S. Sposito, Paula B. da Silva, Quêren F. da Rosa, Rafael S. Onofre, Raissa M. M. Machado, Raquel V. F. Dantas, Renato A. Azevedo, Ricardo A. C. Cotto, Rômulo Patias, Sandro H. B. Santos, Silene Barbieri, Tamires M. Timm, Tania M. L. Martinez, Vanessa P. P. da Costa, e Vinícius E. Salgado. A família PPGO tem crescido e me orgulho de fazer parte deste todo. Meu muito obrigado a todos pelo companheirismo.

Aos já citados anteriormente, mas amigos das inesquecíveis festas na casa da Lisia. Sintam-se todos amplamente agradecidos, pois a diversão quem faz são vocês. Obrigado pelos momentos vividos juntos!

Aos professores que me acompanharam durante este período: Alexandre S. Masotti, Cesar H. Zanchi, Dione D. Torriani, Elenara F. de Oliveira, Fábio G. Lima, Fábio R. M. Leite, Fernanda O. B. Corrêa, Flávio F. Demarco, José A. M. Damé, Marcos B. Correa, Maria Laura M. Bonow, Melissa Damian, Neftalí L. V. Carreño, Noéli Boscato, Patrícia S. Jardim, Rafael G. Lund, Rafael R. de Moraes, Rudimar Baldissera, e Tatiana P. Cenci. Obrigado pela experiência e paciência em ensinar!

Aos amigos e alunos da graduação, que de alguma forma e em algum momento eu orientei: Alice H. Pimentel, Andreza V. da Silva, Anna Carolina J. de Oliveira, Camila D. Gonçalves, Carianne M. de Almeida, Helena Pinheiro, Henrique T. Vieira, Isabella S. Manso, Júlia K. Schwantz, Lívia Schneider, Luísa L. da Rosa, Manuela Ferrari, Mariana Brun, Tanize C. Priebe, Thiago Holanda e Tuane M. de Paula. Foi um prazer conhecer vocês e compartilhar um pouco daquilo que sou!

Aos demais amigos da graduação: Alexandre Chisini, Andressa Goicochea, Fernanda Antunes, Júlia Rosa de Almeida, Juliana Ribeiro, Sávio Bisinoto e Wellington L. O. da Rosa. Deixo meu muito obrigado!

Aos amigos que serviram como secretários no PPGO: Josiane Silva, Fernanda Jostmeier, e Celaniró Júnior. Obrigado pela competência e sempre prontidão!

Ao Programa de Pós-Graduação em Odontologia na pessoa do Prof. Dr. Maximiliano Sérgio Cenci.

À Faculdade de Odontologia na pessoa da Profa. Dra. Márcia Bueno Pinto.

À Universidade Federal de Pelotas, por meio do seu Magnífico Reitor, Prof. Dr. Mauro Augusto Burkert Del Pino.

Finalmente, à minha família, agradeço por todo suporte, paciência, e mais que tudo, presença sempre forte em minha vida! Também à Mayara, minha namorada e colega de profissão, agradeço pela companhia e momentos divertidos, conversas importantes e também pelas sem sentido; apoio para qualquer hora! Meu mais que muito obrigado!

Sabedoria, Loucura, Insensatez...

Na minha concepção, pós-graduação é o espaço onde eu me permito investigar e esquadrihar a ciência, e acredito que ciência é nada mais nada menos que o conhecimento aplicado de tudo o que nos rodeia. Com isso, mostro a importância de ser um pós-graduando.

Contudo, ainda me questiono: há algum sentido/proveito coerente em dedicar anos de minha vida a uma jornada científica?

A minha resposta vem após o seguinte pensamento escrito há mais de 2.000 anos atrás por Salomão, rei de Jerusalém, filho de Davi, em um trecho bíblico encontrado no livro de Eclesiastes:

*Tudo é ilusão, diz o Pregador. Tudo é ilusão.
Tudo é inútil.
Qual é a vantagem que o homem consegue com
o seu trabalho em que se esforça tanto debaixo
do sol?
Gente nasce e morre, mas a terra permanece
para sempre.
O sol nasce e se põe e volta ao lugar de onde
nasceu.
O vento sopra para o sul e para o norte, vai e
vem, sopra aqui e ali, sem chegar a lugar algum.*

*Os rios correm para o mar, mas o mar nunca
fica cheio. A água volta para os rios e corre
outra vez para o mar.
A vida é uma canseira, nem dá para descrever!
Mesmo que vejamos tudo que existe, não
ficamos satisfeitos; podemos ouvir todos os
sons, mas nem assim ficamos contentes.
A história sempre se repete. O que foi feito se
fará outra vez. Na verdade, não há nada de
novo debaixo do sol.*

Tudo já foi dito ou feito antes. Você pode mostrar alguma coisa nova? Como é que você sabe que isso não existiu há muito tempo? Não podemos nos lembrar do que aconteceu no passado e daqui a algum tempo ninguém vai se lembrar do que nós fizemos.

Eu, o Pregador, fui rei de Israel e morei em Jerusalém. Eu me esforcei para aprender bem tudo e a usar a sabedoria para explorar o que existe no universo. Descobri que Deus sobrecarregou o homem com trabalhos pesados. Tenho visto tudo o que é feito debaixo do sol; a vida é uma ilusão, é correr atrás do vento.

O que está torto não pode ser endireitado; o que falta não pode ser contado.

Eu disse então para mim mesmo: “Bem, eu sou muito mais estudado que todos os reis que governaram Jerusalém. Na verdade, adquiri muita sabedoria e conhecimento.

Por isso me esforcei bastante para ser sábio e conhecer a loucura e a insensatez, mas agora vejo que isso também é correr atrás do vento.

Pois quanto maior a sabedoria, maior o sofrimento; quanto maior o conhecimento, maior a tristeza.”

Ec 1:2-18

O rei Salomão dedicou sua vida para adquirir sabedoria/conhecimento. Assim, foi considerado um dos homens mais sábios do mundo. Ele experimentou muitas atividades diferentes, observou muitos acontecimentos, e chegou à seguinte conclusão: tudo na vida é vaidade, tudo é inútil!

Porém, após várias indagações e reflexões (...trechos seguintes...) descobriu que o melhor para o homem é se alegrar com o seu trabalho, porque esta é a sua recompensa (Ec 3:22a)

Dessa forma, a pós-graduação é a porta que me conduziu à minha recompensa, que está cada vez mais perto de acontecer.

Resposta à pergunta anterior: valeu a pena!!!

NOTAS PRELIMINARES

A presente dissertação foi formatada conforme o manual de normas UFPel para trabalhos acadêmicos (2013). Foi utilizado o Nível de Descrição 1 – Estrutura tradicional, disponível no endereço eletrônico: (<http://sisbi.ufpel.edu.br/?p=documentos&i=7> Acesso em:19/02/2014).

A presente dissertação teve seu projeto de pesquisa qualificado em janeiro de 2011, sendo aprovado pela Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Evandro Piva, Márcia Mesko Foster, Rafael Guerra Lund e Rodrigo Varella de Carvalho.

Resumo

MÜNCHOW, Eliseu Aldrighi. **Síntese de monômero ácido alternativo para composição de sistemas adesivos autocondicionantes**. 2014. 54f. Dissertação (Mestrado em Dentística Restauradora) – Programa de Pós-Graduação em Odontologia, Faculdade de Odontologia, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2014.

O objetivo deste estudo foi sintetizar um novo monômero ácido (metacrilato de polipropileno glicol fosfatado (Poli-P) para constituir um sistema adesivo autocondicionante experimental e para avaliar a sua influência no pH de diferentes primers autocondicionantes e na resistência de união ao esmalte. Quatro primers autocondicionantes experimentais contendo Poli-P (10, 15, 30 ou 50% em massa), metacrilato de 2-hidroxietila (HEMA), etanol e água foram formulados. Um primer controle (referencial) e um primer comercial (Clearfill™ SE Bond) também foram utilizados. Os primers foram divididos em dois grupos de acordo com o pH: um grupo com pH tamponado ($\approx 2,0$) e o outro sem. Um protocolo para o teste de resistência de união ao microcissalhamento (RM) foi realizado em esmalte humano, seguido do teste mecânico (EMIC). Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada nas superfícies de esmalte após a aplicação dos primers autocondicionantes, para caracterização do padrão de condicionamento. Os dados foram analisados com Kruskal-Wallis uma via e o teste complementar de Student Newman Keuls ($p < 0,05$). Quanto maior a concentração de Poli-P, menor o pH dos primers. Os primers com pH tamponado resultaram nos menores valores de RM, enquanto que os primers sem tamponamento e com concentração superior a 15% de Poli-P mostraram os maiores valores de união, e similares aos grupos controles. As imagens em MEV demonstraram que os primers com elevado conteúdo de Poli-P (30 e 50%) resultaram em um padrão do tipo 1 de condicionamento da superfície do esmalte. O pH dos primers autocondicionantes foi influenciado diretamente pela concentração do monômero ácido, o qual foi afetado diretamente pelos resultados de resistência de união. O Poli-P é um novo monômero com potencial utilização na formulação de sistemas adesivos dentários autocondicionantes.

Palavras-chave: adesivos dentários; resistência de união ao microcissalhamento; autocondicionante; monômero ácido-funcional; pH; microscopia eletrônica de varredura

Abstract

MÜNCHOW, Eliseu Aldrighi. **Synthesis of an alternative acidic monomer for the preparation of self-etch adhesive systems.** 2014. 54f. Dissertation (Master Degree em Dentística Restauradora) – Programa de Pós-Graduação em Odontologia, Faculdade de Odontologia, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2014.

The aim of this study was to synthesize a new acidic monomer (polypropylene glycol methacrylate phosphorous – Poly-P) to constitute an experimental two-step self-etch adhesive system and to evaluate its influence on the pH of different self-primers and on the microshear bond strength (μ SBS) to enamel. Four experimental self-etch primers containing Poly-P (10, 15, 30 or 50 wt%), 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA), ethanol and water were formulated. A control primer (referential) and a commercial one (Clearfill™ SE Bond) were also used. The self-primers were allocated in two subgroups according to a buffered and a non-buffered pH. A microshear bond strength (μ SBS) test protocol was performed at the enamel substrate, followed by the mechanical testing (EMIC). Scanning Electron Microscopy (SEM) was performed in the enamel surfaces after the self-primers application. The μ SBS results were analyzed by One-Way Kruskal-Wallis test and Student-Newman-Keuls as *post hoc* test ($p < 0.05$). As greater the Poly-P concentration, the lower the pH of the self-primers. The self-primers with a buffered pH resulted in the lowest μ SBS values, while the non-buffered self-primers with Poly-P amount higher than 15 wt% showed the highest bond strength results, and similar to the control/referential adhesive systems used. The SEM images demonstrated that the self-primers with high Poly-P content (30 and 50 wt%) resulted a Type 1 etching pattern in the enamel surface. The pH of the self-primer was directly influenced by the acidic monomer concentration, which has directly affected the enamel bond strength results. The Poly-P is a potential monomer to be used in the formulation of self-etch dental adhesive systems.

Key-words: dental adhesive; micro-shear bond strength; self-etching; acidic monomer; pH; scanning electron microscopy

Lista de Figuras

Figura 1	Espectro infravermelho (FTIR) do reagente inicial [Poli(propilenoglicol) mono-metacrilato] e do produto (mono-metacrilato de polipropileno glicol fosfatado) *OH: pico representando a hidroxila livre perdida com a reação; (RO) ₃ P=O: fósforo ligado a 4 átomos de oxigênio; HO-P=O: pico demonstrando dupla ligação entre fósforo e oxigênio mais hidroxila ligada ao fósforo; e P-O-C: pico indicando aparecimento da ligação alifática entre fósforo, oxigênio e carbono	34
Figura 2	Estrutura molecular do produto obtido: metacrilato de polipropileno glicol fosfatado (Poli-P). Fórmula molecular = C ₁₉ H ₃₇ O ₁₀ P. Massa molecular = 456 g/mol	35
Figura 3	Modelo preditivo de regressão linear demonstrando uma relação significativa entre a concentração de Poli-P e o pH dos primers experimentais (R ² = 0,9869; p = 0,007)	37
Figura 4	Modelo preditivo de regressão linear demonstrando uma relação significativa entre a resistência de união ao esmalte e o pH dos primers experimentais (R ² = 0,8358; p = 0,001)	39
Figura 5	Imagens de microscopia eletrônica de varredura do padrão de condicionamento obtido com a aplicação de cada primer autocondicionante. a-c) superfície visualmente irregular, demonstrando apenas as estrias oriundas do abrasionamento com as lixas de carbetto de silício (#600-); d) superfície com zonas levemente mais irregulares do que as imagens anteriores (seta indicativa), porém sem exposição dos prismas de esmalte; e) prismas de esmalte levemente expostos (seta indicativa) e estrias sendo ainda fortemente evidentes; f) prismas de esmalte claramente expostos (sinal apontador), demonstrando um padrão de condicionamento do tipo 1; g) padrão de condicionamento do tipo 1 menos evidente (sinal apontador); h) prismas de esmalte claramente expostos (sinal apontador); i) padrão de condicionamento do tipo 1 menos evidente (sinal apontador); j) superfície bastante irregular (setas indicativas) sem exposição dos prismas de esmalte	41

Lista de Tabelas

Tabela 1	Composição dos primers autocondicionantes experimentais	30
Tabela 2	Valores de pH dos primers que constituem os grupos experimentais avaliados, resistência de união ao microcisalhamento (RUM) em MPa ($\pm$ desvio padrão), e análise do padrão de fratura com proporção entre falhas adesivas e mistas (AD/MI)	38

Lista de Abreviaturas e Siglas

#	Granulação
%	Por cento
°C	Graus Celsius
µm	Micrômetro
10-MDP	10-metacrilóiloxidecil dihidrogenofosfato
4-META	4-metacrilóxiethyl anidrido trimelítico
AD	Adesivas
Bis-GMA	Dimetacrilato de bisfenol A diglicidil
Bis-MEP	Bis(metacrilóiloxidetil) hidrogênio fosfato
BMP	Bis-(2-metacrilóxiethyl) ácido fosfato
C	Carbono
CA	Califórnia
Ca ⁺²	Íon cálcio
CLSE	Clearfil SE Bond
Conceito A-D	Conceito adesão/descalcificação
CQ	Canforoquinona
EDAB	Etil-4-dietilamino-benzoato
et al.,	E colaboradores
EUA	Estados Unidos da América

g/mol	Gramas por mol
h	Hora
H	Hidrogênio
HAp	Hidroxiapatita
HEMA	Metacrilato de 2-hidroxietila
IL	Illinois
LED	<i>Light Emmiting Diode</i>
MEP	Metacriloiloxietil diidrogenofosfato
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
mg	Miligrama
MI	Mistas
min	Minutos
mL	Mililitro
mm	Milímetros
mmol	Milimol
MN	Minnesota
MPa	Megapascal
n	Número de amostra
nº	Número
nt	pH não tamponado
O	Oxigênio
P	Fósforo

P ₁₀	Primer contendo 10% de Poli-P
P ₁₅	Primer contendo 15% de Poli-P
P ₃₀	Primer contendo 30% de Poli-P
P ₅₀	Primer contendo 50% de Poli-P
P _C	Primer controle
Penta-P	Dipentaeritritol pentacrilato monofosfato
pH	Potencial hidrogeniônico
Phenyl-P	2-metacriloxietil fenil fosfato hidrogênio
pKa	Constante de acidez
PMGDM	Dimetacrilato glicerol piromelítico
Poli-P	Metacrilato de polipropileno glicol fosfatado
PR	Paraná
PVC	Policloreto de vinila
s	Segundos
SP	São Paulo
t	pH tamponado em 2
TEGDMA	Dimetacrilato de trietilenoglicol
™	Marca registrada
VIC	Victória
x	Veze
α	Nível de significância

Lista de Símbolos

$\leq$	Menor ou igual
$>$	Maior
$<$	Menor
$=$	Igual
$\pm$	Mais ou menos

Sumário

1 Introdução	20
1.1 Justificativa	21
1.2 Objetivos	22
1.2.1 Objetivo Geral	22
1.2.2 Objetivos Específicos	23
1.3 Hipóteses de estudo	23
2 Revisão da literatura	24
3 Metodologia	29
3.1 Síntese e caracterização do monômero ácido-funcional	29
3.2 Preparo dos sistemas adesivos autocondicionantes experimentais e avaliação do pH	29
3.3 Preparo dos espécimes	30
3.4 Avaliação da resistência de união ao microcisalhamento e análise do padrão de falha	31
3.5 Avaliação do esmalte condicionado por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	32
3.6 Análise estatística	33
4. Resultados e Discussão	34
5. Considerações Finais	45
Referências	46
Anexos	53

1 Introdução

Sistemas adesivos são utilizados principalmente para unir materiais restauradores ao dente, sendo classificados de acordo com a estratégia de condicionamento dos substratos dentários, que pode ser realizada aplicando-se separadamente uma substância ácida (técnica convencional ou condicione-e-lave) ou aplicando-se um adesivo caracteristicamente ácido (técnica autocondicionante) (EICK et al., 1997). Enquanto a primeira técnica geralmente utiliza um gel de ácido fosfórico, a técnica autocondicionante utiliza monômeros ácidos polimerizáveis incorporados ao primer e/ou adesivo (PERDIGAO; GERALDELI; HODGES, 2003).

A aplicação de sistemas adesivos autocondicionantes não requer a realização dos procedimentos de lavagem e secagem da cavidade dentária, que são geralmente necessários quando adesivos convencionais são utilizados (DE MUNCK et al., 2005). Consequentemente, os adesivos autocondicionantes reduzem a sensibilidade da técnica operatória devido à diminuição dos passos clínicos de aplicação (GIACHETTI et al., 2007; HIRAISHI et al., 2007; JACOBSEN et al., 2003); ainda, por infiltrarem os monômeros resinosos no substrato dentário simultaneamente ao processo de desmineralização (PASHLEY; CARVALHO, 1997), os materiais autocondicionantes reduzem a sensibilidade pós-operatória que pode acontecer com o tratamento restaurador (MOSZNER; SALZ; ZIMMERMANN, 2005; TAY; PASHLEY, 2001), embora alguns estudos não demonstrem diferença significativa quanto à sensibilidade entre os sistemas convencionais e autocondicionantes (PERDIGAO et al., 2012; PERDIGAO; GERALDELI, 2003). Por outro lado, adesivos autocondicionantes ainda demonstram baixo desempenho de união no esmalte dentário quando comparado com a utilização da técnica convencional (MILLER, 2002; VAN MEERBEEK et al., 2011), a qual apresenta a atuação mais efetiva de resistência de união neste substrato (VAN MEERBEEK et al., 1998).

Um dos principais motivos para a inconsistência e instabilidade da adesão ao esmalte é a acidez dos adesivos autocondicionantes (PERDIGAO; GERALDELI, 2003). Dependendo do pH inicial do produto, a acidez dos adesivos pode ser classificada em 'forte' (menor ou igual a 1), 'moderadamente forte' (entre 1 e 2), 'suave' (aproximadamente 2), ou 'ultra-suave' (maior que 2,5) (VAN MEERBEEK et al., 2011). De fato, a maioria dos adesivos autocondicionantes apresentam pH inicial superior a 1; porém, teoricamente, quanto maior a acidez do adesivo, melhor seria a sua capacidade de condicionar o esmalte. No entanto, estudos têm demonstrado que adesivos de pH inicial forte promoveram menor resistência de união e pior adaptação marginal da restauração quando comparados aos adesivos menos ácidos (MOSZNER; SALZ; ZIMMERMANN, 2005; MOURA et al., 2009).

Basicamente, a acidez de um adesivo autocondicionante depende do tipo e concentração do monômero ácido presente na sua composição (LEAL et al., 2011; VAN MEERBEEK et al., 2011). Dentre os vários tipos de monômeros ácidos utilizados em adesivos odontológicos, a maioria deles é obtida através da reação entre monômeros metacrilatos com moléculas contendo grupamentos carboxílicos ou fosfóricos (FERRACANE; STANSBURY; BURKE, 2011; VAN MEERBEEK et al., 2011), sendo que a interação entre monômeros carboxílicos e os cristais de hidroxiapatita do dente é geralmente mais fraca do que a obtida com monômeros fosfatados (YOSHIDA et al., 2004). Diferentes tipos de monômeros ácidos podem ser obtidos através de reações químicas utilizando-se diferentes tipos de reagentes, podendo-se, assim, obter novas moléculas para aplicação na composição de materiais odontológicos e potencial promoção de melhorias e desenvolvimento de novos sistemas adesivos autocondicionantes.

1.1 Justificativa

A adesão ao esmalte utilizando-se sistemas adesivos autocondicionantes ainda não atingiu a mesma eficiência quando comparada à técnica que emprega o sistema

adesivo convencional, utilizando o gel de ácido fosfórico. A grande maioria dos adesivos autocondicionantes presentes no mercado odontológico possui pH inicial insuficiente para promover a acidez mínima necessária para condicionar o substrato dentário, sendo portanto interessante investigar a real influência do pH inicial destes materiais na hibridização dentária. Ainda, segundo uma recente revisão da literatura sobre o estado da arte atual dos sistemas adesivos autocondicionantes (VAN MEERBEEK et al., 2011), os avanços futuros envolvendo a técnica autocondicionante ocorrerão a partir da síntese de novos monômeros ácido-funcionais que produzam boa união química ao dente utilizando-se soluções de pH inicial o menos ácida possível. Isto sugere que o pH do adesivo tem uma importância significativa no seu desempenho e durabilidade da adesão formada. Adicionalmente, o estudo do pH das soluções adesivas e a influência do seu tamponamento, na resistência de união, pode ser interessante, apontando para a possibilidade de utilização de soluções mais estáveis (*shelf life*). Assim, a síntese de um novo monômero ácido-funcional pode desempenhar um papel importante no estabelecimento e na manutenção de uma satisfatória adesão entre material restaurador e esmalte dentário.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral:

O objetivo do presente estudo foi sintetizar um monômero ácido fosfatado alternativo para composição de sistemas adesivos autocondicionantes e avaliar a influência de sua concentração e do seu pH inicial na adesão ao esmalte.

1.2.2 Objetivos específicos:

- a. Sintetizar um monômero ácido fosfatado alternativo;
- b. Caracterizar o monômero ácido sintetizado através de espectroscopia infravermelha;
- c. Formular primers autocondicionantes experimentais contendo o monômero ácido sintetizado em diferentes concentrações e mensurar os valores de pH inicial das soluções;
- d. Formular uma resina adesiva experimental, completando assim a formulação dos sistemas adesivos autocondicionantes de dois passos;
- e. Avaliar a resistência de união ao microcisolamento dos adesivos experimentais aplicados em esmalte humano;
- f. Analisar a superfície do esmalte e padrão de condicionamento dos primers autocondicionantes através de Microscopia Eletrônica de Varredura.

1.3 Hipóteses de estudo

Hipótese 1 – quanto maior a concentração do monômero ácido-funcional, menor será o pH do primer autocondicionante;

Hipótese 2 – quanto menor o pH do primer autocondicionante, maior será o condicionamento e modificação das características da superfície do esmalte dentário.

2 Revisão da Literatura

A tecnologia adesiva na odontologia evoluiu rapidamente desde o seu surgimento há mais de 50 anos atrás. Basicamente, Buonocore, em 1955, introduziu os fundamentos da adesão através da postulação de que substâncias ácidas poderiam ser utilizadas como tratamento superficial do dente previamente à aplicação de materiais resinosos, promovendo-se assim melhor retenção entre a resina e o material aderente (BUONOCORE, 1955). De fato, o mesmo autor descobriu que o condicionamento ácido do esmalte dentário com uma solução de ácido fosfórico aumentava a durabilidade da adesão em meio úmido. Posteriormente, em 1963, Buonocore demonstrou as diferenças de adesão ao esmalte e à dentina, concluindo inclusive que substâncias ácidas poderiam ser incorporadas na composição dos adesivos, permitindo assim o condicionamento/tratamento superficial dos substratos (BUONOCORE, 1963; KUGEL; FERRARI, 2000).

A adesão ao esmalte, bastante consolidada nos dias atuais, apresenta resultados excelentes e duráveis; no entanto, ela é dependente do tipo de sistema adesivo utilizado (VAN MEERBEEK et al., 2011). Para tanto, os adesivos odontológicos podem ser classificados segundo a estratégia de condicionamento do substrato, em: (1) convencionais (técnica condicione-e-lave), a qual um gel de ácido fosfórico (concentração entre 30-40%) é aplicado separadamente das demais etapas do processo adesivo; e (2) autocondicionantes (técnica condicione-e-seque), a qual os componentes ácidos estão incorporados nas substâncias adesivas (DE MUNCK et al., 2005; VAN MEERBEEK et al., 2011).

O ácido tem a função primordial de criar micro-retenções no substrato, que por sua vez serão preenchidas por monômeros resinosos, promovendo assim um embricamento micro-mecânico entre material restaurador e dente, fenômeno geralmente denominado de hibridização ou formação de camada híbrida (NAKABAYASHI; KOJIMA; MASUHARA, 1982). Os adesivos convencionais promovem

o condicionamento total da superfície (remoção total da *smear layer*), principalmente devido à aplicação separada do ácido com subsequente lavagem e secagem da cavidade dentária (PASHLEY et al., 2011). Em esmalte, este processo possibilita a formação de uma camada híbrida forte ao ponto de vista mecânico. Contudo, em dentina, a técnica adesiva utilizando-se adesivos convencionais é mais crítica, já que cuidados relativos ao tempo de aplicação do ácido e quantidade ideal de umidade do substrato deverão ser controlados. Isto torna o processo adesivo em dentina mais complicado e sensível à técnica operatória/operador (GIACHETTI et al., 2007; VAN MEERBEEK et al., 2011). Por isso, os sistemas adesivos autocondicionantes foram desenvolvidos, já que apresentam uma aplicação mais simples e sem necessidade de realização dos procedimentos de lavagem e secagem da cavidade, e, portanto, menos sensível à técnica operatória (VAN MEERBEEK et al., 2011).

Segundo vários estudos presentes na literatura, os sistemas adesivos autocondicionantes podem hibridizar a dentina tão eficientemente quanto os sistemas convencionais (MARCHESI et al., 2013; OZER; BLATZ, 2013; VAN DIJKEN; SUNNEGARDH-GRONBERG; LINDBERG, 2007). No entanto, o mesmo não ocorre na hibridização do esmalte, a qual deve preferencialmente ser obtida por meio da aplicação de adesivos convencionais (ERICKSON; BARKMEIER; KIMMES, 2009; ROTTA et al., 2007). O principal motivo é a acidez dos adesivos autocondicionantes, que é menor do que a promovida pelo gel de ácido fosfórico (pH 0,1-0,4) (PASHLEY et al., 2011). Assim, o condicionamento total do substrato é dificultado, ocorrendo apenas o condicionamento parcial da superfície (remoção parcial ou modificação da *smear layer*) (DE MUNCK et al., 2005).

Os sistemas adesivos autocondicionantes variam principalmente quanto à sua composição, e mais especificamente, quanto aos monômeros ácido-funcionais incorporados na sua formulação (VAN MEERBEEK et al., 2011). O fator determinante da capacidade adesiva destes materiais é a maneira como os seus monômeros funcionais irão interagir com os substratos dentários (DE MUNCK et al., 2005), a qual depende, parcialmente, do pH inicial da solução autocondicionante, que pode ser: (1) 'forte' – $\text{pH} \leq 1$; (2) 'moderadamente forte' – pH entre 1 e 2; (3) 'suave' – pH próximo de 2; ou (4) 'ultra-suave' – $\text{pH} > 2,5$ (KOSHIRO et al., 2006; VAN MEERBEEK et al., 2011).

Segundo Van Meerbeek et al. (2011), somente os adesivos autocondicionantes ‘fortes’ promovem uma hibridização morfológicamente semelhante aquela produzida pelo ácido fosfórico, embora esta semelhança não garanta adesão de qualidade semelhante à obtida com a técnica convencional. De fato, a adesão gerada com adesivos autocondicionantes ‘fortes’ é geralmente inferior quando comparada com os adesivos menos ácidos desta mesma categoria (YOSHIDA et al., 2001; YOSHIOKA et al., 2002).

Até pouco tempo atrás, acreditava-se que a acidez (pKa) do material fosse o principal fator responsável pela interação de suas moléculas ácidas com os minerais do dente (SALZ et al., 2006), principalmente devido acreditar-se ser ela a responsável pela formação de maiores ou menores retenções micro-mecânicas no substrato. Contudo, os estudos laboratoriais passaram a demonstrar que uma adesão satisfatória entre dente e restauração poderia ser obtida utilizando-se adesivos autocondicionantes de variados pH iniciais (VAN MEERBEEK et al., 2011). Por consequência, sugeriu-se que a acidez do material não seria o fator determinante na sua habilidade adesiva. Assim, a partir de 2001 um novo conceito surgiu acerca do mecanismo de união promovido pelos sistemas adesivos autocondicionantes: o conceito adesão-descalcificação (conceito A-D) (YOSHIDA et al., 2001; YOSHIOKA et al., 2002). Este conceito mostra que o adesivo ácido interage com o substrato por meio de duas fases: na primeira fase qualquer substância ácida é capaz de unir-se quimicamente ao dente através de ligação iônica com o cálcio (Ca^{+2}) da hidroxiapatita (HAp); posteriormente, a segunda fase pode ser caracterizada pela manutenção da ligação iônica com o Ca^{+2} (adesão) ou então pelo seu desligamento com o Ca^{+2} (descalcificação), sendo influenciada diretamente pela estabilidade do respectivo sal de cálcio formado. Dessa maneira, percebe-se que o tipo de monômero ácido-funcional parece influenciar mais diretamente na habilidade adesiva do material do que o seu pH inicial propriamente dito.

Existem vários tipos de monômeros ácido-funcionais utilizados em formulações de sistemas adesivos autocondicionantes. Eles são predominantemente monômeros metacrilatos que apresentam grupamento ácido carboxílico ou fosfórico na sua estrutura molecular. Como exemplos de monômero ácido carboxílico há o 4-metacriloxietil anidro trimelítico (4-META) e o dimetacrilato glicerol piromelítico (PMGDM); por sua vez, como exemplos de monômero ácido fosfórico há o 2-

metacriloetil fenil-hidrogenofosfato (Phenyl-P), o 10-metacriloiloxidecil diidrogenofosfato (10-MDP), o bis-(2-metacriloetil) ácido fosfato (BMP) e o dipentaeritritol pentacrilato monofosfato (Penta-P) (FERRACANE; STANSBURY; BURKE, 2011). Moléculas como o 10-MDP, a semelhança das moléculas do ácido poliacrílico dos cimentos de ionômero de vidro, são capazes de produzir uma forte ligação química com o Ca^{+2} da HAp (*adesão* durante a segunda fase do conceito A-D), pois formam sais de cálcio-fosfato e cálcio-carboxilato estáveis com o substrato dentário, promovendo assim apenas uma limitada descalcificação superficial (VAN MEERBEEK et al., 2011). Geralmente, adesivos autocondicionantes de pH inicial ‘suave’ e ‘ultra-suave’ apresentam esta característica, os quais dificilmente dissolverão a HAp, formando uma adesão química estável com o substrato, além do embricamento micro-mecânico (DE MUNCK et al., 2005). Por outro lado, moléculas como o Phenyl-P, que também apresentam uma união química inicial ao Ca^{+2} da HAp (primeira fase do conceito A-D), irão seguidamente desligar-se do Ca^{+2} (*descalcificação* durante a segunda fase do conceito A-D), pois promovem um condicionamento severo da superfície, a semelhança do ácido fosfórico na técnica convencional. Assim, adesivos autocondicionantes de pH inicial ‘forte’ e em alguns casos ‘moderadamente forte’ são geralmente incapazes de formar união química estável com o substrato, aderindo-se a ele predominantemente por meio de embricamento micro-mecânico (VAN MEERBEEK et al., 2011).

Apesar de não ser recomendada a aplicação de sistemas adesivos autocondicionantes ‘fortes’ em dentina, sua aplicação em esmalte produz uma adesão satisfatória (BRESCHI et al., 2003; HASHIMOTO et al., 2003; PASHLEY; TAY, 2001), provavelmente devido ao seu padrão de condicionamento estabelecido (padrão do tipo 1, com exposição dos prismas, semelhante ao criado pelo ácido fosfórico), que favorece o embricamento micro-mecânico com o substrato (MOURA et al., 2009). Segundo Van Meerbeek et al. (2011), a melhor estratégia de união ao esmalte ainda é por embricamento micro-mecânico das superfícies aderidas. Assim, o adesivo autocondicionante deve ter uma acidez satisfatória para assim conseguir expor os prismas de esmalte, e, por consequência, hibridizar efetivamente o substrato. Contudo,

o conceito A-D mostra que quanto maior a acidez do material, menor a probabilidade de unir-se quimicamente ao dente, já que promoverá descalcificação severa do substrato.

Independente da habilidade do adesivo autocondicionante em unir-se ou não quimicamente ao substrato, existe uma relação direta entre o pH inicial do adesivo e a concentração de monômero ácido-funcional presente no mesmo, onde conforme maior a concentração de ácido, menor o pH do material (mais ácido) (LEAL et al., 2011). Embora a literatura não divirja pontualmente em relação ao princípio básico da adesão ao dente, enquanto alguns estudos afirmam que a acidez do adesivo tem maior importância na hibridização do substrato, outros revelam que o tipo de monômero ácido-funcional é o principal fator responsável pelo processo adesivo. Sendo assim, a literatura é escassa quanto ao real papel do pH na formação da camada híbrida, principalmente quando ele é isolado das demais variáveis de composição dos diferentes materiais.

3 Metodologia

3.1 Síntese e caracterização do monômero ácido-funcional

O monômero fosfatado foi sintetizado em um balão de vidro de 100 mL e em banho de gelo. Pentóxido de fósforo (Vetec, Duque de Caxias, RJ, Brasil) (4,82mmol) foi adicionado em 50 mL de cloreto de metila (Vetec) e a suspensão foi agitada magneticamente. A síntese foi realizada pelo método do ciclo-hexano azeótropo (OGLIARI et al., 2008). Poli(propilenoglicol) mono-metacrilato (Esstech, Essignton, PA, EUA) foi lentamente adicionado (29mmol) na mistura durante 1h por meio de um funil de adição. Em seguida, o banho de gelo foi removido e a reação continuou à temperatura ambiente durante 24h. O produto foi filtrado e 6mg de 2,6-di-terc-butil-4-metil-fenol (Merck Millipore Brasil, Porto Alegre, RS, Brasil) foram adicionados ao mesmo. O cloreto de metila foi evaporado em um evaporador rotativo (Modelo MA 055, Marconi – Equipamentos para laboratório, Piracicaba, SP, Brasil). Finalmente, o produto obtido foi confirmado por Espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier.

3.2 Preparo dos sistemas adesivos autocondicionantes experimentais e avaliação do pH

Sistemas adesivos autocondicionantes de dois passos foram preparados neste estudo. Quatro primers foram formulados misturando-se o monômero ácido-funcional sintetizado (metacrilato de polipropileno glicol fosfatado – Poli-P), metacrilato de 2-hidroxietila (Esstech) (HEMA), etanol absoluto (Vetec) e água destilada. Os primers variaram conforme a concentração de Poli-P e HEMA, enquanto que a quantidade de

solventes foi igual para todos eles (Tabela 1). Cada primer foi dividido em dois subgrupos: (1) pH não tamponado, onde o pH original de cada solução foi mantido; e (2) pH tamponado, onde hidróxido de sódio foi adicionado até que cada primer atingisse um pH igual a 2. O pH de todos os primers preparados foi mensurado utilizando-se um pHmetro (Analion, FM 608, Ribeirão Preto, SP, Brasil). Um primer controle (P_C) foi preparado misturando-se, em massa, 30% de metacriloiloxietil diidrogenofosfato/bis(metacriloiloxietil) hidrogenofosfato (MEP/Bis-MEP), 30% de HEMA, 20% de etanol e 20% de água (LIMA GDA et al., 2008). O pH do P_C também foi mensurado com o pHmetro (pH = 1,5). Além dos primers experimentais, uma resina adesiva universal foi preparada misturando-se, em massa, 50% de metacrilato de bisfenol A diglicidil (Bis-GMA), 25% de dimetacrilato de trietilenoglicol, 25% de HEMA, 0,4% de canforoquinona (Esstech) (CQ) e 0,8% de etil-4-dimetil aminobenzoato (Fluka, Milwaukee, WI, EUA) (EDAB). O sistema adesivo comercial Clearfil™ SE Bond (CLSE) (Kuraray Medical Inc., Tóquio, Japão) foi utilizado como referência comercial, o qual apresenta um pH 2 (dado informado pelo fabricante).

Tabela 1 - Composição dos primers autocondicionantes experimentais.

Primer	Composição (% em massa)			
	Poli-P	HEMA	Etanol	Água
P_{10}	10	50	20	20
P_{15}	15	45	20	20
P_{30}	30	30	20	20
P_{50}	50	10	20	20

Cada primer formulado foi igualmente dividido em dois subgrupos de acordo com o tamponamento (t) ou não (nt) do seu pH.

6.3 Preparo dos espécimes para avaliação da resistência de união

Sessenta molares humanos recém extraídos e livres de cárie foram obtidos após aprovação pelo Comitê de Ética em Pesquisa da Faculdade de Odontologia da

Universidade Federal de Pelotas (Parecer nº 078/2009 – Anexo). Todos os dentes foram limpos e armazenados em solução de cloramina T 0,5% durante uma semana e então transferidos para armazenagem em água destilada a temperatura de -4°C até seu uso. Cinquenta dentes tiveram a sua porção radicular removida e após isso cada porção coronária foi dividida ao meio no sentido méso-distal utilizando-se disco de diamante em uma cortadeira de precisão (Isomet 1000, Buheler Ltda., Lake Bluff, IL, EUA), totalizando-se com amostras dentárias (n=10). Cada amostra foi embutida em canos PVC com resina acrílica, mantendo a superfície vestibular/lingual exposta. Todas as amostras foram polidas, sob irrigação com água destilada, com lixas de carbetto de sílicio #600- a fim de remover-se o esmalte aprismático da superfície. Então, os sistemas adesivos foram aplicados: uma camada de cada primer experimental ou do controle, aplicados ativamente por 20s, seguidos de leve secagem com jato de ar por 10s e aplicação de uma camada da resina adesiva universal por 10s. CLSE foi aplicado conforme recomendações do fabricante. Como forma de delimitar a área adesiva a ser testada, uma matriz elastomérica circular com dois orifícios internos de 1,5mm de diâmetro foi posicionada sobre cada amostra; assim, a foto-ativação (LED Radii, SDI, Bayswater, VIC, Austrália) do adesivo foi realizada em cada orifício da matriz por 20s. Por fim, um incremento de resina composta (Filtek Z-250, 3M ESPE, St. Paul, MN, EUA) foi inserido em cada orifício da matriz e foto-ativado por 20s com o LED. A matriz foi então removida cuidadosamente, resultando em dois espécimes (restaurações cilíndricas) para cada amostra dentária, as quais foram armazenadas em água destilada a 37°C por 24h.

6.4 Avaliação da resistência de união ao microcisalhamento e análise do padrão de falha

Cada amostra foi posicionada em uma máquina de ensaio mecânico universal (DL500, EMIC, São José dos Campos, PR, Brasil), cada espécime foi submetido ao teste de resistência de união ao microcisalhamento com velocidade de 1mm/min, e

resultados foram expressos em MPa (MÜNCHOW et al., 2013). Após os testes, cada superfície do esmalte foi verificada por meio de um estereomicroscópio em aumento de 20x a fim de se determinar o padrão de falha dos espécimes, classificados em: falha adesiva ou mista (quando envolvendo parte do substrato e parte da interface adesiva).

6.5 Avaliação do esmalte condicionado por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os dez dentes humanos restantes deste trabalho foram preparados para avaliação em MEV. Para isso, a porção radicular e parte da porção coronária de todos os dentes foram removidas, permanecendo apenas a sua face vestibular. Cada face foi polida, sob irrigação com água destilada, com lixas de carbeto de sílicio #320-, #600- e #1500-; na sequência foi realizado polimento com disco de feltro, por 5min em cada etapa do polimento. Por fim, as amostras foram limpas em ultrassom. Então, cada dente recebeu a aplicação de um dos 10 primers utilizados neste estudo: 8 primers experimentais (4 com pH tamponado e 4 com pH não tamponado), 1 primer controle e 1 primer referência comercial. Todos os primers foram aplicados conforme exposto anteriormente na seção de preparo dos espécimes. Após isso, cada superfície foi desidratada a partir de sua imersão em soluções crescentes de etanol (70, 80, 90 e 100%), por 15min cada. Logo após, cada superfície foi seca em jato de ar por 15s e mantida em contato com papel filtro durante 24h a temperatura ambiente. Finalizado o processo de desidratação das amostras, as superfícies preparadas foram posicionadas em *stubs* de alumínio e então cobertas com liga de ouro/paládio, para assim serem observadas em um microscópio eletrônico de varredura (SSX-550, Shimadzu, Tóquio, Japão).

As características e o padrão de condicionamento do esmalte obtido pelos diferentes primers foram avaliados qualitativamente, de acordo com as imagens obtidas, sendo selecionada uma magnificação padrão para análises comparativas entre os grupos.

6.6 Análise estatística

Os dados de resistência de união ao microcisolamento do presente estudo foram analisados com o programa estatístico SigmaStat versão 3.5 (Systat Software Inc., San Jose, CA, EUA) utilizando-se o teste Kruskal-Wallis e método complementar de Student-Newman-Keuls para comparação múltipla ($\alpha=5\%$). Dois modelos de regressão linear foram utilizados para analisar (1) a relação entre a acidez dos primers autocondicionantes (pH) e a concentração do monômero ácido sintetizado, e (2) a relação entre o pH dos primers e a resistência de união ao esmalte.

7 Resultados e Discussão

O objetivo do presente estudo foi sintetizar um monômero ácido fosfatado alternativo para composição de sistemas adesivos autocondicionantes, avaliando a influência do seu pH inicial na adesão ao esmalte. Segundo o espectro infravermelho, que compara o reagente inicial [Poli(propilenoglicol) mono-metacrilato] com o produto obtido (Poli-P) (Figura 1), modificações condizentes com a fosforilação do reagente podem ser observadas. Assim, o seguinte produto foi obtido: metacrilato de polipropileno glicol fosfatado (Poli-P) (Figura 2). Polimerização acidental do produto não foi identificada durante a fase reacional ou no procedimento de purificação do mesmo.

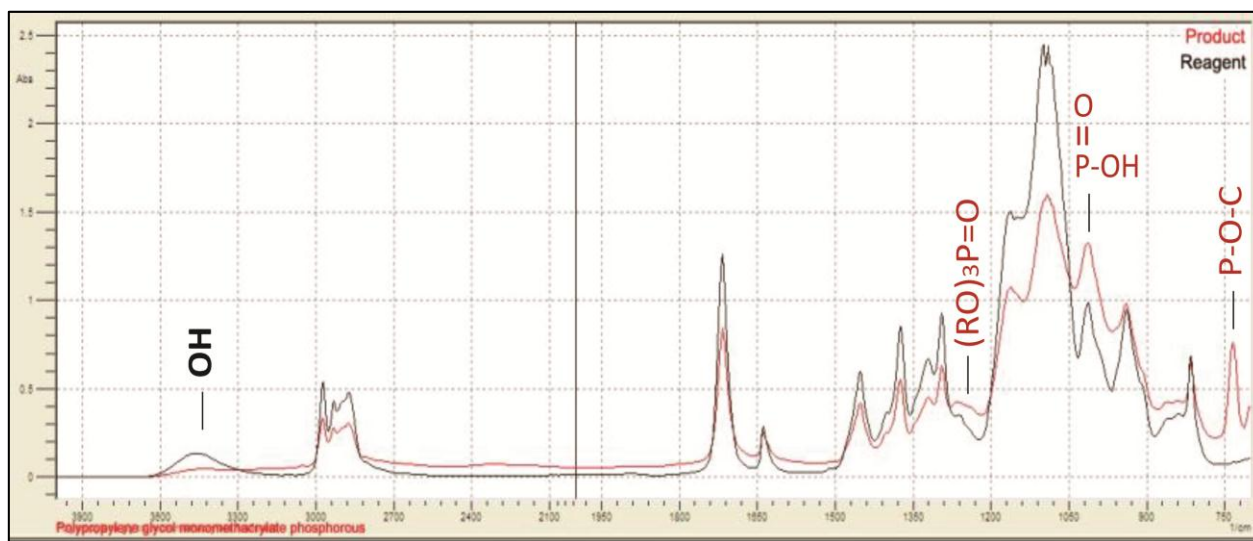


Figura 1 - Espectro infravermelho (FTIR) do reagente inicial [Poli(propilenoglicol) mono-metacrilato] e do produto (metacrilato de polipropileno glicol fosfatado).

*OH: pico representando a hidroxila livre perdida com a reação; $(RO)_3P=O$: fósforo ligado a 4 átomos de oxigênio; HO-P=O: pico demonstrando dupla ligação entre fósforo e oxigênio mais hidroxila ligada ao fósforo; e P-O-C: pico indicando aparecimento da ligação alifática entre fósforo, oxigênio e carbono.

A maioria dos monômeros ácido-funcionais utilizados na formulação de sistemas adesivos autocondicionantes é caracterizada por compostos fosfatados, tendo por

exemplos os monômeros Phenyl-P, 10-MDP, BMP e Penta-P (FERRACANE; STANSBURY; BURKE, 2011). Segundo vários estudos, a presença destes monômeros possibilita a obtenção de um desempenho clínico satisfatório quanto à adesão proporcionada ao dente (MARCHESI et al., 2013; OZER; BLATZ, 2013; VAN DIJKEN; SUNNEGARDH-GRONBERG; LINDBERG, 2007), apesar desta adesão ser menos eficiente no esmalte quando comparada à obtida na dentina (VAN MEERBEEK et al., 2011). Em razão deste fator é que se optou pela síntese de um monômero fosfatado, tentando-se avaliar o seu efeito na adesão ao esmalte. Para isso, primers experimentais contendo diferentes concentrações de Poli-P foram preparados.

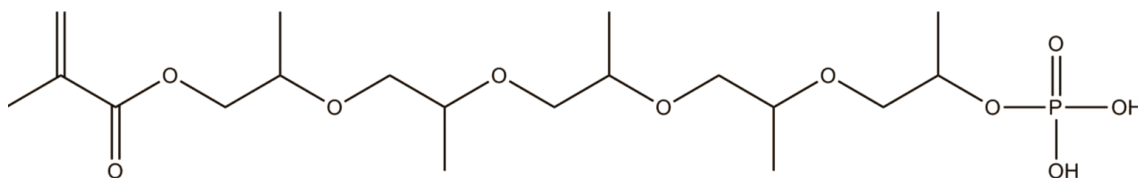


Figura 2 - Estrutura molecular do produto obtido: metacrilato de polipropileno glicol fosfatado (Poli-P). Fórmula molecular = $C_{19}H_{37}O_{10}P$. Massa molecular = 456 g/mol.

A adesão ao esmalte é um processo ácido-dependente (ZANCHIA et al., 2010), o qual segue a seguinte lógica: quanto maior a concentração de monômero ácido-funcional, menor o pH inicial (LEAL et al., 2011). Os dados do presente estudo corroboram com esta afirmativa, já que a concentração de Poli-P foi significativamente correlacionada ao pH dos primers, demonstrando um excelente ajuste ao modelo de regressão linear ($R^2 = 0,986$; $p = 0,007$ – Figura 3). Conforme maior a concentração de Poli-P utilizada, menor o pH do primer ($P_{10} = 1,7$; $P_{15} = 1,6$; $P_{30} = 1,4$; $P_{50} = 1,2$), o qual pode ser facilmente explicado pela maior probabilidade de moléculas acídicas terem sido ionizadas pela água, formando-se assim maior quantidade de prótons, que por sua vez reduziu o pH do material (SALZ et al., 2006). Com este resultado, a primeira hipótese de estudo do nosso trabalho foi totalmente aceita.

Apesar de o pH ser reconhecidamente um fator importante na desmineralização obtida com adesivos autocondicionantes, ele torna-se inexpressivo em ausência de

água, visto que esta é essencial para a ionização do monômero ácido-funcional, e, consequentemente, à desmineralização do substrato (LIMA GDA et al., 2008). Lima et al. (2008) avaliaram o efeito da concentração de água na resistência de união entre sistemas adesivos autocondicionantes experimentais e a dentina, constatando que quanto maior o conteúdo de água, melhores os resultados de adesão. O presente estudo utilizou a mesma concentração de água em todos os primers a fim de verificar isoladamente o efeito da concentração do Poli-P no pH do material.

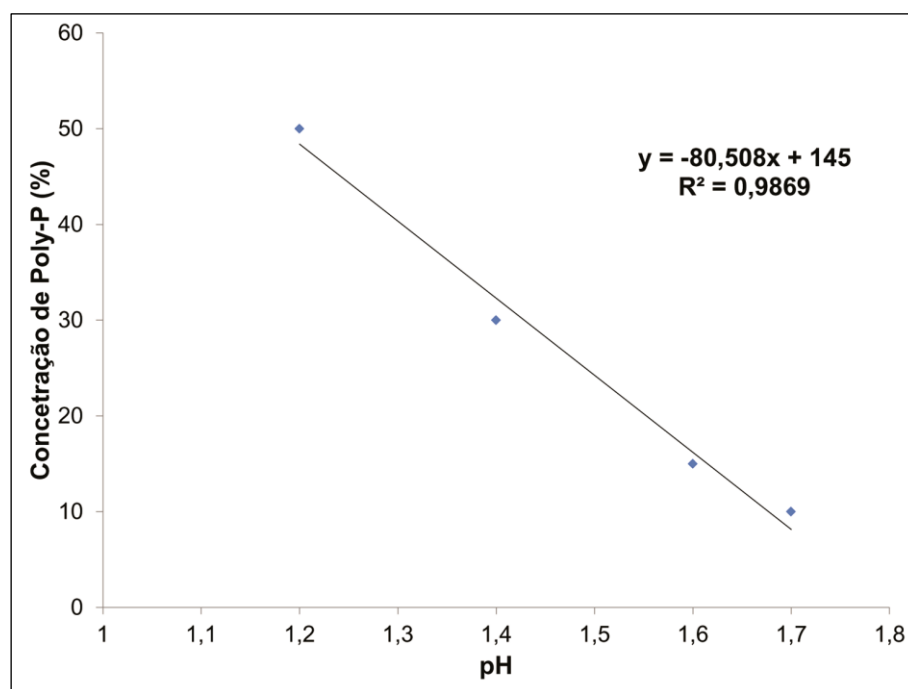


Figura 3 - Modelo preditivo de regressão linear demonstrando uma relação significativa entre a concentração de Poli-P e o pH dos primers experimentais ($R^2 = 0,9869$; $p = 0,007$).

Além de investigar o efeito da concentração de Poli-P no pH do material, o presente estudo também avaliou a influência do pH do primer autocondicionante na adesão ao esmalte. Dentre os diversos trabalhos presentes na literatura que se propuseram a avaliar esta mesma questão, praticamente a grande maioria comparou sistemas adesivos comerciais entre si, os quais apresentam diferentes pH e composições químicas, gerando assim possíveis vieses devido ao grande número de

variáveis que podem atuar sobre cada tipo de material. Porém, quando a intenção de um trabalho é verificar o efeito de determinada variável (no presente caso, o pH) em algum objeto de estudo (a adesão ao esmalte, por exemplo), o ideal é isolar as variáveis a fim de aumentar a veracidade dos resultados e isso foi possível com a utilização do modelo experimental adotado. Assim, o presente estudo dividiu os primers contendo diferentes concentrações de Poli-P em dois subgrupos, de acordo com o tamponamento ou não do pH do material. Enquanto um subgrupo manteve seu pH original (não tamponado, conforme Figura 3), o outro recebeu a adição de hidróxido de sódio até atingir um valor de pH igual a 2. Com isso, foi possível avaliar-se o efeito direto do pH na adesão ao esmalte dentário.

Os resultados de resistência de união ao microcisolamento obtidos no estudo estão apresentados na Tabela 2. Os sistemas adesivos tamponados apresentaram os menores valores de resistência de união, diferentemente dos adesivos não tamponados, os quais resultaram em maior resistência de união ($p < 0,05$). Além disso, dentro do subgrupo dos adesivos não tamponados, os materiais com maior conteúdo de Poli-P (P_{30nt} e P_{50nt}) demonstraram resistência semelhante aos controles experimental (P_C) e comercial (CLSE) ($p > 0,05$), e superior aos materiais com menor concentração de Poli-P (P_{10nt} e P_{15nt}) ($p < 0,05$).

Tabela 2 – Valores de pH dos primers que constituem os grupos experimentais avaliados, resistência de união ao microcisolamento (RUM) em MPa ($\pm$ desvio padrão), e análise do padrão de fratura com proporção entre falhas adesivas e mistas (AD/MI).

Dados dos grupos experimentais avaliados										
Primers[§]	P_{10t}	P_{15t}	P_{30t}	P_{50t}	P_{10nt}	P_{15nt}	P_{30nt}	P_{50nt}	P_C	CLSE
pH	2,0	2,0	2,0	2,0	1,7	1,6	1,4	1,2	1,5	2,0
RUM *	10,1 ^C (3,4)	9,6 ^C (5,4)	7,5 ^D (3,2)	9,9 ^C (6,2)	11,0 ^B (6,1)	11,5 ^B (4,4)	16,1 ^A (4,2)	15,3 ^A (3,7)	19,6 ^A (5,5)	18,6 ^A (8,0)
AD/MI	40/60	55/45	70/30	65/35	20/80	15/85	10/90	10/90	15/85	20/80

§ Números subscritos ao lado do Primer (P) indicam concentração do monômero ácido Poli-P; P_C – Primer controle; CLSE – Clearfil SE Bond (referência comercial); t: pH tamponado; nt: pH não tamponado.

* Diferentes letras sobrescritas indicam diferença estatisticamente significativa entre os sistemas adesivos avaliados ($p < 0,05$).

A adesão ao esmalte é um processo ácido-dependente (ZANCHIA et al., 2010), tendo como protocolo padrão-ouro a utilização de sistemas adesivos convencionais, já que o ácido fosfórico, por ser extremamente ácido (pH 0,1 a 0,4), é capaz de desmineralizar seletivamente o substrato, gerando assim um padrão de condicionamento do tipo 1, com exposição de prismas e formação de micro-retenções superficiais (MOURA et al., 2009). Por outro lado, adesivos autocondicionantes apresentam geralmente uma acidez menos intensa do que o ácido fosfórico, predominando no mercado materiais que possuem pH superior a 1. Os primers com pH não tamponado formulados no presente estudo apresentaram todos um pH inicial maior que 1 e menor que 2 (Tabela 2), e, por isso, podem ser categorizados como primers de acidez ‘moderadamente forte’. Diferentemente deles, todos os primers tamponados até pH igual a 2 são classificados de acidez ‘suave’ (VAN MEERBEEK et al., 2011). Considerando-se que a adesão ao esmalte foi significativamente maior com a utilização dos primers de pH não tamponado (Tabela 2), pode-se sugerir que o aumento de acidez do material favorece o processo adesivo em esmalte. Este achado pode ser melhor evidenciado ao se analisar a relação entre os resultados de resistência de união e os valores de pH dos primers por regressão linear (Figura 4), que demonstrou um ajuste satisfatório ao modelo preditivo ($R^2 = 0,8358$; $p = 0,001$). Contudo, contrapondo estes achados, o sistema adesivo comercial CLSE demonstrou um dos maiores valores de resistência de união ao microcisolamento, mesmo apresentando um pH inicial igual a 2 (‘suave’), e, portanto, menos ácido que os primers não tamponados. Isto mostra que a adesão ao esmalte não depende apenas da acidez do material.

Segundo Mine et al. (2010), uma superfície de esmalte intacta, isto é, que não recebeu preparo superficial, apresenta pouca receptividade ao processo adesivo (MINE et al., 2010). Na verdade, os autores investigaram a natureza da *smear layer* formada após aplicação de um adesivo autocondicionante de pH ‘ultra-suave’ ao esmalte preparado por três métodos diferentes: (1) limpeza com pedra-pomes, sem abrasão do substrato; (2) abrasão com lixas de carbetto de sílcio #600-; e (3) corte com ponta diamantada de granulação média (100µm). Os autores constataram que no esmalte intacto a fina camada aprismática superficial (não removida) atuou como uma barreira à infiltração do adesivo; já no esmalte abrasionado com lixa, a camada aprismática foi

removida, permitindo assim uma infiltração mais densa e uniforme do adesivo, com formação de uma rede polimérica reticulada, e, portanto, micro-mecanicamente embricada; por fim, no esmalte cortado com ponta diamantada, a camada aprismática também foi removida, resultando em uma superfície bastante irregular/rugosa, porém sem a mesma infiltração reticular observada no esmalte abrasionado. Assim, ficou demonstrado que o preparo superficial do esmalte, realizado preferencialmente com a lixa de carbeto de silício #600-, aumentou o embricamento micro-mecânico do adesivo com o substrato. Em virtude destes resultados, todas as amostras de esmalte utilizadas no presente estudo foram abrasionadas com esta mesma granulação de lixa previamente à aplicação dos sistemas adesivos, tentando-se também conseguir com isso a formação de uma superfície padronizada.

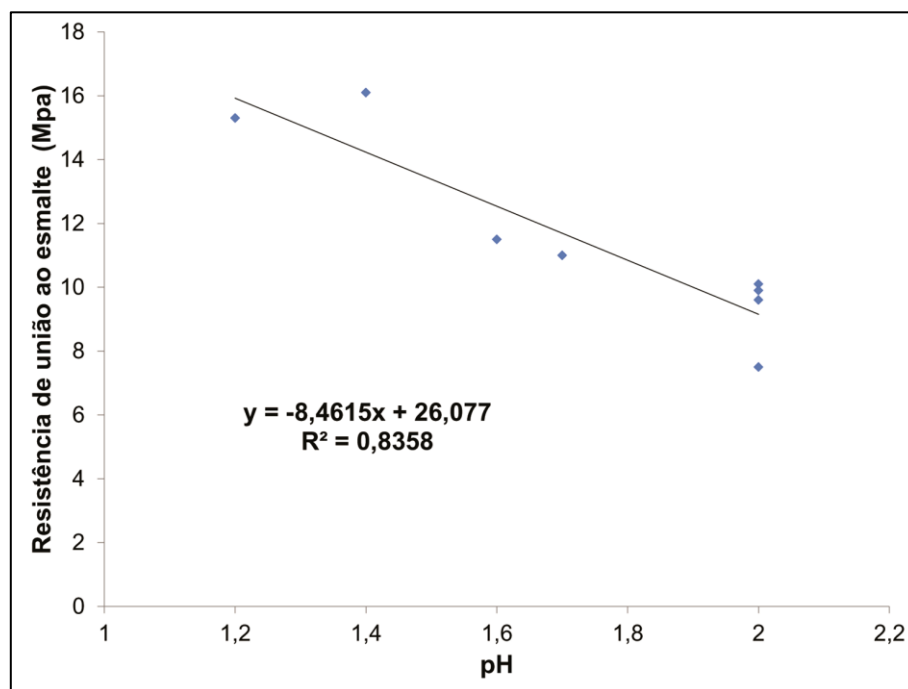


Figura 4 - Modelo preditivo de regressão linear demonstrando uma relação significativa entre a resistência de união ao esmalte e o pH dos primers experimentais ($R^2 = 0,8358$; $p = 0,001$).

Segundo as imagens de MEV demonstradas na Figura 5, as quais mostram o padrão de condicionamento superficial obtido a partir da aplicação de cada primer avaliado, uma desmineralização com exposição de prismas de esmalte foi obtida

apenas após se aplicar os primers contendo 30 ou 50% de Poli-P (Figura 5 – e, f, g, h), sendo este padrão mais claramente evidente quando da utilização dos adesivos de pH não tamponados. Por outro lado, os primers com menor conteúdo de Poli-P (10 ou 15%), independentemente do seu pH estar tamponado ou não, apresentaram pequeno potencial de desmineralização do esmalte já que as irregularidades criadas pelo abrasionamento com as lixas de carbeto de silício foram mantidas (Figura 5 – a, b, c, d). Isto pode ser explicado porque quanto menor a concentração de monômero ácido-funcional presente no primer, menor a sua habilidade de desmineralização (LEAL et al., 2011). Entretanto, a aplicação do adesivo P_{15nt} (Figura 5 – d) resultou no aparecimento de zonas levemente mais irregulares quando comparado ao seu respectivo grupo de pH tamponado (P_{15t}) (Figura 5 – c), provavelmente devido a diferença de pH entre eles (1,7 e 2,0, respectivamente; diferença de 0,3).

O padrão de condicionamento do esmalte obtido com a aplicação dos sistemas adesivos utilizados como controle e referência foram diferentes um do outro. O primer controle (P_C) expôs os prismas de esmalte (porém não de maneira intensa, Figura 5 – i) enquanto o primer comercial (CLSE) apenas resultou em uma superfície bastante irregular, mas sem exposição de prismas (Figura 5 – j). O P_C foi formulado de acordo com uma composição previamente avaliada (LIMA GDA et al., 2008), contendo 30% em massa dos monômeros ácido-funcionais fosfatados MEP/Bis-MEP, também sintetizados no Centro de Desenvolvimento e Controle de Biomateriais – CDC-Bio da Faculdade de Odontologia da Universidade Federal de Pelotas. De fato, o maior valor de resistência de união foi obtido com este grupo controle (Tabela 2). A intenção de utilizá-lo como controle foi para comparar o desempenho do novo monômero sintetizado (Poli-P) com algum já previamente utilizado nos demais trabalhos experimentais realizados, e segundo os resultados obtidos, é possível verificar um desempenho semelhante entre eles quando da utilização de Poli-P em concentrações de 30 ou 50%.

Considerando-se as imagens em MEV obtidas, a segunda hipótese deste estudo foi totalmente rejeitada, visto que independentemente da acidez do primer aplicado, diferentes padrões de condicionamento foram obtidos na superfície do esmalte dentário.

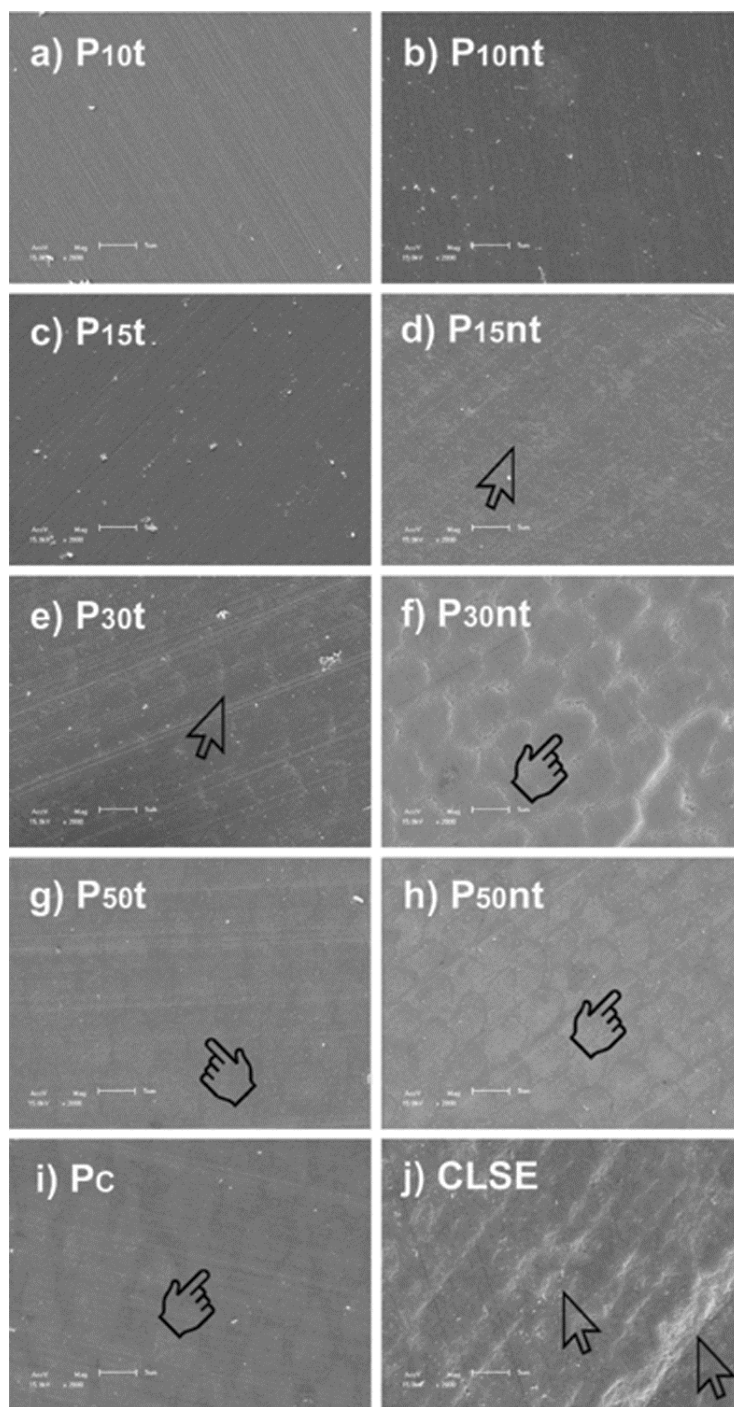


Figura 6 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura do padrão de condicionamento obtido com a aplicação de cada primer autocondicionante. a-c) superfície visualmente irregular, demonstrando apenas as estrias oriundas do abrasionamento com as lixas de carbeto de silício (#600-); d) superfície com zonas levemente mais irregulares que as imagens anteriores (seta indicativa), porém sem exposição dos prismas de esmalte; e) prismas de esmalte levemente expostos (seta indicativa) e estrias sendo ainda fortemente evidentes; f) prismas de esmalte claramente expostos (sinal apontador), demonstrando um padrão de condicionamento do tipo 1; g) padrão de condicionamento do tipo 1 menos evidente (sinal apontador); h) prismas de esmalte claramente expostos (sinal apontador); i) padrão de condicionamento do tipo 1 menos evidente (sinal apontador); j) superfície bastante irregular (setas indicativas) sem exposição dos prismas de esmalte.

No adesivo comercial CLSE, cujo padrão de condicionamento obtido no esmalte está de acordo com os resultados presentes na literatura, observa-se uma superfície irregular, porém sem exposição dos prismas de esmalte (Figura 5 – j). O pH inicial do primer do CLSE é igual a 2, e, portanto, ‘suave’; contudo, este não é o motivo reconhecido na literatura para explicar o padrão de condicionamento e a satisfatória adesão obtidos com este material. Segundo Yoshida et al. (2004), o monômero ácido-funcional presente na sua composição (10-MDP) é responsável por interagir quimicamente com os cristais de hidroxiapatita (HAp), desenvolvendo assim uma adesão estável ao dente (YOSHIDA et al., 2004), adicionalmente ao embricamento micro-mecânico, principal mecanismo de união ao esmalte (VAN MEERBEEK et al., 2011). Esta interação adicional permite o desenvolvimento de uma adesão satisfatória mesmo quando os prismas de esmalte não foram expostos.

Após minuciosa observação das imagens de MEV obtidas em nosso estudo, três aspectos interessantes acerca da utilização de adesivos autocondicionantes podem ser identificados: (1) de maneira geral, o condicionamento do esmalte é um processo material-dependente, pois dependendo da natureza/tipo do monômero ácido-funcional presente no primer, diferentes irregularidades superficiais poderão ser obtidas, variando desde um padrão homogêneo caracterizado pela exposição dos prismas (como no caso do Poli-P) até um padrão mais heterogêneo/irregular (como no caso do 10-MDP presente no CLSE); (2) em relação aos sistemas contendo Poli-P ou algum monômero de atuação similar, parece que a concentração de monômero ácido-funcional influencia no padrão de desmineralização do esmalte, visto que no caso dos primers de pH tamponado (mesmo pH para todos), o maior conteúdo de Poli-P (30 ou 50%) resultou em exposição dos prismas de esmalte, embora de maneira moderada (Figura 5 – e, g); a semelhante modo, no caso dos primers de pH não tamponado, o aumento gradativo do conteúdo de Poli-P resultou em crescente exposição dos prismas de esmalte (Figura 5 – b, d, f, h); contudo, no primeiro grupo (primers de pH tamponado), os resultados de resistência de união foram os menores do estudo, ao passo que no segundo grupo (primers de pH não tamponado), a adesão foi maior conforme o aumento na concentração de Poli-P (Tabela 2); assim, (3) o pH do primer afeta diretamente no padrão de condicionamento superficial do esmalte, uma vez que os primers mais

concentrados, e, por consequência, mais ácidos, promoveram maior desmineralização quando comparados aos seus respectivos primers de pH tamponado (Figura 5 – a-h). Este achado sugere que o pH do primer (acidez), bem como o tipo e a concentração de monômero ácido-funcional, atuam conjuntamente no processo adesivo ao esmalte dentário.

Um fator ainda não mencionado no presente estudo e que se relaciona diretamente ao efeito da concentração de Poli-P na adesão ao esmalte é a concentração de HEMA presente nos primers formulados, que variou inversamente proporcional ao conteúdo de Poli-P (Tabela 1). Além de os primers com pouca concentração de Poli-P (10 ou 15%) terem um menor potencial desmineralizador do esmalte, eles são constituídos por grandes quantidades de HEMA (pelo menos 45% em massa), o que aumenta dramaticamente a hidrofiliabilidade do primer (COLLARES et al., 2011). Além disso, segundo Van Landuyt et al. (2008), concentrações de HEMA superiores a 10% em massa não resultam em efeitos vantajosos para a adesão entre esmalte/dentina e sistemas adesivos autocondicionantes (VAN LANDUYT et al., 2008). Por fim, considerando-se que o esmalte é mais receptivo a componentes hidrófobos, a maior hidrofiliabilidade dos primers ricos em HEMA (P₁₀ e P₁₅) pode ter ocasionado na formação de camadas híbridas mais porosas, já que a difusão de moléculas de água oriundas dos túbulos dentinários pode ter acontecido e, por consequência, diluído os componentes da resina adesiva aplicada posteriormente ao primer autocondicionante (WANG; SPENCER, 2005).

O padrão de falha dos espécimes avaliados neste estudo, apresentado na Tabela 2, revela uma concordância entre o modo de falha e os valores de resistência de união. Enquanto os grupos com pH tamponado demonstraram uma predominância de falhas adesivas, os grupos com pH não tamponado apresentaram um predomínio de falhas mistas, condizentes com uma hibridização satisfatória do substrato. É provável que os primers de pH tamponado foram incapazes de se infiltrarem profundamente no esmalte, interagindo muito superficialmente. Diferentemente, os primers de pH não tamponado e com maior conteúdo de Poli-P (P_{30nt} e P_{50nt}), os quais demonstraram o maior percentual de falhas mistas do estudo, devem ter provavelmente formado uma interação química forte com os cristais de HAp do esmalte, a semelhança do adesivo

CLSE, ratificando os altos valores de resistência de união obtidos, os quais foram semelhantes aos grupos controle e referência testados (Tabela 2).

Além dos resultados de resistência de união ao esmalte obtidos neste estudo, torna-se importante salientar que a molécula do Poli-P (Figura 2), por apresentar uma longa cadeia de grupamentos de oxietileno, apresenta maior hidrofobicidade que outras moléculas mais rotineiramente empregadas como monômeros acídicos componentes de sistemas adesivos autocondicionantes. Isto pode ser vantajoso ao processo adesivo em esmalte, que é um substrato de maior compatibilidade química com componentes hidrófobos, além do potencial aumento da resistência à degradação hidrolítica da camada híbrida formada. Assim, é possível vislumbrar uma série de possibilidade de aplicações em composições com diferentes reagentes na obtenção de materiais odontológicos com características desejáveis e desempenho promissor a partir da utilização do Poli-P como monômero ácido-funcional de sistemas autocondicionantes.

7 Considerações Finais

Segundo os achados do presente estudo, é possível concluir que:

- 1) O monômero ácido-funcional sintetizado (Poli-P) foi obtido com sucesso, o qual apresentou adesão ao esmalte comparável aos controles utilizados quando incluído na formulação de sistemas adesivos autocondicionantes de dois passos;
- 2) Quanto maior a concentração de Poli-P presente no primer, maior a acidez do material, variando de 1,7 a 1,2 para concentrações de 10 a 50% em massa;
- 3) O pH do primer influenciou significativamente os valores de resistência de união ao esmalte, os quais foram maiores conforme o aumento da acidez do material;
- 4) O padrão de condicionamento do esmalte obtido pela aplicação de sistemas adesivos autocondicionantes parece depender do tipo de monômero ácido-funcional utilizado, do seu pH e da sua concentração, os quais atuam em conjunto;
- 5) A adesão ao esmalte não parece depender única e exclusivamente ao padrão de condicionamento obtido, mas também da provável interação química do ácido com os minerais do substrato.

Referências

BRESCHI, L.; GOBBI, P.; FALCONI, M.; MAZZOTTI, G.; PRATI, C.; PERDIGAO, J. Ultra-morphology of self-etching adhesives on ground enamel: a high resolution SEM study. **Am J Dent**, v.16 Spec No, 57A-62A, 2003.

BUONOCORE, M. G. A simple method of increasing the adhesion of acrylic filling materials to enamel surfaces. **J Dent Res**, v.34, n.6, p.849-853, 1955.

BUONOCORE, M. G. Principles of Adhesive Retention and Adhesive Restorative Materials. **J Am Dent Assoc**, v.67, 382-391, 1963.

COLLARES, F. M.; OGLIARI, F. A.; ZANCHI, C. H.; PETZHOLD, C. L.; PIVA, E.; SAMUEL, S. M. Influence of 2-hydroxyethyl methacrylate concentration on polymer network of adhesive resin. **J Adhes Dent**, v.13, n.2, p.125-129, 2011.

DE MUNCK, J.; VAN LANDUYT, K.; PEUMANS, M.; POITEVIN, A.; LAMBRECHTS, P.; BRAEM, M.; VAN MEERBEEK, B. A critical review of the durability of adhesion to tooth tissue: methods and results. **J Dent Res**, v.84, n.2, p.118-132, 2005.

DE MUNCK, J.; VARGAS, M.; IRACKI, J.; VAN LANDUYT, K.; POITEVIN, A.; LAMBRECHTS, P.; VAN MEERBEEK, B. One-day bonding effectiveness of new self-etch adhesives to bur-cut enamel and dentin. **Oper Dent**, v.30, n.1, p.39-49, 2005.

EICK, J. D.; GWINNETT, A. J.; PASHLEY, D. H.; ROBINSON, S. J. Current concepts on adhesion to dentin. **Crit Rev Oral Biol Med**, v.8, n.3, p.306-335, 1997.

ERICKSON, R. L.; BARKMEIER, W. W.; KIMMES, N. S. Bond strength of self-etch adhesives to pre-etched enamel. **Dent Mater**, v.25, n.10, p.1187-1194, 2009.

FERRACANE, J. L.; STANSBURY, J. W.; BURKE, F. J. Self-adhesive resin cements - chemistry, properties and clinical considerations. **J Oral Rehabil**, v.38, n.4, p.295-314, 2011.

GIACHETTI, L.; SCAMINACI RUSSO, D.; BERTINI, F.; PIERLEONI, F.; NIERI, M. Effect of operator skill in relation to microleakage of total-etch and self-etch bonding systems. **J Dent**, v.35, n.4, p.289-293, 2007.

HASHIMOTO, M.; OHNO, H.; YOSHIDA, E.; HORI, M.; SANO, H.; KAGA, M.; OGUCHI, H. Resin-enamel bonds made with self-etching primers on ground enamel. **Eur J Oral Sci**, v.111, n.5, p.447-453, 2003.

HIRAISHI, N.; BRESCHI, L.; PRATI, C.; FERRARI, M.; TAGAMI, J.; KING, N. M. Technique sensitivity associated with air-drying of HEMA-free, single-bottle, one-step self-etch adhesives. **Dent Mater**, v.23, n.4, p.498-505, 2007.

JACOBSEN, T.; SODERHOLM, K. J.; YANG, M.; WATSON, T. F. Effect of composition and complexity of dentin-bonding agents on operator variability--analysis of gap formation using confocal microscopy. **Eur J Oral Sci**, v.111, n.6, p.523-528, 2003.

KOSHIRO, K.; SIDHU, S. K.; INOUE, S.; IKEDA, T.; SANO, H. New concept of resin-dentin interfacial adhesion: the nanointeraction zone. **J Biomed Mater Res B Appl Biomater**, v.77, n.2, p.401-408, 2006.

KUGEL, G.; FERRARI, M. The science of bonding: from first to sixth generation. **J Am Dent Assoc**, v.131 Suppl, 20S-25S, 2000.

LEAL, F. B.; MADRUGA, F. C.; PROCHNOW, E. P.; LIMA, G. S.; OGLIARI, F. A.; PIVA, E.; MORAES, R. R. Effect of acidic monomer concentration on the dentin bond stability

of self-etch adhesives. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v.31, n.6, p.571-574, 2011.

LIMA GDA, S.; OGLIARI, F. A.; DA SILVA, E. O.; ELY, C.; DEMARCO, F. F.; CARRENO, N. L.; PETZHOLD, C. L.; PIVA, E. Influence of water concentration in an experimental self-etching primer on the bond strength to dentin. **J Adhes Dent**, v.10, n.3, p.167-172, 2008.

MARCHESI, G.; FRASSETTO, A.; MAZZONI, A.; APOLONIO, F.; DIOLOSA, M.; CADENARO, M.; DI LENARDA, R.; PASHLEY, D. H.; TAY, F.; BRESCHI, L. Adhesive performance of a multi-mode adhesive system: 1-Year in vitro study. **J Dent**, v.2013. *In press*

MILLER, M. B. Self-etching adhesives: solving the sensitivity conundrum. **Pract Proced Aesthet Dent**, v.14, n.5, p.406, 2002.

MINE, A.; DE MUNCK, J.; VIVAN CARDOSO, M.; VAN LANDUYT, K. L.; POITEVIN, A.; KUBOKI, T.; YOSHIDA, Y.; SUZUKI, K.; VAN MEERBEEK, B. Enamel-smear compromises bonding by mild self-etch adhesives. **J Dent Res**, v.89, n.12, p.1505-1509, 2010.

MOSZNER, N.; SALZ, U.; ZIMMERMANN, J. Chemical aspects of self-etching enamel-dentin adhesives: a systematic review. **Dent Mater**, v.21, n.10, p.895-910, 2005.

MOURA, S. K.; REIS, A.; PELIZZARO, A.; DAL-BIANCO, K.; LOGUERCIO, A. D.; ARANA-CHAVEZ, V. E.; GRANDE, R. H. Bond strength and morphology of enamel using self-etching adhesive systems with different acidities. **J Appl Oral Sci**, v.17, n.4, p.315-325, 2009.

MÜNCHOW, E. A.; BOSSARDI, M.; PRIEBE, T. C.; VALENTE, L. L.; ZANCHI, C. H.; OGLIARI, F. A.; PIVA, E. Microtensile versus microshear bond strength between dental adhesives and the dentin substrate. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v.46, 95-99, 2013.

NAKABAYASHI, N.; KOJIMA, K.; MASUHARA, E. The promotion of adhesion by the infiltration of monomers into tooth substrates. **J Biomed Mater Res**, v.16, n.3, p.265-273, 1982.

OGLIARI, F. A.; DA SILVA EDE, O.; LIMA GDA, S.; MADRUGA, F. C.; HENN, S.; BUENO, M.; CESCHI, M. A.; PETZHOLD, C. L.; PIVA, E. Synthesis of phosphate monomers and bonding to dentin: esterification methods and use of phosphorus pentoxide. **J Dent**, v.36, n.3, p.171-177, 2008.

OZER, F.; BLATZ, M. B. Self-etch and etch-and-rinse adhesive systems in clinical dentistry. **Compend Contin Educ Dent**, v.34, n.1, p.12-14, 2013.

PASHLEY, D. H.; CARVALHO, R. M. Dentine permeability and dentine adhesion. **J Dent**, v.25, n.5, p.355-372, 1997.

PASHLEY, D. H.; TAY, F. R. Aggressiveness of contemporary self-etching adhesives. Part II: etching effects on unground enamel. **Dent Mater**, v.17, n.5, p.430-444, 2001.

PASHLEY, D. H.; TAY, F. R.; BRESCHI, L.; TJADERHANE, L.; CARVALHO, R. M.; CARRILHO, M.; TEZVERGIL-MUTLUAY, A. State of the art etch-and-rinse adhesives. **Dent Mater**, v.27, n.1, p.1-16, 2011.

PERDIGAO, J.; DUTRA-CORREA, M.; SARACENI, C. H.; CIARAMICOLI, M. T.; KIYAN, V. H.; QUEIROZ, C. S. Randomized clinical trial of four adhesion strategies: 18-month results. **Oper Dent**, v.37, n.1, p.3-11, 2012.

PERDIGAO, J.; GERALDELI, S. Bonding characteristics of self-etching adhesives to intact versus prepared enamel. **J Esthet Restor Dent**, v.15, n.1, p.32-41, 2003.

PERDIGAO, J.; GERALDELI, S.; HODGES, J. S. Total-etch versus self-etch adhesive: effect on postoperative sensitivity. **J Am Dent Assoc**, v.134, n.12, p.1621-1629, 2003.

ROTTA, M.; BRESCIANI, P.; MOURA, S. K.; GRANDE, R. H.; HILGERT, L. A.; BARATIERI, L. N.; LOGUERCIO, A. D.; REIS, A. Effects of phosphoric acid pretreatment and substitution of bonding resin on bonding effectiveness of self-etching systems to enamel. **J Adhes Dent**, v.9, n.6, p.537-545, 2007.

SALZ, U.; MUCKE, A.; ZIMMERMANN, J.; TAY, F. R.; PASHLEY, D. H. pKa value and buffering capacity of acidic monomers commonly used in self-etching primers. **J Adhes Dent**, v.8, n.3, p.143-150, 2006.

TAY, F. R.; PASHLEY, D. H. Aggressiveness of contemporary self-etching systems. I: Depth of penetration beyond dentin smear layers. **Dent Mater**, v.17, n.4, p.296-308, 2001.

VAN DIJKEN, J. W.; SUNNEGARDH-GRONBERG, K.; LINDBERG, A. Clinical long-term retention of etch-and-rinse and self-etch adhesive systems in non-carious cervical lesions. A 13 years evaluation. **Dent Mater**, v.23, n.9, p.1101-1107, 2007.

VAN LANDUYT, K. L.; SNAUWAERT, J.; PEUMANS, M.; DE MUNCK, J.; LAMBRECHTS, P.; VAN MEERBEEK, B. The role of HEMA in one-step self-etch adhesives. **Dent Mater**, v.24, n.10, p.1412-1419, 2008.

VAN MEERBEEK, B.; PERDIGAO, J.; LAMBRECHTS, P.; VANHERLE, G. The clinical performance of adhesives. **J Dent**, v.26, n.1, p.1-20, 1998.

VAN MEERBEEK, B.; YOSHIHARA, K.; YOSHIDA, Y.; MINE, A.; DE MUNCK, J.; VAN LANDUYT, K. L. State of the art of self-etch adhesives. **Dent Mater**, v.27, n.1, p.17-28, 2011.

WANG, Y.; SPENCER, P. Continuing etching of an all-in-one adhesive in wet dentin tubules. **J Dent Res**, v.84, n.4, p.350-354, 2005.

YOSHIDA, Y.; NAGAKANE, K.; FUKUDA, R.; NAKAYAMA, Y.; OKAZAKI, M.; SHINTANI, H.; INOUE, S.; TAGAWA, Y.; SUZUKI, K.; DE MUNCK, J.; VAN MEERBEEK, B. Comparative study on adhesive performance of functional monomers. **J Dent Res**, v.83, n.6, p.454-458, 2004.

YOSHIDA, Y.; VAN MEERBEEK, B.; NAKAYAMA, Y.; YOSHIOKA, M.; SNAUWAERT, J.; ABE, Y.; LAMBRECHTS, P.; VANHERLE, G.; OKAZAKI, M. Adhesion to and decalcification of hydroxyapatite by carboxylic acids. **J Dent Res**, v.80, n.6, p.1565-1569, 2001.

YOSHIOKA, M.; YOSHIDA, Y.; INOUE, S.; LAMBRECHTS, P.; VANHERLE, G.; NOMURA, Y.; OKAZAKI, M.; SHINTANI, H.; VAN MEERBEEK, B. Adhesion/decalcification mechanisms of acid interactions with human hard tissues. **J Biomed Mater Res**, v.59, n.1, p.56-62, 2002.

ZANCHIA, C. H.; D'AVILA, O. P.; RODRIGUES-JUNIOR, S. A.; BURNETT, L. H., JR.; DEMARCO, F. F.; PINTO, M. B. Effect of additional acid etching on bond strength and structural reliability of adhesive systems applied to caries-affected dentin. **J Adhes Dent**, v.12, n.2, p.109-115, 2010.

ANEXO

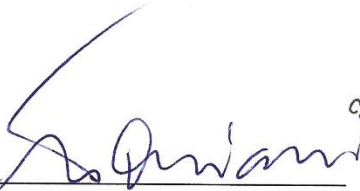


**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
FACULDADE DE ODONTOLOGIA
COMITÊ DE ÉTICA EM PESQUISA**

PELOTAS, 24 de março de 2009.

PARECER Nº 078/2009

O projeto de pesquisa intitulado **AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO PH DO PRIMER DE UM SISTEMA ADESIVO AUTOCONDICIONANTE EXPERIMENTAL NA RESISTÊNCIA DE UNIÃO AO ESMALTE** está constituído de forma adequada, cumprindo, na suas plenitudes preceitos éticos estabelecidos por este Comitê e pela legislação vigente, recebendo, portanto, **PARECER FAVORÁVEL** à sua execução.



Prof.º Marcos Antonio Torriani
Coordenador do CEP/FO/UFPel.

Prof. Marcos A. Torriani
Coordenador
Comitê de Ética e Pesquisa