

INSTITUTO UNIVERSITÁRIO EGAS MONIZ

MESTRADO INTEGRADO EM MEDICINA DENTÁRIA

DETERMINAÇÃO DO IMPACTO DA VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE EM RESINAS COMPOSTAS AUTO-ADESIVAS EXPERIMENTAIS: ANÁLISE DA INTERFACE ADESIVA

Trabalho submetido por
Rita Marques Tomaz De Almeida Andrade
para a obtenção do grau de Mestre em Medicina Dentária

Novembro de 2023

INSTITUTO UNIVERSITÁRIO EGAS MONIZ

MESTRADO INTEGRADO EM MEDICINA DENTÁRIA

DETERMINAÇÃO DO IMPACTO DA VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE EM RESINAS COMPOSTAS AUTO-ADESIVAS EXPERIMENTAIS: ANÁLISE DA INTERFACE ADESIVA

Trabalho submetido por
Rita Marques Tomaz De Almeida Andrade
para a obtenção do grau de **Mestre** em Medicina Dentária

Trabalho orientado por
Prof. Doutor António Sales Delgado

e coorientado por
Prof. Doutora Ana Mano Azul
Mestre Tomás Amorim Afonso

Novembro de 2023

DEDICATÓRIA

Aos meus queridos avós,

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Doutor António Delgado, por quem tenho uma grande admiração e respeito. Obrigada pela sua dedicação e entrega. Pela sua paciência, motivação e pelos seus ensinamentos. Obrigada por ser um exemplo de profissionalismo e de ser humano.

À Prof. Doutora Ana Mano Azul, por todo o apoio e confiança. Por ter sido constante fonte de inspiração e motivação ao longo do curso. A sua disponibilidade e sentido de humor fizeram que estes anos fossem mais leves.

Ao Mestre Tomás Amorim, por ter sempre confiado em mim. Por ser um grande impulsionador da minha motivação clínica. Obrigada por todo o incentivo e apoio ao longo do curso.

Ao Prof. Doutor Hugo Aguas e ao Prof. Doutor João Paulo Borges por todo o apoio e disponibilidade ao longo do processo laboratorial desta tese.

Ao Prof. Doutor Mário Polido, pela disponibilidade do laboratório e todos os materiais necessários. Obrigada pela confiança e ajuda.

Ao IUEM e ao Prof. Doutor José João Mendes, pelos cinco anos neste instituto que posso chamar de minha segunda casa. Obrigada por tudo.

Aos meus pais, à minha irmã e a aos meus avós por terem sempre acreditado em mim e me apoiem incondicionalmente em cada passo que dou na minha vida. Serão hoje e sempre os meus maiores exemplos de vida.

Ao meu Miguel, pelo apoio incondicional, pela paciência e por me teres feito sempre acreditar em mim. Por seres o meu companheiro de todas as horas.

Aos meus amigos do coração, que serão para sempre o meu apoio. Por estarem presentes em tudo o que faço, por me apoiarem em tudo. Serão sempre o meu porto de abrigo. Sem vocês não seria a Rita que sou hoje.

Aos meus grandes amigos da faculdade, que levo para sempre no coração. Obrigada por estes 5 anos.

“Reze como se tudo dependesse de Deus e trabalhe como se tudo dependesse de si ”

Santo Inácio de Loyola

RESUMO

Objetivos: Avaliar e comparar a química interfacial, a taxa de conversão e zona de interdifusão formada, em dentina, de diferentes resinas compostas experimentais auto-adesivas, variando os monómeros funcionais e a viscosidade, através de microespectroscopia de Raman.

Materiais e métodos: Foram formuladas nove resinas compostas auto-adesivas, com uma matriz orgânica à base de dimetilacrilato de uretano (UDMA) e dimetacrilato de propileno glicol (PPGDMA), com a adição de 15 mol% de um monómero funcional (metacrilato de 2-hidroxietilo, HEMA; glicerolfosfato dimetacrilato, GPDM ou 10-metacrililoiloxidecil dihidrogeno fosfato, 10-MDP). Para além da variação do monómero adesivo, foram testadas três proporções de pó-líquido (1.9, 2.2 e 2.5). Para o estudo espectroscópico, 27 dentes humanos molares hígidos foram seccionados, preparados (polidos com 600 SiC) e restaurados (incrementos de 2 mm $\pm$ 0,5 mm e fotopolimerizados a 20 s). Após armazenamento, foram seccionadas fatias de dente e posteriormente feito o mapeamento de Raman de uma área de superfície de 15 x 15 μ m, entre 800 – 1750 cm^{-1} (resolução de 2 cm^{-1} a 50x). A análise de dados contemplou a criação de mapas por escalas de intensidade, o cálculo da taxa de conversão na interface (DC%) e o cálculo da largura da zona de interdifusão.

Resultados: A análise qualitativa das imagens espectroscópicas revelou que as formulações com 10-MDP contribuíram para a formação de uma zona de interdifusão, independente da proporção pó-líquido, e em contraste com os outros monómeros. Relativamente à DC%, as formulações de 10-MDP e HEMA mostraram-se superiores e similares, em comparação com o GPDM (HEMA vs. GPDM $p < 0,0001$ e 10-MDP vs. GPDM $p < 0,001$; Bonferroni). As resinas formuladas com o monómero 10-MDP apresentaram uma largura de zona de interdifusão significativamente superior às resinas formuladas com HEMA e GPDM. Para ambas as variáveis não foram identificadas diferenças na viscosidade ($p > 0,05$).

Conclusão: Os monómeros funcionais presentes nas formulações de resina composta auto-adesiva influenciaram a qualidade e a largura da zona de interdifusão, bem como a taxa de conversão na interface adesiva. A variação da proporção de pó-líquido testada neste estudo não mostrou ter impacto sobre a interface adesiva.

Palavras-chave: resinas compostas, monómero funcional, microespectroscopia de raman, auto-adesivas

ABSTRACT

Objectives: To evaluate and compare the interfacial chemistry, conversion rate and interdiffusion zone formed in dentin, of different experimental self-adhesive composite resins, varying the functional monomers and viscosity, using Raman micro-spectroscopy.

Materials and methods: Nine self-adhesive composite resins were formulated, with an organic matrix based on urethane dimethylacrylate (UDMA) and propylene glycol dimethacrylate (PPGDMA), with the addition of 15 mol% of a functional monomer (either 2-hydroxyethyl methacrylate, HEMA; glycerolphosphate dimethacrylate, GPDM or 10-methacroyloxydecyl dihydrogen phosphate, 10-MDP). In addition to varying the adhesive monomer, three powder-liquid ratios were tested (1.9, 2.2 and 2.5). For the spectroscopic study, 27 healthy human molar teeth were sectioned, prepared (polished with 600 SiC) and restored (increments of 2 mm $\pm$ 0.5 mm and light-cured at 20 s). After storage, tooth slices were sectioned and Raman mapping of a 15 x 15 μ m surface area was carried out between 800 – 1750 cm^{-1} (resolution 2 cm^{-1} at 50x). Data analysis included the creation of intensity scale maps, calculation of the conversion rate at the interface (DC%) and calculation of the width of the interdiffusion zone.

Results: Qualitative analysis of the spectroscopic images revealed that the formulations with 10-MDP contributed to the formation of an interdiffusion zone, irrespective of the powder-liquid ratio, and in contrast to the other monomers. In terms of DC%, the 10-MDP and HEMA formulations were superior and similar compared to GPDM (HEMA vs. GPDM $p < 0.0001$ and 10-MDP vs. GPDM $p < 0.001$; Bonferroni). The self-adhesive composites formulated with the 10-MDP monomer had a significantly wider interdiffusion zone than the resins formulated with HEMA and GPDM. For both variables, no differences in viscosity were identified ($p > 0.05$).

Conclusion: The functional monomers present in the self-adhesive composite formulations influenced the quality and width of the interdiffusion zone, as well as the conversion rate at the adhesive interface. The variation in the powder-liquid ratio tested in this study had no impact on the adhesive interface.

Keywords: composite resins, functional monomer, raman microspectroscopy, self-adhesives, self-adhesives

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	7
ÍNDICE DE TABELAS	9
ÍNDICE DE EQUAÇÃO.....	11
LISTA DE SIGLAS.....	13
I. INTRODUÇÃO.....	15
1. Conceitos de adesão e materiais restauradores diretos na atualidade	16
1.1 Adesão.....	16
1.2 Adesão ao esmalte e dentina	19
1.3 Sistemas Adesivos	21
1.4 Adesão Química em Monómeros Funcionais.....	26
2. RESINAS COMPOSTAS	27
2.1 Resinas Compostas Auto-adesivas	28
2.2 Limitações das Resinas Compostas.....	30
2.2.1 Limitação das Resinas Compostas Convencionais	30
2.2.2 Limitações das Resinas Compostas Auto-Adesivas.....	32
3. Enquadramento	33
II. OBJETIVOS DO ESTUDO.....	35
III. HIPÓTESES DO ESTUDO	37
IV. MATERIAIS E MÉTODOS	39
1. Amostras e condições de estudo	39
2. Materiais de Estudo.....	39
3. Preparação da amostra	40
3.2 <i>Protocolo de Preparação das Amostras</i>	42
3.3. <i>Protocolo da restauração das resinas</i>	43
3.4 <i>Protocolo da Micro-Espectroscopia de Raman</i>	44
4. Análise Estatística.....	48

V. RESULTADOS	49
1. Resultados Qualitativos.....	49
2. Resultados Quantitativos	52
2.1 Taxa de conversão interfacial das diferentes formulações	52
2.2 Largura da zona de interdifusão	53
VI. DISCUSSÃO.....	55
1. Justificativa	55
2. Mapeamento Químico	56
3. Taxa de conversão	59
4. Largura da zona de interdifusão	62
5. Considerações finais e Limitações do Estudo	64
VII. CONCLUSÃO.....	67
VIII. RELEVÂNCIA CLÍNICA	69
IX. PERSPETIVAS FUTURAS	71
X. BIBLIOGRAFIA	73

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Comparação entre o ângulo de contacto e a molhabilidade.....	18
Figura 2. Esquema representativo da estratégia adesiva <i>Etch-and-rinse</i>	23
Figura 3. Esquema representativo da estratégia adesiva <i>Self-Etch</i>	24
Figura 4. Misturador (DAC 515-200 SE, Flackteck SpeedMixer, Louisville, CO, USA).....	42
Figura 5. Micrótopo de tecidos duros - Accutom-50 (Struers, Ballerup, Denmark)....	43
Figura 6. Protocolo de restauração das resinas compostas experimentais auto-adesivas	44
Figura 7. Protocolo sequencial de construção de um Mapa no software 5.2 Wire (Renishaw, Wotton-under-Edge, UK).....	45
Figura 8. Função de Boltzmann utilizada para ajustar os dados; A1 e A2 são o patamar inicial e final para as intensidades das bandas da dentina e do material, enquanto 4dx será a largura da zona de inter-difusão (adaptado de Delgado, 2021).....	47
Figura 9. Microscópio Raman confocal inVia™ Renishaw, Wotton-under-Edge, UK	48
Figura 10. Imagem representativa da sobreposição, na zona da interface resina-dentina, da intensidade das contribuições individuais de dentina (960 cm^{-1}) e da resina auto-adesiva (1457 cm^{-1}), para cada variação de pó-líquido, na formulação de HEMA. Os picos representativos de dentina estão na linha superior, enquanto que os da resina estão nas três fotografias inferiores. A escala de cor varia com a intensidade do pico de Raman, com uma resolução de de 1 em 1 μm	49
Figura 11. Imagem representativa da sobreposição, na zona da interface resina-dentina, da intensidade das contribuições individuais de dentina (960 cm^{-1}) e da resina auto-adesiva (1457 cm^{-1}), para cada variação de pó-líquido, na formulação de GPDM. Os picos representativos de dentina estão na linha superior, enquanto que os da resina estão nas três fotografias inferiores. A escala de cor varia com a intensidade do pico de Raman, com uma resolução de de 1 em 1 μm	50
Figura 12. Imagem representativa, da sobreposição, na zona da interface resina-dentina, da intensidade das contribuições individuais de dentina (960 cm^{-1}) e da resina auto-adesiva (1457 cm^{-1}), para cada variação de pó-líquido, na formulação de 10-MDP. Os picos representativos de dentina estão na linha superior, enquanto que os da resina estão nas três fotografias inferiores. A escala de cor varia com a intensidade do pico de Raman, com uma resolução de de 1 em 1 μm	51

Figura 13. Resultados da taxa de conversão em gráfico de barras, com barras de erro a ilustrar o erro padrão. Apenas se registaram diferenças entre as formulações de GPDM e as restantes, com médias significativamente inferiores nestas ($p < 0,01$, Bonferroni).	52
Figura 14. Intervalos das zonas de interdifusão, ilustrando uma largura significativamente maior nas formulações de 10-MDP, em todas as proporções testadas, em comparação com GPDM e HEMA. Pelo tamanho reduzido da zona de interdifusão nestes dois últimos.....	53

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Materiais utilizados para a confecção das resinas compostas experimentais auto-adesivas	40
Tabela 2. Composição das resinas compostas experimentais auto-adesivas.....	41

ÍNDICE DE EQUAÇÃO

Equação 1. A equação de ajuste de Boltzmann, em que A1 e A2 são o patamar inicial e final do pico de intensidade da banda, respetivamente; x é o deslocamento através da interface, x0 é o ponto médio da zona de inter-difusão e dx representa a largura.....	46
Equação 2. Equação usada para calcular o grau de conversão - DC (%) in situ, onde Q é a proporção da intensidade dos picos de metacrilato (reação/pico de referência) nas amostras polimerizadas (p) e não polimerizadas (u).	47

LISTA DE SIGLAS

10-MDP ou MDP - 10-metacriloiloxidecildihidrogeno fosfato

4-META- 4- metacriloxietil-trimelitato-anidrido

Bis-GMA – Dimetacrilato de Bisfenol-A glicidil

CQ – Canforoquinona

GPDM ou GPD- Dimetacrilato de glicerofosfato

HEMA - 2-hidroxietil metacrilato

PPGDMA – Dimetacrilato de propilenoglicol

TEGDMA – Dimetacrilato de trietilenoglicol

UDMA - Dimetacrilato de uretano

wt% - Percentagem em peso

I. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, tem-se vindo a assistir a uma crescente evolução da tecnologia adesiva em Medicina Dentária. Esta deve-se a um contínuo desenvolvimento do campo da química e biotecnologia, com o objetivo de se obter uma adequada adesão dos materiais poliméricos à estrutura dentária (Raszewski et al., 2022). A dentisteria operatória contemporânea tende para a remoção exclusiva do tecido cariado, evitando a remoção adicional de estrutura dentária saudável para aumentar a retenção mecânica, como antigamente proposto nos princípios de G.V Black (Brkanović et al., 2023; Murdoch-Kinch & McLean, 2003).

As resinas compostas, aplicadas em conjunto com os adesivos dentários, são atualmente os materiais restauradores diretos mais utilizados em Medicina Dentária (Van Meerbeek et al., 2020). De facto, as restaurações diretas a resina composta, comparativamente com outros materiais e técnicas restauradoras, são materiais de baixo custo económico e de rápida execução clínica (Deger et al., 2023). Além disso, ao serem fornecidos em vários tons, opacidades e translucidez, estes procuram mimetizar a estrutura original do dente de forma estética e harmoniosa, em tentativa de se corresponder às expectativas do paciente e exigência do clínico (Heintze et al., 2022; Bart Van Meerbeek et al., 2020). Ainda assim, apesar da existência de uma sólida evidência científica sobre o seu excelente desempenho, o insucesso das mesmas ainda ocorre, motivado por diversos fatores relacionados com os materiais, a sua degradação, mas também do hospedeiro e da habilidade do próprio clínico (Cadenaro et al., 2023; Demarco et al., 2023).

Diante de estas limitações das resinas compostas convencionais, os fabricantes têm-se empenhado em desenvolver e aperfeiçoar, resinas compostas que possam superar os desafios diários da prática clínica (Kugel & Ferrari, 2000). Uma abordagem inovadora e promissora foi o desenvolvimento das resinas auto-adesivas (Shaik & Reddy, 2017). Estas resinas foram projetadas para eliminar a necessidade de um adesivo dentário separado (David et al., 2021; De Munck et al., 2004). Elas são formuladas com componentes que permitem a adesão direta à estrutura dentária, proporcionando uma ligação química e micromecânica sem a necessidade de etapas adicionais (Iaculli et al., 2021). Assim, é possível simplificar o processo restaurador, reduzir o tempo clínico e

minimizar a probabilidade de erros na aplicação do adesivo (David et al., 2021; Iaculli et al., 2021)

No entanto, é importante ressaltar que, apesar das vantagens potenciais, as resinas auto-adesivas ainda apresentam desafios clínicos e têm apresentado taxas de sucesso variáveis (Abouelmagd & Abouelseoud, 2021; Shaik & Reddy, 2017). Diante de esses desafios, é crucial investir em pesquisas e investigações adicionais no campo das resinas auto-adesivas, uma vez que, com um maior conhecimento científico será possível maximizar os seus benefícios e superar as limitações atuais, oferecendo restaurações de alta qualidade e durabilidade para os pacientes (Shaik & Reddy, 2017).

1. Conceitos de adesão e materiais restauradores diretos na atualidade

1.1 Adesão

A adesão é um fenómeno fundamental no campo da ciência dos materiais, sendo essencial a sua compreensão e o seu domínio para o desenvolvimento de materiais avançados (Özcan et al., 2012). A adesão pode ser definida como a interação molecular entre dois materiais distintos que se encontram em contacto próximo, envolvendo forças químicas e físicas que contribuem para união entre eles (Marshall et al., 2010; Raszewski et al., 2022).

Em dentisteria adesiva, a adesão da resina composta ao substrato dentário pressupõe uma combinação de processos físicos, químicos e mecânicos. Sendo que, o principal mecanismo de adesão descrito atualmente, vincula-se com a substituição da matéria inorgânica por monómeros de resina que ficam impregnados nas microporosidades e nas macroporosidades do esmalte e da dentina (Yoshihara et al., 2021). Na prática clínica, para a obtenção de uma adesão adequada é utilizado um sistema adesivo. Este engloba geralmente um *primer* e o *bond*, que podem ser aplicados de forma combinada ou individual, consoante a estratégia adesiva adotada (Raszewski et al., 2022). No entanto, para completar o processo de adesão é necessário aplicar o material à base de resina sobre uma superfície rugosa e rica em microporosidades (Loyola-Rodriguez et al., 2010). Esta texturização da superfície pode ser alcançada por meio de técnicas como o

condicionamento ácido, que remove a camada superficial de esmalte e/ou dentina e cria uma camada microporosa essencial para a adesão micromecânica (Loyola-Rodriguez et al., 2010; Raszewski et al., 2022).

A adesão entre o substrato dentário e os materiais de resina pode, igualmente, resultar de outros três mecanismos potenciais: a adsorção, a difusão e a combinação dos mecanismos de adesão micromecânica, adsorção e difusão (Hamdy, 2018). A adesão por adsorção ocorre quando se estabelece uma ligação química entre a resina e a componente orgânica (hidroxiapatite) ou inorgânica (colagénio tipo I) da estrutura dentária (Hamdy, 2018; Roberson et al., 2006). A adesão por difusão pressupõe a precipitação de substâncias sobre a superfície dentária às quais os monómeros de resina se ligam quimicamente ou mecanicamente (Hamdy, 2018; Roberson et al., 2006).

Assim, atualmente, é amplamente reconhecido que um dos fatores determinantes para o sucesso das restaurações com resina composta é a integridade da adesão conseguida. Esta integridade adesiva tem sido objeto de uma investigação contínua que se vem mantendo por várias décadas. Esta integridade adesiva não se limita apenas à presença de interface-dente-restauração estável com uma correta força de união entre os diferentes materiais (Van Meerbeek et al., 2005), mas sim, à presença de uma interface adesiva restauração-dentina tridimensional, estável e coesa que assegure a resistência e a durabilidade das restaurações a resina composta (Spencer et al., 2010). Segundo Marshall et al. (2010) a eficácia adesiva está dependente de diversos fatores:

1) *Superfície limpa* – sendo este um dos requisitos principais para ligações adesivas fortes; efetivamente, uma superfície limpa, por norma, está associada a um estado de alta energia de superfície.

2) *Superfície rugosa* – este princípio é beneficiado pela prática clínica na Medicina Dentária. Na verdade, a molhabilidade – relaciona-se com a rugosidade pela *equação de Wenzel*. Esta equação prevê que para ângulos de contacto menores do que 90°, numa microsuperfície rugosa a molhabilidade é aumentada, contudo para ângulos maiores do que 90° a molhabilidade diminui.

3) *Bom ângulo de contacto, e boa molhabilidade* – para que ocorra adesão o método mais comum para observar a molhabilidade é medir o ângulo de contacto, sendo que um ângulo de contacto menor indica uma melhor molhabilidade (Figura 1). Em superfícies com uma alta energia de superfície como é o caso do esmalte ácido, o ângulo de contacto é menor, logo esta superfície é mais facilmente molhada pelo adesivo, enquanto que superfícies de energia mais baixa, como é caso do colagénio presente na dentina, tendem a ter um ângulo de contacto maior e, portanto, podem ser mais difíceis de aderir.

4) *Baixa viscosidade e fluidez adequada* – Os adesivos geralmente devem ter uma viscosidade baixa o suficiente para se conseguirem espalhar e adaptar à superfície aderente. O coeficiente de penetração permite medir a tendência de o adesivo fluir para as microporosidades.

5) *Resistência à separação de fases* – A composição dos sistemas adesivos é baseada em diluentes voláteis, que causam a separação do adesivo durante os últimos estágios do fluxo.

6) *Solidificação adesiva* – os sistemas adesivos requerem a polimerização dos seus componentes líquidos, para atingirem o seu estado final.

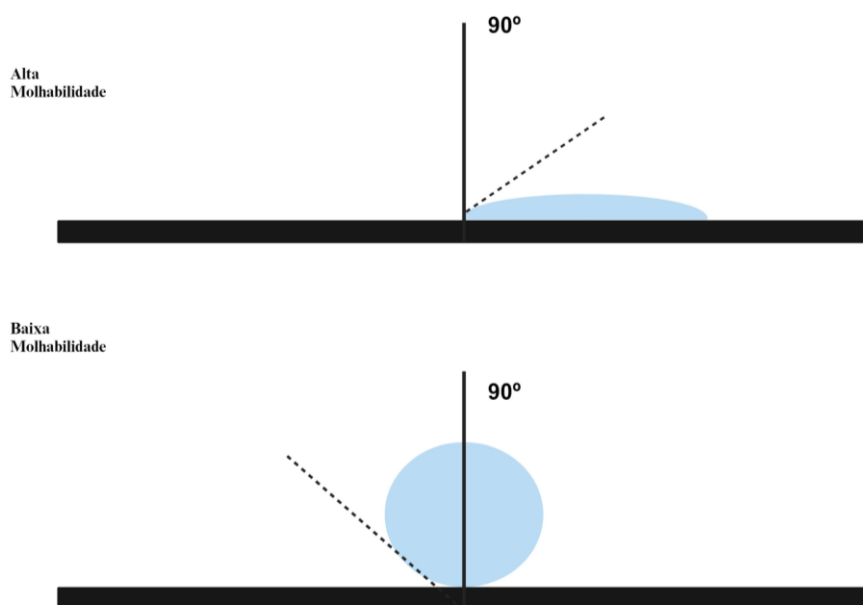


Figura 1. Comparação entre o ângulo de contacto e a molhabilidade

Deste modo, é importante perceber-se que as resinas compostas ou os sistemas adesivos com alta viscosidade têm dificuldades adesivas, por não terem molhabilidade suficiente, nem um ângulo de contacto adequado que os permita aderir aos substratos (Delgado et al., 2022; Inglês et al., 2022; Marshall et al., 2010).

1.2 Adesão ao esmalte e dentina

O esmalte a dentina são os substratos dentários sobre os quais tipicamente se aderem os materiais restauradores (Perdigão, 2020). O cimento também pode estar envolvido quando a margem cavo-superficial estiver localizada apicalmente à junção esmalte-cimento (JAC) (Perdigão, 2020).

A adesão ao esmalte é de facto um procedimento previsível e bem estabelecido pelo seu alto conteúdo inorgânico. Contudo, a adesão à dentina devido à sua estrutura heterogénea e histológica, continua a permanecer um enorme desafio (Hardan et al., 2023). Por um lado, o esmalte é um substrato tendencialmente desidratado, rico em matéria inorgânica, sendo constituído, aproximadamente por 96% em peso de cristais de hidroxiapatite, 1% de matriz orgânica, e 3% de água (Perdigão, 2020). A formação dos prolongamentos de resina nas microporosidades do esmalte criadas pela dissolução da hidroxiapatite devido ao condicionamento ácido, é o mecanismo crucial para a união mecânica de adesivos à base de resina ao esmalte condicionado (Delgado et al., 2022; Perdigão et al., 2021). Deste modo, desde a investigação realizada por Buonocore em 1955, que é recomendado um pré-tratamento para as superfícies de esmalte aquando do procedimento adesivo, de forma a garantir a microretenção mecânica necessária. A sua ação principal é a dissolução das cristas de hidroxiapatite, gerando microporosidades, aumentando assim a energia de superfície do substrato (Perdigão, 2020).

Já a dentina é rica em colagénio, avascular e contém colagénio tipo I em abundância (cerca de 20% do seu peso), bem como, proteínas não-colagénicas e apatite carbonatada no seu restante peso (Hardan et al., 2022). A adesão à dentina requer a infiltração dos monómeros de resina na matriz de dentina desmineralizada após a dissolução parcial da camada mineralizada; esta infiltração dos monómeros adesivos na dentina desmineralizada cria uma camada híbrida (Chen et al., 2023). A camada híbrida

é constituída por uma combinação de dentina desmineralizada, fibras de colagénio expostas e pela camada de resina polimerizada *in situ*, a infiltrar os componentes anteriores (Chen et al., 2023).

De facto, a adesão a longo prazo é um resultado direto da estabilidade e integridade das fibras de colágeno dentro da camada híbrida (dentina-resina) (Delgado et al., 2022; Hardan et al., 2022, 2023). As fibras de colagénio permitem a ancoragem das restaurações de resina composta ao substrato da dentina (Hardan et al., 2022, 2023). Neste contexto, é indispensável a manutenção das fibras de colagénio hidratadas e afastadas no interior da camada híbrida, para garantir uma adesão eficaz. O *primer* dos sistemas adesivos, desempenha um papel de extrema importância nesse processo, atuando de forma essencial, ao manter a humidade da dentina e ao evitar a desidratação das fibras de colagénio (Breschi et al., 2018). Tal é possível, devido à sua natureza anfipática, caracterizada pela presença de duas partes com propriedades químicas diferentes. Essas partes são compostas por um grupo hidrofílico e um grupo hidrofóbico: O grupo hidrofílico é polar e é capaz de interagir com a água e as superfícies polares, enquanto o grupo hidrofóbico é não polar e interage com superfícies não polares. Essa característica anfipática permite que o *primer* se ligue tanto à dentina quanto ao agente adesivo, formando uma camada híbrida estável (Betancourt et al., 2019; Breschi et al., 2018) Este *primer* é composto por monómeros hidrofílicos e hidrofóbicos dispersos na presença de um solvente, geralmente água, acetona ou álcool (Bedran-Russo et al., 2017; Perdigão, 2020). É a presença de água que mantém as fibras de colagénio hidratadas e afastadas, o que aumenta a área de contato entre a dentina e o material restaurador, melhorando assim a adesão (Betancourt et al., 2019; Breschi et al., 2018).

Deste modo, devido à natureza orgânica parcial da dentina é necessária a preservação da matriz orgânica para a hibridização (Alghauli et al., 2023a). A adesão à dentina, é um processo complexo, dependente do grau de infiltração da resina na matriz colagénicas da dentina desmineralizada. A base da sua adesão é constantemente submetida a processos hidrolíticos e à ação das próprias enzimas extracelulares endógenas da dentina, tais como as metaloproteases da matriz (MMPs) e cisteínas catepsinas, que são responsáveis pela degradação colagénica da camada híbrida, prejudicial para a adesão (Alghauli et al., 2023a).

Neste sentido, um dos maiores desafios da dentisteria adesiva é a utilização de materiais que consigam atingir uma resistência adesiva semelhante em ambos os tecidos dentários (Van Meerbeek et al., 2010).

1.3 Sistemas Adesivos

Os sistemas adesivos são amplamente utilizados na Medicina Dentária atual, uma vez que possibilitam a adesão de materiais à base de resina, aos tecidos duros dentários (Perdigão et al., 2021).

As propriedades adesivas destes materiais baseiam-se numa dupla adesão, ou seja, gera-se um processo de copolimerização entre o compósito e adesivo, na parte superior da interface e na parte inferior, estabelecendo-se assim uma união ao esmalte e à dentina (Perdigão et al., 2021).

Estes materiais são co-polímeros compostos por monómeros heterogêneos, uns com grupos hidrofílicos e outros com grupos hidrofóbicos, numa mistura solvatada. Os monómeros podem ser, por exemplo, o bisfenol-A-glicidil dimetacrilato (Bis-GMA), um exemplo de um hidrofóbico, e o dimetacrilato de trietilenoglicol (TEGDMA), um diluente. Na sua constituição, também poderão ter monómeros funcionais que são moléculas ácidas, com pelo menos um grupo polimerizável e um grupo funcional que humidifica e desmineraliza o substrato (Carrilho et al., 2019). Estas moléculas ácidas desempenham várias funções durante o processo de adesão, tais como, o condicionamento dos substratos dentários que envolve a dissolução parcial da *smear layer* (camada de resíduos orgânicos) e a desmineralização da hidroxiapatite, o aumento da penetração do adesivo na estrutura dentária e ainda a capacidade de estabelecer ligações químicas ao substrato (Carrilho et al., 2019). Como exemplos ilustrativos de estas moléculas temos o dimetacrilato de glicerol-fosfato (GPDM), o 10-metacrililoiloxidecil di-hidrogénio fosfato (10-MDP) ou o 4- metacrililoiloxietil-trimelitato-anidrido (4-META) (Migliau, 2017).

Os sistemas adesivos são frequentemente classificados em dois grupos clássicos de acordo com a sua interação com a *smear layer*, que é entendida como uma camada de

detritos gerada pela preparação do dente com instrumentos rotatórios (Van Meerbeek et al., 2005). Parte de esses detritos podem obstruir os orifícios dos túbulos dentários formando os *smear plugs*, os quais podem reduzir a permeabilidade dentinária até 86% (Saikaew et al., 2022). Deste modo, a classificação dos sistemas adesivos é determinada pela forma como estes interagem com esta camada. Existindo duas abordagens principais: uma em que a *smear-layer* é removida completamente por condicionamento ácido total (“*etch-and-rinse*”) e outra em que a *smear-layer* é modificada com adesivos auto-condicionantes (“*self-etch*”) (Bedran-Russo et al., 2017; Saikaew et al., 2022). A abordagem *etch-and-rinse*, pressupõe uma etapa de utilização do ácido ortofosfórico em separado, seguida da lavagem e da secagem. De acordo com esta estratégia adesiva, a *smear layer* é completamente removida, devido à agressividade do condicionamento. Por outro lado, na estratégia adesiva *self etch*, o condicionamento é integrante do frasco do adesivo, pelos monómeros acídicos, o que pressupõe uma incorporação da *smear-layer* na interface adesiva, uma vez que a sua remoção é parcial, devido ao pH superior (Bedran-Russo et al., 2017; Saikaew et al., 2022).

a) Técnica *Etch-and-Rinse*

A estratégia adesiva *etch-and-rinse* foi originalmente configurada em um protocolo de 3 etapas, que inclui a aplicação do ácido ortofosfórico, *primer* e *bond*. No entanto, também pode ser usada em um protocolo de 2 etapas, em que o ácido é aplicado primeiro, seguido pelo *primer* e o adesivo juntos em um só passo (Ma et al., 2023; Pashley et al., 2011) (Figura 2). Tanto a estratégia adesiva *etch-and-rinse* em 3 passos, quanto em 2 passos, podem fornecer resultados semelhantes em termos de resistência de adesiva e integridade marginal (Ma et al., 2023; Pashley et al., 2011). O condicionamento da superfície com ácido ortofosfórico gera porosidades profundas na superfície topográfica do esmalte dentário, ao mesmo tempo em que desmineraliza a dentina em profundidade (de aproximadamente 4 a 6 μm) (Junior et al., 2012; Perdigão, 2020). A penetração da resina fluida nas porosidades do esmalte e nos túbulos dentinários da dentina e a sua consequente polimerização leva à formação dos *resin -tags*, essenciais para ligação micromecânica da resina (Van Meerbeek et al., 2020).

Segundo Junior et al. (2012) e Perdigão (2020) os *resin tags* formados por estes sistemas adesivos são relativamente longos (25 µm) e em forma de funil com várias ramificações laterais.

Esta técnica adesiva é considerada o *gold standard* da adesão ao esmalte, em termos da durabilidade da adesão (De Munck et al., 2004). Por outro lado, este condicionamento ácido em separado, na dentina, ao contrário do que ocorre no esmalte, é um método agressivo para o substrato, uma vez que dissolve os cristais que envolvem os espaços interfibrilares e constituem a proteção natural do colagénio (Van Meerbeek et al., 2020; Van Meerbeek et al., 2010). Tal acontecimento produz uma camada híbrida vulnerável à degradação, uma vez que este mineral não é totalmente substituído pela resina (Perdigão, 2020; Van Meerbeek et al., 2010).

As limitações da técnica *etch-and-rinse* assentam, essencialmente, no seu maior tempo de aplicação clínico, devido ao maior número de passos envolvido, a sensibilidade pós-operatória, e a maior suscetibilidade ao insucesso clínico quando aplicada em restaurações que envolvam grandes áreas de tecido de dentina (Vieira et al., 2022).



Figura 2. Esquema representativo da estratégia adesiva *Etch-and-rinse*

b) Técnica *Self-Etch*

A técnica adesiva *self etch*, pressupõe a utilização de adesivos que tenham na sua composição química monómeros com grupos acídicos (Ma et al., 2023). A sua aplicação clínica pode ser feita num protocolo de 1 ou 2 etapas, onde num único passo é aplicado o

primer ácido/bond ou em 2 passos onde, num passo é aplicado o *primer ácido*, e num segundo passo o *bond* (Ma et al., 2023; Van Meerbeek et al., 2011) (Figura 3).

Os adesivos *self etch* podem ser classificados segundo o seu pH: em: Forte (pH < 1); Intermédio forte (pH 1-2); Suave (pH ≈ 2) e; Ultra-suave (pH ≥ 2.5) dependendo da intensidade do autocondicionamento ou da desmineralização (Van Meerbeek et al., 2020). Os sistemas adesivos *self etch* classificados como fortes com um pH inferior a um têm a capacidade de desmineralizar a dentina, a uma profundidade similar às formulações de ácido ortofosfórico, porém os adesivos categorizados como suaves dissolvem a dentina a uma profundidade inferior a 1 µm, deixando uma quantidade significativa de cristais de hidroxiapatite, que possibilitam a ligação química dos monómeros funcionais, presentes nestes sistemas adesivos (Perdigão, 2020; Van Meerbeek et al., 2011).

O excelente resultado clínico de estes sistemas adesivos tem vindo a ser associado à presença de monómeros funcionais como o 10-MDP, com a capacidade de ligar quimicamente ao cálcio existente nos cristais da hidroxiapatite (Perdigão, 2020; Perdigão et al., 2021).

As principais preocupações dos autores com esta técnica adesiva relacionam-se maioritariamente com a qualidade da camada híbrida, colocando em causa a sua resistência adesiva pela permanência do *smear layer* na sua interface, e o fraco condicionamento ácido destes sistemas adesivos no esmalte, o que resulta numa resistência adesiva inferior e menor qualidade de interface (Perdigão, 2020; Vieira et al., 2022).



Figura 3. Esquema representativo da estratégia adesiva *Self-Etch*

c) Adesivos Universais

Os sistemas adesivos universais, também denominados por adesivos multimodo, são sistemas adesivos que combinam *primers* ácidos em uma única solução (Chen et al., 2022). Estes sistemas permitem preparar o esmalte e/ou a dentina numa única etapa, em modo *self-etch*, e em duas etapas se o condicionamento ácido for usado em separado, ou então fazendo o condicionamento apenas no esmalte, segundo a estratégia adesiva “*selective enamel etching*”. Este último modo tenta combater as limitações dos sistemas adesivos *self-etch*, enquanto mantém as suas características originais (Chen et al., 2022; Perdigão, 2020).

Assim, os adesivos universais representam a mais recente geração de sistemas adesivos e oferecem uma série de vantagens significativas. Estes adesivos são compatíveis com vários tipos de substratos dentários, incluindo esmalte, dentina, cerâmica e ligas metálicas (Tsujimoto et al., 2017). Eles são capazes de simplificar o processo clínico, reduzindo o número de etapas necessárias para a aplicação do adesivo e permitindo a utilização em *etch-and-rinse*, com condicionamento seletivo apenas do esmalte, ou em *self-etch*, independentemente da extensão ou da humidade da dentina (Cadenaro et al., 2023; Meerbeek et al., 2020). Além disso, os adesivos universais apresentam uma maior resistência adesiva, em comparação com os sistemas adesivos convencionais, especialmente em substratos de cerâmica. Eles também possuem uma maior estabilidade de armazenamento, o que é benéfico não só do ponto de vista prático como também económico. Outra vantagem significativa é a redução dos erros técnicos, já que a simplicidade dos sistemas adesivos universais melhora a precisão e consistência na aplicação do adesivo (Cadenaro et al., 2023; Van Meerbeek et al., 2020). É importante sublinhar, que a presença de monómeros ácidos funcionais, como o 10-MDP, permite uma adesão química eficaz ao substrato dentina e esmalte, bem como a outros substratos, como a cerâmica e as ligas metálicas. Essa característica aumenta ainda mais a versatilidade dos adesivos universais e sua capacidade de aderir a diferentes materiais (Cadenaro et al., 2023; Van Meerbeek et al., 2020; Van Meerbeek et al., 2010).

1.4 Adesão Química em Monómeros Funcionais

Os monómeros funcionais, são monómeros frequentemente encontrados nas formulações dos sistemas adesivos (*self-etch* e/ou multimodo), nos cimentos auto-adesivos, ou mais recentemente na formulação das resinas auto-adesivas (Inglês et al., 2022; Zhou et al., 2019).

A adesão química tornou-se uma realidade com a introdução destes monómeros. Esta tende a ocorrer por meio da formação de ligações covalentes entre os grupos químicos da estrutura mineralizada da superfície dentária e os grupos químicos dos monómeros funcionais. (Yoshioka et al., 2002). A escolha adequada dos monómeros funcionais e das suas estruturas químicas é fundamental para garantir uma adesão efetiva e duradoura à estrutura dentária, o que pode influenciar diretamente na longevidade e sucesso dos procedimentos adesivos (Nakayama et al., 2015).

Estes monómeros funcionais acídicos, são compostos por um grupo funcional ácido, que pode, por exemplo, ser um grupo fosfato ou carboxílico, que lhe permite a dissolução parcial da *smear layer* e a desmineralização da hidroxiapatite. Apresentam, frequentemente pelo menos um grupo, polimerizável, geralmente um grupo metacrilato (Fujita et al., 2018,). O 10-MDP, o GPDM, o 4-META são exemplos de monómeros funcionais atualmente comercializados, que apresentam uma estrutura química diferente possibilitando um mecanismo distinto de ligação à hidroxiapatite (Bedran-Russo et al., 2017; Fehrenbach et al., 2021; Fujita et al., 2018).

O fator chave destes monómeros funcionais acídicos, relaciona-se justamente com o seu mecanismo de ação tripla que consiste: (1) na sua hidrofilia, (2) no condicionamento ácido oferecido pelo grupo ácido (3) e na ligação química à hidroxiapatite (Fehrenbach et al., 2021).

A forma como os monómeros acídicos interagem com o substrato dentário pode ser explicada segundo a teoria da adesão-descalcificação proposta por Yoshioka et al. (2002) Esta teoria sugere que os monómeros, ao entrarem em contacto com a estrutura dentária, interagem com a hidroxiapatite e podem desmineralizá-la parcialmente, por

intermédio de uma descalcificação ou eventualmente estabelecer ligações iónicas com o cálcio da mesma.

A adesão à dentina como já referido, é um processo desafiante devido à sua natureza orgânica. O seu alto conteúdo em água dificulta a impregnação dos monómeros de resina hidrofóbicos. A existência de monómeros funcionais permite assim, que haja um teor de hidrofília maior e a disponibilidade de uma potencial adesão química na dentina, melhorando a resistência adesiva (Fehrenbach et al., 2021; Perdigão, 2020). A sua funcionalidade produz uma desmineralização parcial da hidroxiapatite na dentina, o que deixa alguns cristais de hidroxiapatite em redor das fibras de colagénio, mantendo-as parcialmente protegidas e impedidas de colapsarem (Fujita et al., 2018). Estas pequenas quantidades de hidroxiapatite são fundamentais pois permitem que os monómeros funcionais, como o 10-MDP, sejam capazes de reagir com o cálcio e ligarem-se electrostaticamente à hidroxiapatite, formando um sal de cálcio ao redor das fibras colagénicas parcialmente desmineralizadas (Fehrenbach et al., 2021; Fujita et al., 2018)

2. Resinas Compostas

A popularidade das resinas compostas em Medicina Dentária, tem crescido ao longo dos anos devido à sua versatilidade, capacidade de proporcionar alta qualidade estética e possibilidade de realizar preparos conservadores (em virtude da adesão) (Deger et al., 2023). Além disso, estes materiais são também reconhecidos pelas suas propriedades físicas e óticas excelentes, resultantes da combinação dos seus componentes (Randolph et al., 2016).

Deste modo, a composição das resinas compostas, envolve três componentes principais: (1) a matriz orgânica de resina, (2) as partículas de carga inorgânica, (3) e o agente de acoplamento, o silano, que estabelece uma interfase entre o (1) e o (2). Para além destes três componentes elementares, também possuem pigmentos, um sistema de fotoiniciação, aceleradores e inibidores (Yılmaz Atalı et al., 2022).

A matriz orgânica presente nestes materiais é composta por uma combinação de monómeros: como o bisfenol-A dimetacrilato etoxilato (Bis-EMA), o Bis-GMA, ou o

dimetacrilato de uretano (UDMA). Para além destes, são frequentemente adicionados à matriz orgânica, compostos com diferentes pesos moleculares, tais como: o TEGDMA e o 2-hidroxietil metacrilato (HEMA) que têm como intuito de alterar ou equilibrar a viscosidade do material polimérico (Aminoroaya et al., 2021; Yilmaz Atalı et al., 2022).

Os monómeros como o Bis-EMA, Bis-GMA e UDMA presentes na matriz orgânica são monómeros de reticulação; ao serem compostos por dois grupos metacrilato independentes são capazes de formar ligações cruzadas (Bedran-Russo et al., 2017; Yilmaz Atalı et al., 2022).

No que diz respeito às partículas de carga inorgânica estas encontram-se disponíveis em diferentes, tamanhos e formas e podem ser incluídas nas formulações de resina em quantidades distintas. Podem ser de sílica, alumina, zircónia, vidro de silicato, quartzo (Aminoroaya et al., 2021).

Para a classificação de estes materiais, são considerados critérios como a distribuição do tamanho das partículas e a quantidade de carga inorgânica presente nas resinas compostas (Randolph et al., 2016). Neste contexto, as resinas híbridas são classificadas em resinas micro-híbridas, que possuem partículas de carga com tamanho de 0,4 a 1 μm , e resinas nano-híbridas, que possuem partículas de carga com tamanho menor, de 0,1 a 1 μm . Além disso, existem as resinas macroparticuladas, com partículas de carga de 10 a 50 μm , e as resinas microparticuladas, com partículas de carga de 40 a 50 μm (Liu et al., 2021). Atualmente, as resinas mais utilizadas e comercializadas apresentam partículas de carga nano ou micro-híbridas (Liu et al., 2021; Randolph et al., 2016).

2.1 Resinas Compostas Auto-adesivas

O natural desenvolvimento da tecnologia auto-adesiva em Medicina Dentária possibilitou a evolução de materiais como os cimentos auto-adesivos, usados para fins restauradores indiretos. Estes materiais foram os precursores de uma nova categoria de materiais restauradores diretos, as resinas compostas auto-adesivas (David et al., 2021; Latta & Radniecki, 2020; Poitevin et al., 2013). Estas resinas foram introduzidas com o

intuito de simplificar o procedimento restaurador, bem como de reduzir a sensibilidade da técnica adesiva e o seu tempo de execução (Alghauli et al., 2023; David et al., 2021). Com a sua introdução, e caso se provasse a sua eficácia, o procedimento passaria a ser de um só passo. A redução do número de passos envolvidos reduz a probabilidade de introduzir erros durante o procedimento adesivo, por parte do operador (Brueckner et al., 2017; Inglês et al., 2022).

A auto-adesividade de estas resinas prende-se com o facto de apresentarem na sua composição, para além dos sistemas tradicionais de metacrilato, monómeros funcionais ácidos, que em teoria possibilitam os processos de adesão aos tecidos mineralizados no dente seguindo a teoria de adesão-descalcificação inicialmente descrita por (Yoshioka et al., 2002). Hipoteticamente, estes materiais teriam a capacidade de condicionar o esmalte e a dentina, facilitando a criação de zonas de retenção micro-mecânica para a impregnação da resina, solubilizando a *smear layer* e estabelecendo, idealmente, uma ligação química à hidroxiapatite (David et al., 2021; Latta & Radniecki, 2020; Van Meerbeek et al., 2020). No entanto, isso não ocorre nas resinas auto-adesivas atuais (Vichi et al., 2013). Segundo, Mine et al. (2017) os compósitos autoadesivos atualmente comercializados são incapazes de condicionar corretamente o substrato dentário, dissolver a *smear layer* da superfície do esmalte e os *smear plug* do interior dos túbulos dentinários. Esta camada de detritos atua como uma barreira entre a resina e o substrato dentário, dificultando a adesão micromecânica e química do material ao tecido dentário (Mine et al., 2017).

No mercado, são atualmente comercializadas resinas auto-adesivas, tais como, a resina *flowable* Fusio Liquid Dentin (Pentron Clínica, Orange, CA, USA) que apresenta o monómero funcional 4-META, a resina Vertise Flow (Kerr, Orange CA, USA), tendo na sua constituição GPDM, e por fim a resina composta Constic (DMG, Hanau, Alemanha) que contém o monómero funcional 10-MDP (Miletic, 2018; Perdigão, 2020;; Yao et al., 2020).

2.2 Limitações das Resinas Compostas

2.2.1 Limitação das Resinas Compostas Convencionais

Apesar do benefício que tem vindo a ser comprovado da utilização de materiais à base de resina para as restaurações diretas, questões fundamentais sobre o seu desempenho clínico e insucesso, têm sido levantadas, ao longo dos anos (Demarco et al., 2023; Moraes et al., 2022). Na verdade, de acordo com Demarco et al. (2023) as taxas de insucesso anual, do complexo restaurador, apresentam uma ampla variação, situando-se entre 0,08% e 6,3%. Tal facto evidencia a complexidade do processo restaurador, que envolve diversos fatores que podem influenciar na sua durabilidade e sucesso a longo prazo (Demarco et al., 2023;). Entre esses fatores destacam-se o ambiente intra-oral, que representa um desafio mecânico e bioquímico para os materiais restauradores, a qualidade da adesão da resina ao dente, fatores relacionados ao próprio paciente, como hábitos de higiene oral inadequados, a presença de lesões de cárie ou doença periodontal, a localização da restauração na cavidade oral, o tipo de dente e a carga oclusal. Além disso, a técnica do operador também é um fator crucial, incluindo a seleção do material, a preparação do dente, a aplicação e a polimerização da resina (Demarco et al., 2012; Demarco et al., 2023; Moraes et al., 2022).

1. Fatores relacionados com o ambiente intraoral

O ambiente intra-oral representa um grande desafio para as restaurações e interfaces adesivas devido a vários fatores, tais como a humidade, as mudanças de temperatura, a acumulação de biofilme, o desgaste erosivo e abrasivo, entre outros (Laske et al., 2019). Esses fatores podem afetar a resina composta de diversas formas, desde a hidrólise da resina até a desmineralização do tecido dentário adjacente à restauração, enfraquecendo a adesão e levando à falha da restauração (Demarco et al., 2023). Além disso, a atividade enzimática nas interfaces adesivas e no complexo restaurador pode levar à degradação da camada híbrida e à perda de adesão da resina ao dente (Laske et al., 2019, Zhou et al., 2019). Esta atividade enzimática é desencadeada por enzimas proteolíticas, como é caso das metaloproteinases da matriz (MMPs), presentes na saliva e em células inflamatórias. Estas enzimas são ativadas por estímulos como pH ácido, atividade bacteriana e forças mecânicas na interface dente-restauração (Vilde et al., 2022).

A presença de humidade também pode ativar a atividade enzimática (Vilde et al., 2022). Estas enzimas degradam o colagénio da dentina da camada híbrida comprometendo assim a integridade estrutural e o sucesso a longo prazo das resinas compostas (Vilde et al., 2022; Zhou et al., 2019)

2. Fatores relacionados com o dente, restauração

No que diz respeito aos fatores relacionados com o dente/restauração, sabe-se que a presença de monómeros residuais não reagidos presentes nas resinas compostas podem ter um impacto negativo na durabilidade e sucesso a longo prazo das restaurações diretas, uma vez que estes podem causar alterações nas propriedades físicas e mecânicas do material (Strazzi-Sahyon et al., 2020). Estes monómeros residuais são moléculas não reagidas, que permanecem na mistura de resina composta após o processo de polimerização (Yılmaz Atalı et al., 2022). Eles são formados porque a taxa de conversão de monómeros em polímeros não é total durante o processo de polimerização (Strazzi-Sahyon et al., 2020; Yılmaz Atalı et al., 2022). Além disso, estes monómeros podem ser um veículo de toxicidade e o seu teor vai impactar as propriedades finais do polímero (Putzeys et al., 2018). Como tal, é importante que os monómeros residuais sejam minimizados durante o processo de polimerização e que a taxa de conversão seja a mais alta possível, a fim de garantir a máxima qualidade e longevidade dos materiais (Demarco et al., 2023; Putzeys et al., 2018).

Outro fator que também influencia o sucesso do procedimento restaurador é o tamanho da restauração (Laske et al., 2016). De facto, restaurações menores e com menos interfaces apresentam maior longevidade, restaurações maiores e com mais interfaces apresentam maior fragilidade e têm uma maior probabilidade de se desgastar ou fraturar, levando à falha da restauração ao longo do tempo (Laske et al., 2016; Opdam et al., 2014). Neste sentido, segundo Opdam et al. (2014) por cada parede adicionada à restauração, a probabilidade de falha aumenta em cerca de 30 a 40%. É importante ainda considerar fatores relacionados com o dente; por exemplo, dentes que tenham sido sujeitos a tratamento endodôntico tendem a ser mais frágeis estruturalmente. Ademais, é importante destacar que os dentes molares, por estarem submetidos a forças mastigatórias mais intensas, apresentam maiores taxas de insucesso quando comparados aos dentes pré-molares (Demarco et al., 2023; Opdam et al., 2014).

3. Fatores relacionados com o paciente

Em conformidade com Demarco et al. (2023) a taxa de insucesso das restaurações de resina composta pode ser influenciada por fatores relacionados com o próprio paciente, como os hábitos de higiene oral inadequados, uma dieta rica em açúcares, a presença de lesões de cárie ou doença periodontal. Segundo o estudo meta-analítico de Opdam et al. (2014), pacientes com alto risco de cárie tiveram em 10 anos uma taxa de insucesso anual de 4,6% comparativamente com 1,6% em pacientes de baixo risco. Deste modo é essencial um programa de profilaxia regular que contribua para o longevidade das restaurações e limite o desenvolvimento da cárie dentária (Lindberg et al., 2007).

4. Fatores relacionados com operador

Fatores relacionados com os clínicos também desempenham um papel importante na longevidade e nas causas das falhas das restaurações (Burke et al., 2005). O manuseio adequado dos materiais e habilidade do clínico em técnicas adesivas é um fator indispensável na longevidade das restaurações a resina composta (Cadenaro et al., 2023; Demarco et al., 2023).

2.2.2 Limitações das Resinas Compostas Auto-Adesivas

Para além de todos estes fatores, que também estão presentes nas restaurações com resinas auto-adesivas, o insucesso adesivo, nestes materiais ainda é maior. Os materiais auto-adesivos possuem uma menor resistência adesiva à dentina e ao esmalte do que as resinas compostas convencionais aplicadas com adesivos convencionais e autocondicionantes, de acordo com dados meta-analíticos recentes (David et al., 2021).

Este materiais auto-adesivos falham na hibridização da dentina verificando-se uma desmineralização muito limitada e uma fraca infiltração da resina, quando comparada com outras técnicas adesivas (Monticelli et al., 2008).

3. Enquadramento

Como mencionado anteriormente, o sucesso adesivo de estes materiais ainda se encontra aquém daquele obtido com as resinas convencionais (Poitevin et al., 2013). O seu baixo desempenho clínico inviabiliza a sua utilização para procedimentos restauradores (Sengar et al., 2022). Tem-se vindo a comprovar que a adição de um monómero funcional a estas resinas auto-adesivas não parece ser suficiente para garantir um mecanismo de ligação durável ao substrato. A viscosidade destas resinas não lhes permite molhar e infiltrar corretamente na rede de colagénio, como já foi recentemente provado por Inglês et al. (2022). Além disso, compósitos viscosos não possuem molhabilidade suficiente nem capacidade de remover a camada de *smear layer*, o que também dificulta a adesão aos substratos (Delgado et al., 2022; Inglês et al., 2022; Latta & Radniecki, 2020).

Deste modo, a formulação de novas resinas auto-adesivas com variações na sua viscosidade poderá ser benéfico, uma vez que pode melhorar a sua taxa de penetração e consequente hibridização, promovendo um complexo restaurador com coesão e adesão efetiva. Para além disso, variar o monómero funcional no mesmo desenho experimental pode permitir também, perceber se este fator é igualmente importante à viscosidade, ou não, para as propriedades interfaciais destes materiais.

A espectroscopia de Raman pode ser uma ferramenta útil para a análise e teste de estas resinas auto-adesivas. Através da espectroscopia de Raman é possível inferir quanto ao sucesso da adesão, uma vez que esta permite obter uma análise química, quantitativa e qualitativa dos componentes da interface (Wang & Spencer, 2002).

II. OBJETIVOS DO ESTUDO

Avaliar quantitativamente a taxa de conversão das resinas compostas experimentais auto-adesivas na interface compósito-dentina, e qualitativamente realizar análise química interfacial à camada adesiva formada, ambas através de microespectroscopia de Raman.

Avaliar, *in vitro*, a largura da zona de interdifusão, na dentina, variando a sua viscosidade (rácio pó-para-líquido) e o monómero funcional utilizado, com recurso, também à técnica de microespectroscopia de Raman.

III. HIPÓTESES DO ESTUDO

Hipótese Nula 0.1: A variação do monómero funcional nas resinas compostas experimentais auto-adesivas, não interfere na camada híbrida formada.

Hipótese Alternativa 1.1: A variação do monómero funcional nas resinas compostas experimentais auto-adesivas, interfere na camada híbrida formada.

Hipótese Nula 0.2: A variação do rácio pó/líquido das resinas compostas experimentais auto-adesivas, não interfere na camada híbrida formada.

Hipótese Alternativa 1.2: A variação do rácio pó/líquido das resinas compostas experimentais auto-adesivas, interfere na camada híbrida formada.

Hipótese Nula 0.3: A variação do monómero funcional das resinas compostas experimentais auto-adesivas não interfere na sua taxa de conversão de monómero em polímero.

Hipótese Alternativa 1.3: A variação do monómero funcional das resinas compostas experimentais auto-adesiva interfere na sua taxa de conversão de monómero em polímero.

Hipótese Nula 0.4: A variação do rácio pó/líquido nas resinas compostas experimentais auto-adesivas não interfere na taxa de conversão de monómero em polímero.

Hipótese Alternativa 1.4: A variação do rácio pó/líquido nas resinas compostas experimentais auto-adesivas interfere na taxa de conversão de monómero em polímero.

Hipótese Nula 0.5: A variação do monómero funcional nas resinas compostas experimentais auto-adesivas não interfere na largura da zona de interdifusão.

Hipótese Alternativa 1.5: A variação do monómero funcional nas resinas compostas experimentais auto-adesivas interfere na largura da zona de interdifusão.

Hipótese Nula 0.6: A variação do rácio pó/líquido nas resinas compostas experimentais auto-adesivas não interfere na largura da zona de interdifusão.

Hipótese Alternativa 1.6: A variação do rácio pó/líquido nas resinas compostas experimentais auto-adesivas interfere na largura da zona de interdifusão.

IV. MATERIAIS E MÉTODOS

1. Amostras e condições de estudo

O presente estudo laboratorial foi aprovado pela Comissão Ética do Instituto Universitário Egas Moniz (IUEM), com o número do processo interno 1164, uma vez que recorre à utilização de dentes humanos (**Anexo 1**). A amostra total do estudo consistiu em 27 molares humanos hígidos, definitivos, doados pelo Banco de Dentes Humanos da Clínica Universitária Egas Moniz. Os dentes utilizados não apresentavam lesões de cárie, fraturas, danos estruturais ou restaurações, sendo a sua exodontia realizada por razões ortodônticas ou periodontais. Todos os molares utilizados no presente estudo foram extraídos num prazo máximo de 6 meses. O trabalho laboratorial realizou-se no Laboratório de Biomateriais da Egas Moniz e no laboratório CINEMAT da Faculdade NOVA de Ciências e Tecnologia (**Anexo 2**)

Após a aquisição dos dentes, estes foram lavados com água corrente, e curetados com curetas periodontais de *Gracey*, de modo a eliminar os resíduos orgânicos presentes. De seguida, respeitando a norma vigente da *Academy of Dental Materials* para estudos de adesão em substratos dentários, os dentes humanos foram desinfetados com uma solução de Cloramina-T a 1% (v/v), durante 7 dias, e refrigerados a 4°C.

Até ao início do estudo laboratorial, os dentes foram armazenados em água destilada a 4°C, substituindo-se a solução semanalmente.

2. Materiais de Estudo

Todos os materiais adquiridos, fabricados e utilizados na fabricação das resinas compostas experimentais, estão listados na Tabela I.

Tabela 1. Materiais utilizados para a confecção das resinas compostas experimentais auto-adesivas

MATERIAL	FASE	FABRICANTE	CÓDIGO DE PRODUTO
10-MDP 10-METACRILATO OXIDECIL DIHIDROGENO FOSFATO	Monómero	DM Healthcare (San Diego, CA, USA)	P01769
HEMA 2- HIDROXIETIL METACRILATO	Monómero	Tokyo Chemical Industry, Tokyo, Japão	SEPDB-KC
PPGDMA DIMETACRILATO DE PROPILENO GLICOL	Monómero	DM Healthcare, Dubai, EUA	P01231
UDMA DIMETACRILATO DE URETANO	Monómero	Sigmaaldrich, Schnellendorf, Germany	72869864
PARTÍCULAS DE VIDRO DE BÁRIO (0.7 µM)	Partículas de Vidro	DMG (Hamburg, GER)	02110/688344 153022145
NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA	Partículas de carga	Dentsply Sirona, Charlotte, Carolina do Norte, EUA	200100095
CANFOROQUINONA (CQ)	Iniciador	PCM Products GmbH, Germany	2102000343

3. Preparação da amostra

3.1 Formulação das Resinas Auto-Adesivas Experimentais

Para este estudo foram fabricadas nove resinas compostas experimentais, variando o rácio de pó para líquido, bem como o monómero funcional adesivo incluído. A proporção de pó-para-líquido que foi estudada foi 2,5, 2,2 ou 1,9 e os monómeros funcionais utilizados na formulação de resina foram o 10-MDP, o GPDM ou o HEMA, originando assim os seguintes grupos abaixo representados na Tabela 2.

Tabela 2. Composição das resinas compostas experimentais auto-adesivas

SIGLA DO GRUPO/RÁCIO	COMPOSIÇÃO
MDP_1.9	Matriz orgânica: 75 wt% UDMA + 24 wt% PPGDMA + 15% MDP + 1% CQ Fase inorgânica: vidros de bário ($\pm 7 \mu\text{m}$) e nanopartículas de sílica
MDP_2.2	
MDP_2.5	
GPD_1.9	Matriz orgânica: 75 wt% UDMA + 24 wt% PPGDMA + 15% GPDM + 1% CQ Fase inorgânica: vidros de bário ($\pm 7 \mu\text{m}$) e nanopartículas de sílica
GPD_2.2	
GPD_2.5	
HEM_1.9	Matriz orgânica: 75 wt% UDMA + 24 wt% PPGDMA + 15% HEMA + 1% CQ Fase inorgânica: vidros de bário ($\pm 7 \mu\text{m}$) e nanopartículas de sílica
HEM_2.2	
HEM_2.5	

Primeiramente, em potes opacos, foi misturada a fase monomérica à temperatura ambiente. Nesta mistura, foi medido e adicionado uretano dimetacrilato (UDMA), nas quantidades acima descritas, seguido de TEGDMA, perfazendo inicialmente a mistura base. A esta mistura base, foi adicionado 15 mol% de cada monómero funcional, dependendo do grupo experimental em causa. A percentagem em molaridade foi escolhida para garantir a mesma concentração molar de monómeros com pesos moleculares muito distintos. Caso se tivesse optado por uma percentagem em peso, como em estudos anteriores, a quantidade molar de monómero iria variar substancialmente, enviesando o fator na análise. No fim, foi adicionado o pó de canforoquinona (a 1 wt%) como sistema de fotopolimerização. Os monómeros foram misturados usando uma placa térmica, a temperatura ambiente, a 300 rpm durante 48 h.

Posteriormente, o pó foi misturado utilizando duas partículas de carga diferentes adicionadas sequencialmente e devidamente pesadas, começando com as partículas com

vidros de bário de tamanho médio 7 μm (a 90 wt%), e com as nanopartículas de sílica (a 10 wt%).

De seguida, todo o pó foi misturado a 1000 rpm durante 15 segundos, até se obter a mistura de todas as partículas da fase inorgânica, de modo que as mesmas se encontrassem compactadas e não existissem espaços entre elas. Posteriormente, o líquido foi adicionado ao pó, na proporção definida em cima, consoante a formulação (2,5; 2,2 ou 1.9). Para misturar as duas fases distintas da resina composta (pó e líquido), o pote foi levado ao misturador (DAC 515-200 SE, Flacktek SpeedMixer, Louisville, CO, USA) a 1250 rpm durante 45 segundos, formando uma mistura homogénea de resina composta experimental (Figura 4). Esta resina sofreu um teste preliminar de polimerização e foi guardada num pote opaco, protegido da luz, a 4°C, até ao início do procedimento laboratorial.



Figura 4. Misturador (DAC 515-200 SE, Flacktek SpeedMixer, Louisville, CO, USA)

3.2 Protocolo de Preparação das Amostras

Os 27 dentes foram distribuídos de forma aleatória pelos 9 grupos experimentais definidos acima, utilizando um algoritmo digital ($n=3$), de acordo com a resina composta auto-adesiva utilizada no procedimento restaurador.

Cada dente humano foi seccionado horizontalmente a nível do terço oclusal, abaixo das cúspides, de forma a expor a dentina coronal média, usando um micrótomo de tecidos duros, sob irrigação, a uma velocidade de 0,350 mm/min. (Accutom-50, Struers, Denmark). Após a secção de cada dente, a camada de *smear layer*, foi simulada artificialmente (papel SiC de 600 gramas, Buehler Ltd., Lake Bluff, IL, EUA) sob água corrente durante 60 s, utilizando uma máquina de polimento automático (LaboPol-4, Struers A/S, Ballerup, Dinamarca) (Figura 5).

Três fatias aleatórias de cada dente (9 no total) foram levados para a micro-espectroscopia de Raman para análise espectral da interface adesiva e para ser analisada a taxa de conversão de monómero em resina.



Figura 5. Micrótomo de tecidos duros - Accutom-50 (Struers, Ballerup, Denmark).

3.3. Protocolo da restauração das resinas

Seguidamente, as amostras foram restauradas com a respetiva resina composta alocada. A restauração dos dentes foi feita pela aplicação de uma camada de 2 ± 0.5 mm de resina composta utilizando um brunidor esférico e uma espátula angulada. Cada camada foi fotopolimerizada durante 20 s com um fotopolimerizador de luz LED, a uma distância mínima da ponta (~ 0 mm) operando a um comprimento de onda de 450 a 470 nm, e com uma irradiância média de 950 mW/cm^2 monitorizada a cada três utilizações

com recurso ao aparelho bluelight CheckUp Radiometer (Bluelight Analytics, EUA) (Figura 6). Após a restauração de cada cavidade, os dentes foram armazenados em saliva artificial por 24 h numa estufa, a 37°C (Yao et al., 2020). Posteriormente, foram seccionados no sentido ocluso-cervical, a fim de originar fatias que expõem a interface resina-dente.



Figura 6. Protocolo de restauração das resinas compostas experimentais auto-adesivas

3.4 Protocolo da Micro-Espectroscopia de Raman

As fatias de dente das amostras foram colocadas sob a ampliação de 50Lx no microscópio de Raman (Figura 9), sendo a sua superfície focada. Foi feito o mapeamento de uma área de superfície de 15 x 15 μm na região de 800 – 1750 cm^{-1} com uma resolução de 2 cm^{-1} . O tempo de aquisição foi programado a 0.5 s com uma acumulação de 5 espectros, com base no estudo piloto inicial realizado para determinar a melhor parametrização para as amostras do presente estudo. O Software Wire 5.2 (Renishaw, Wotton-under-Edge, UK) foi utilizado para analisar e tratar o espectro obtido. As ferramentas de pós-processamento incluíram o ajuste e subtração de base, e normalização por variação normal com redução do ruído espectral (Figura 7).

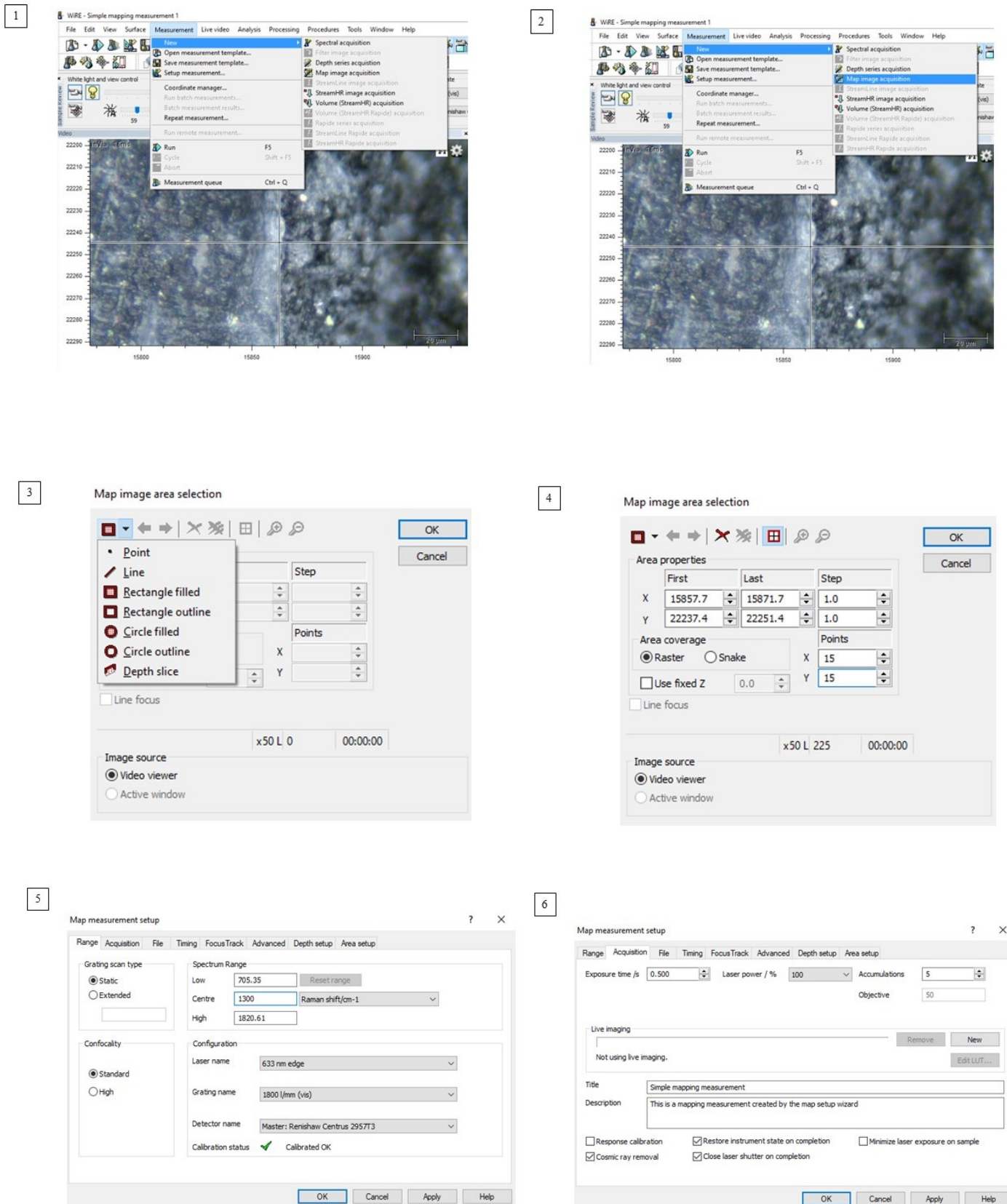


Figura 7. Protocolo sequencial de construção de um Mapa no software 5.2 Wire (Renishaw, Wotton-under-Edge, UK)

Com recurso a um mapa químico, os espectros obtidos pela espectroscopia de Raman, que se baseiam principalmente nas contribuições espectrais individuais dos materiais poliméricos utilizados e da dentina, foram utilizados para a construção do mapeamento. Foi utilizada uma escala de intensidades para cada componente químico, permitindo assim a construção de um mapa que permite visualizar a distribuição de diferentes componentes em uma determinada área, passando pela interface adesiva. Para a construção do mapa foi utilizado um pico para a dentina de 960 cm^{-1} que corresponde à hidroxiapatite (PO_4^{3-}) e um pico de 1457 cm^{-1} referente ao monómero UDMA (CH_2).

Avaliou-se a extensão da zona de interdifusão dos materiais na dentina, recorrendo à intensidade dos picos correspondentes às contribuições individuais dos picos representativos de dentina e dos materiais poliméricos. Foi utilizada uma abordagem baseada na função de *Boltzmann*, especificamente a (Equação 1) abaixo indicada, que foi aplicada aos dados de dispersão das intensidades dos picos. Esta análise para estimar a largura da zona de interdifusão de cada material na dentina foi conduzida utilizando o software OriginPro 2023 (OriginLab Corporation, Northampton, MA, EUA), conforme descrito no estudo de Oliveira Ferraz et al. (2016).

$$F(x) = \left(\frac{A1-A2}{(1+\exp\{x-x_0/dx\})} \right) + A2$$

Equação 1. A equação de ajuste de Boltzmann, em que A1 e A2 são o patamar inicial e final do pico de intensidade da banda, respetivamente; x é o deslocamento através da interface, x_0 é o ponto médio da zona de inter-difusão e dx representa a largura

Foi efetuada uma ilustração da zona de interdifusão média, tomando as médias gerais das 3 amostras, com um ajuste de Boltzmann aplicado às contribuições da apatite da dentina (960 cm^{-1}) e uma média das contribuições do material (1457 e 1640 cm^{-1}) (Figura 8).

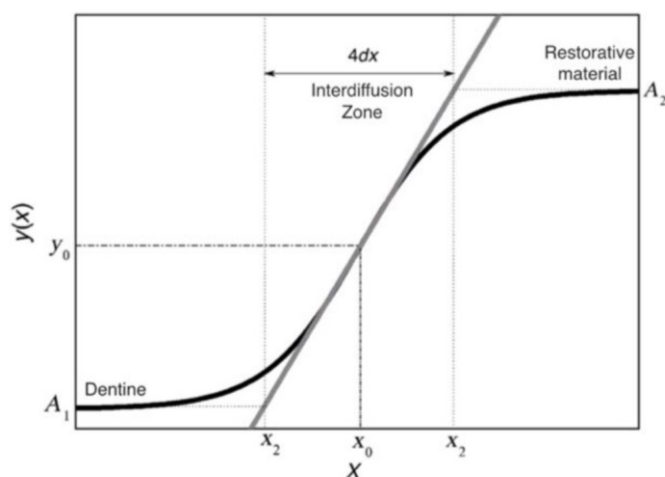


Figura 8. Função de Boltzmann utilizada para ajustar os dados; A1 e A2 são o patamar inicial e final para as intensidades das bandas da dentina e do material, enquanto $4dx$ será a largura da zona de inter-difusão (adaptado de Delgado, 2021).

Para calcular a profundidade de penetração, a largura $4dx$ apresentada na figura foi calculada em cada amostra (3 repetições), e a média foi então calculada intra-dente e inter-dente, novamente. Para tal, foram utilizadas as intensidades dos principais picos do polímero 1457 cm^{-1} [$\delta(\text{C-H})$] para todas as resinas compostas experimentais.

A taxa de conversão do monómero em polímero foi calculada *in situ*, usando uma proporção entre a intensidade do pico de referência (1457 cm^{-1} para resinas à base de UDMA) e o pico reacionário ($\text{C}=\text{C}$ a 1640 cm^{-1}) nas amostras não polimerizadas e polimerizadas, respectivamente, expressa pela seguinte (Equação 2) (Sakano et al., 2013):

$$\text{DC \%} = 1 - \frac{Q_{pu}}{Q_u} \times 100$$

Equação 2. Equação usada para calcular o grau de conversão - DC (%) *in situ*, onde Q é a proporção da intensidade dos picos de metacrilato (reação/pico de referência) nas amostras polimerizadas (p) e não polimerizadas (u).



Figura 9. Microscópio Raman confocal inVia™ Renishaw, Wotton-under-Edge, UK

4. Análise Estatística

Foram realizados métodos de estatística descritiva e inferencial de modo a testar as hipóteses nulas formuladas, com recurso ao software SPSS v. 26.0 para Mac (IBM Corporation, Armonk, NY, USA), estabelecendo um nível de significância de 5%. Especificamente, para o cálculo da taxa de conversão, foi realizado uma análise fatorial recorrendo a ANOVA *two-way*, utilizando o post-hoc de *Bonferroni*. No que toca à largura da zona de interdifusão, esta foi testada com recurso ao teste não paramétrico de *Kruskal-Wallis* com um post-hoc de *Dunn*.

V. RESULTADOS

1. Resultados Qualitativos

1.1 Mapeamento da interface com escalas de intensidade

O mapeamento realizado por microespectroscopia de Raman, numa área de superfície de $15\text{ }\mu\text{m} \times 15\text{ }\mu\text{m}$ da interface adesiva de todas as formulações testadas, pode se observado nas Figuras 10, 11 e 12.

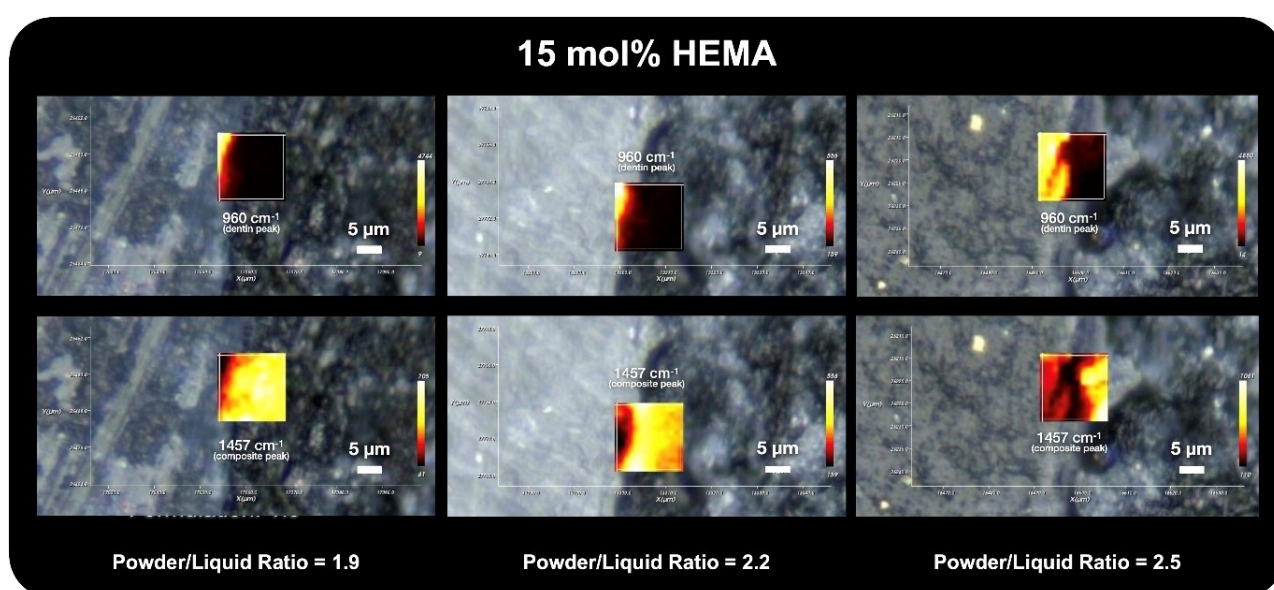


Figura 10. Imagem representativa da sobreposição, na zona da interface resina-dentina, da intensidade das contribuições individuais de dentina (960 cm^{-1}) e da resina auto-adesiva (1457 cm^{-1}), para cada variação de pó-líquido, na formulação de HEMA. Os picos representativos de dentina estão na linha superior, enquanto que os da resina estão nas três fotografias inferiores. A escala de cor varia com a intensidade do pico de Raman, com uma resolução de de 1 em 1 μm .

Nos mapas da formulação de HEMA é possível distinguir-se bem a contribuição individual da dentina e do material polimérico, em que não se nota uma zona de interdifusão clara, representativo de falta de evidência química da mistura dos dois componentes, podendo existir uma transição abrupta ou *gap* marginal. No que diz respeito à proporção de pó para líquido de 2.5, é visível a presença de um *gap*, em que não existe

contribuição do pico da hidroxiapatite (960 cm^{-1}), nem do pico correspondente ao material polimérico, sugestivo de uma falha (Figura 10).

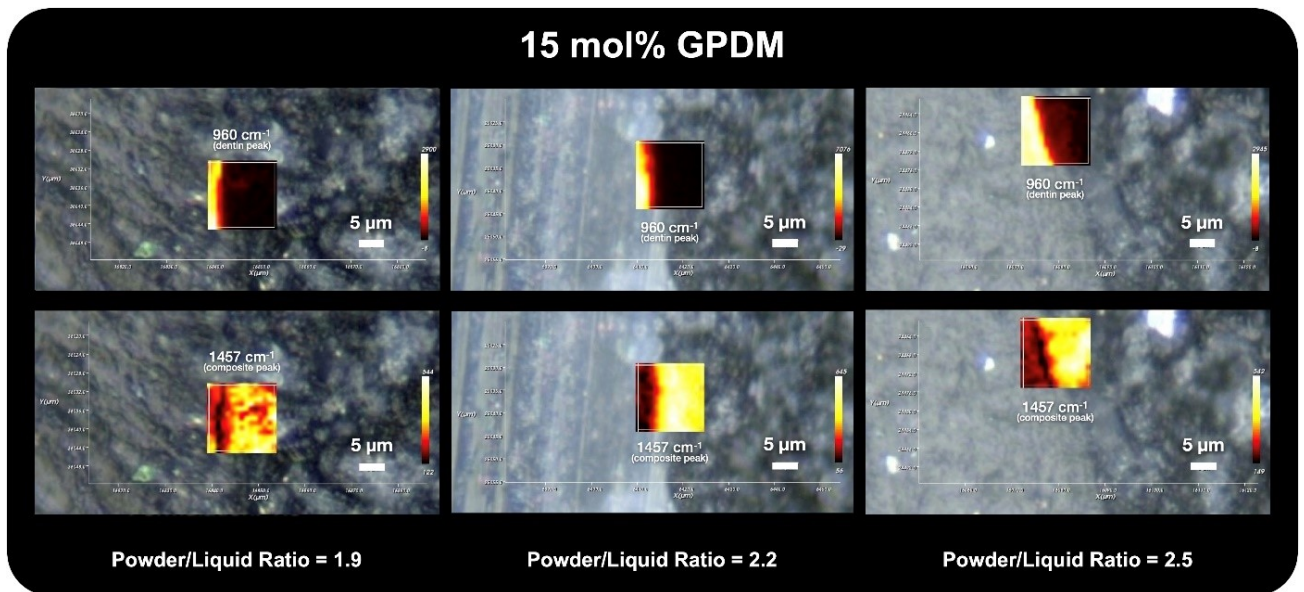


Figura 11. Imagem representativa da sobreposição, na zona da interface resina-dentina, da intensidade das contribuições individuais de dentina (960 cm^{-1}) e da resina auto-adesiva (1457 cm^{-1}), para cada variação de pó-líquido, na formulação de GPDM. Os picos representativos de dentina estão na linha superior, enquanto que os da resina estão nas três fotografias inferiores. A escala de cor varia com a intensidade do pico de Raman, com uma resolução de de 1 em 1 μm

À semelhança do HEMA, é possível também observar-se uma clara distinção entre as contribuições individuais, que culmina na existência de uma zona vazia, também na formulação de 2.5 (maior viscosidade). Na formulação de resina 1.9 GPDM, e também na 2.5, a presença de uma zona de interdifusão parece ser parcialmente mais evidente, uma vez que existe intensidade de contribuição do pico 1457 cm^{-1} na interface, tanto zona de dentina desmineralizada como na parte mineralizada, contudo é possível observar uma zona escura, sem intensidade, na interface (Figura 11).

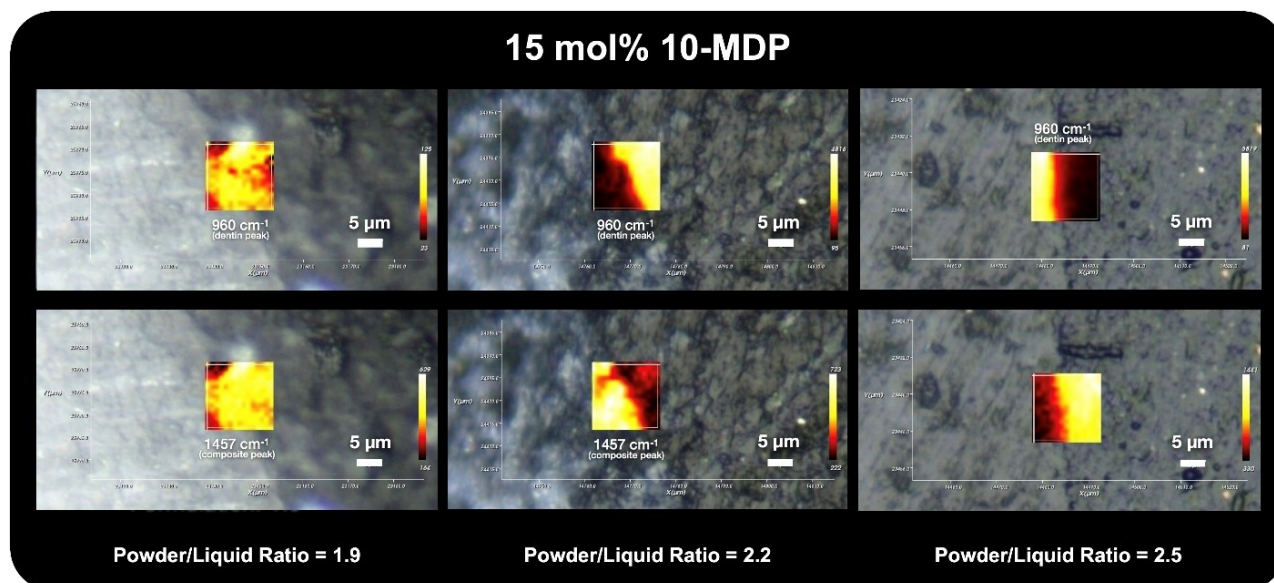


Figura 12. Imagem representativa, da sobreposição, na zona da interface resina-dentina, da intensidade das contribuições individuais de dentina (960 cm^{-1}) e da resina auto-adesiva (1457 cm^{-1}), para cada variação de pó-líquido, na formulação de 10-MDP. Os picos representativos de dentina estão na linha superior, enquanto que os da resina estão nas três fotografias inferiores. A escala de cor varia com a intensidade do pico de Raman, com uma resolução de de 1 em 1 μm .

Comparativamente aos monómeros funcionais anteriores, o perfil químico da interdifusão das formulações de 10-MDP é significativamente distinto. Em todas as formulações, não existem zonas vazias ou descontínuas, existe evidência forte de zonas de interdifusão, com representação clara da mistura dos dois componentes, o que parece sugestivo da existência de uma camada híbrida. A intensidade da contribuição do material varia com profundidade na interface, contudo existe uma transição suave de contribuições entre a dentina e o material. Neste material, a viscosidade não parece ter induzido diferenças no mapeamento químico (Figura 12).

2. Resultados Quantitativos

2.1 Taxa de conversão interfacial das diferentes formulações

Relativamente à taxa de conversão (D_c %), medida na interface adesiva, os resultados do modelo fatorial aplicado confirmam o impacto da variável “monómero” na taxa (ANOVA *two-way*, $F=18,6$; $p<0,0001$). Em todas as formulações, o monómero 10-MDP e HEMA foram similares e não obtiveram diferenças significativas entre eles. Contudo, em comparação com o GPDM, ambas as formulações contendo 10-MDP e HEMA obtiveram taxas de conversão significativamente superiores às formulações de GPDM, confirmado pelo *post-hoc* de Bonferroni (HEMA vs. GPDM $p<0,0001$ e 10-MDP vs. GPDM $p<0,001$) (Figura 13).

Deste modo, a variação de pó e líquido não se traduziu em diferenças nas taxas de conversão obtidas ($p=0,89$), revelando que apenas a escolha de monómero teve impacto na conversão.

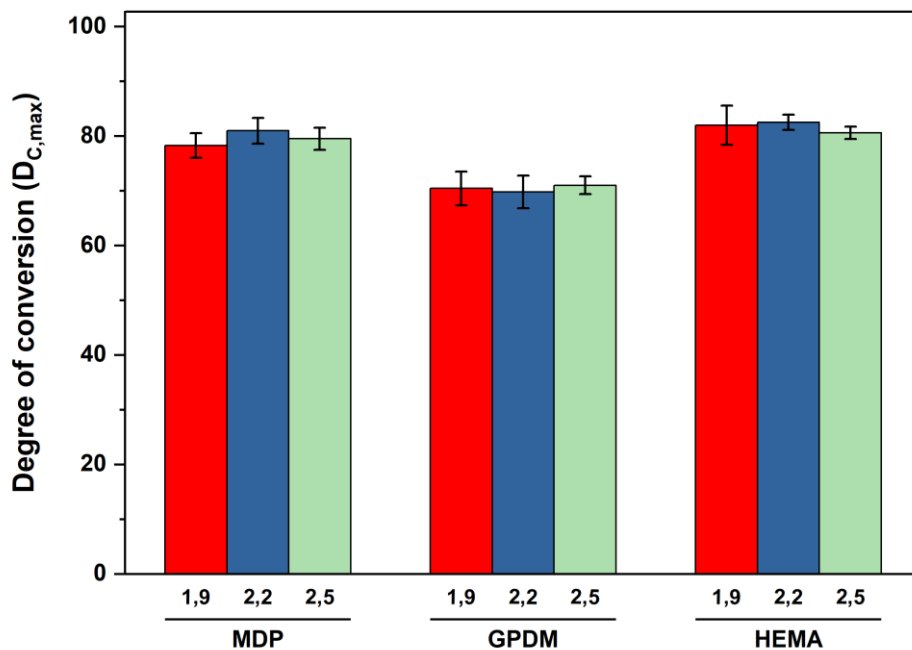


Figura 13. Resultados da taxa de conversão em gráfico de barras, com barras de erro a ilustrar o erro padrão. Apenas se registaram diferenças entre as formulações de GPDM e as restantes, com médias significativamente inferiores nestas ($p<0,01$, Bonferroni).

2.2 Largura da zona de interdifusão

Considerando o estudo da largura da zona de interdifusão, onde existe evidência química de componentes da dentina e da resina composta experimental em simultâneo, verificaram-se novamente diferenças apenas para o tipo de monómero funcional utilizado (*Kruskal-Wallis*, $\chi^2=18,8$; $p<0,0001$), uma vez que as formulações de 10-MDP apresentaram uma zona de interdifusão significativamente maior. Estes resultados são apresentados sob a forma de intervalo, para diminuir o erro associado a uma distância fixa, pela resolução da micro-espectroscopia de Raman. Os intervalos podem ser vistos sob a forma de *boxplot*, na Figura 14. Assim, as diferenças residem na comparação entre o MDP e o GPDM (Teste de *Dunn*, $p<0,0001$) e no MDP vs. HEMA (Teste de *Dunn*, $p=0,01$). Entre as formulações de resina composta experimental contendo o HEMA e as contendo GPDM, não se verificaram diferenças ($p=0,5$).

A variação da proporção de pó para líquido não mostrou induzir diferenças nos intervalos da zona de interdifusão (*Kruskal-Wallis*, $p=0,99$).

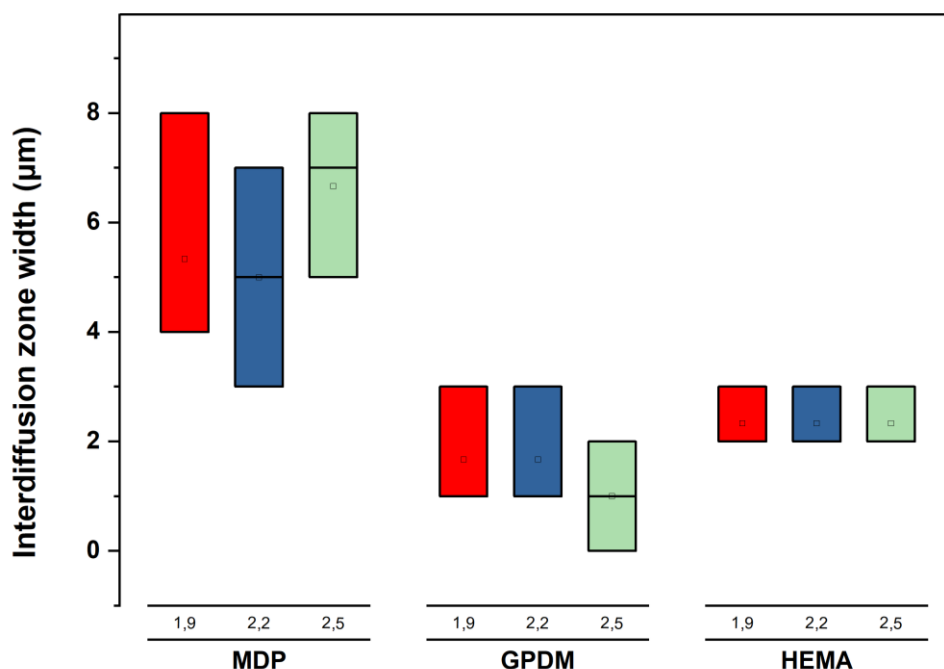


Figura 14. Intervalos das zonas de interdifusão, ilustrando uma largura significativamente maior nas formulações de 10-MDP, em todas as proporções testadas, em comparação com GPDM e HEMA. Pelo tamanho reduzido da zona de interdifusão nestes dois últimos.

VI. DISCUSSÃO

1. Justificativa

Atualmente, há um notável interesse no desenvolvimento de materiais que possuam a capacidade de combinar propriedades restauradoras e adesivas em uma única composição (Latta & Radniecki, 2020;). O principal objetivo destes materiais é estabelecer uma adesão química e idealmente mecânica ao substrato sem a necessidade de um sistema adesivo adicional (Latta & Radniecki, 2020; Van Landuyt et al., 2008). Pelo que, com recurso a estas resinas compostas auto-adesivas, seria então possível reduzir o número de etapas durante o procedimento de restauração, tornando a prática clínica mais eficiente e previsível (Fu et al., 2013).

No entanto, a evidência científica tem demonstrado que a adesão destes materiais é insuficiente para um correto desempenho clínico (Poitevin et al., 2013; Sengar et al., 2022;). Estudos como o de Sibai et al. (2022), demonstram que os valores de resistência adesiva destes materiais, ainda se encontram aquém dos valores alcançados com as resinas convencionais. É por isso fundamental o desenvolvimento de novas formulações que ultrapassem os desafios das resinas auto-adesivas atualmente comercializadas e aprimorem a eficácia de estes produtos (Poitevin et al., 2013).

Este estudo experimental inclui a análise de diferentes viscosidades, uma vez que pesquisas anteriores realizadas pelo mesmo grupo de investigação revelaram a possibilidade da viscosidade influenciar o desempenho adesivo. Segundo o estudo de Inglês et al. (2022), a elevada viscosidade das resinas auto-adesivas não possibilita uma correta molhabilidade do substrato dentário, o que consequentemente prejudica a eventual interação entre os monómeros de resina e o substrato, comprometendo a penetração da resina durante a formação da camada híbrida, e a criação de interações químicas estáveis. De facto, resinas altamente viscosas, não têm a capacidade de penetrar e se incorporar na rede de colagénio exposta, essencial para a formação de uma camada híbrida (Vichi et al., 2013). Sem a presença desta camada híbrida, a adesão à dentina fica comprometida, o que é um fator contributivo para os baixos valores de resistência adesiva destes materiais, comparativamente com os valores alcançados com os materiais convencionais (Fugolin & Pfeifer, 2017).

Do mesmo modo que a viscosidade pode influenciar a adesão das resinas auto-adesivas, sabe-se também que diferentes monómeros funcionais influenciam a adesão. Este é um facto bem estabelecido na literatura (Münchow et al., 2015; Wang et al., 2017). Ora, neste estudo, foram testados os monómeros 10-MDP, GPDM e HEMA. Será importante perceber se a utilização de um monómero numa formulação, em detrimento de outro, influencia ou não a adesão específica destas resinas hidrofóbicas. Antes de mais, é importante ter em conta que todos eles apresentam grupos hidrofílicos, isto é, grupos que possuem afinidade pela água como: éster, hidroxilo, fosfato e amida (Münchow et al., 2015). Contudo, estes monómeros apresentam algumas características diferentes entre si. O monómero HEMA é um monómero com um baixo peso molecular, o que facilita a sua difusão e molhabilidade na dentina. O monómero GPDM, bem como o 10-MDP são monómeros menos reativos, mas devido ao seu grupo fosfato conseguem-se ligar à hidroxiapatite, num mecanismo descrito pela teoria de adesão-descalcificação, nos substratos mineralizados (Yoshihara et al., 2018). Porém, o monómero GPDM apesar de ser altamente hidrofílico tem uma capacidade reduzida em ligar-se à hidroxiapatite comparativamente com o monómero 10-MDP (Wang et al., 2017). O monómero 10-MDP contém cadeias hidrofóbicas mais longas do que o monómero GPDM, e forma sais estáveis com o cálcio, que lhe permite formar ligações químicas fortes com a hidroxiapatite (Wang et al., 2017).

Assim, partindo deste contexto, neste estudo experimental foram desenvolvidas nove resinas com diferentes monómeros e diferentes viscosidades. Para o estudo em epígrafe, foram utilizados três monómeros funcionais o 10-MDP, GPDM e HEMA, e para cada monómero funcional foram testadas três viscosidades diferentes, variando o rácio de pó-líquido: 1.9, 2.2 e 2.5.

2. Mapeamento Químico

No presente estudo, foi analisada a distribuição dos componentes químicos principais que constituem a interface adesiva das resinas compostas auto-adesivas, através de espectroscopia de Raman. Vários estudos sobre os elementos químicos que constituem a interface adesiva de cimentos e sistemas adesivos podem ser encontrados na literatura. No entanto, estudos sobre a análise destes componentes em resinas compostas auto-adesivas ainda são escassos. Os resultados do mapeamento da interface adesiva das

formulações HEMA e GPDM sugerem que não há evidência química da mistura dos dois componentes (dentina e material polimérico) na interface adesiva. As imagens revelam a eventual existência de uma transição abrupta ou mesmo de um *gap* marginal. Por outro lado, no mapeamento da interface adesiva das formulações de resina 10-MDP não existem zonas vazias ou descontínuas. Neste caso, existe uma forte evidência da criação de uma zona de interdifusão, com existência clara da mistura dos dois componentes, o que parece sugestivo da existência de uma camada híbrida. Tendo como base estes resultados, a primeira hipótese nula do estudo presente foi rejeitada em favor da hipótese alternativa. Uma vez que a presença do monómero funcional 10-MDP parece influenciar a formação da camada híbrida. Estes resultados favoráveis observados no mapeamento da interface adesiva das formulações 10-MDP vêm corroborar os estudos de Pimentel de Oliveira et al. (2022) e Yoshihara et al. (2018), do excelente desempenho adesivo deste monómero.

Este excelente desempenho do 10-MDP, segundo Pimentel de Oliveira et al. (2022), deve-se à capacidade deste monómero se ligar quimicamente aos cristais de hidroxiapatite da dentina, ao formar ligações iônicas electrostáticas com os íons de cálcio que resultam num sal insolúvel de MDP-Ca. Esta estrutura molecular única e hidrofóbica do 10-MDP, contribui para a qualidade da interface adesiva que este forma, uma vez que estabelece uma adesão estável e forte com o cálcio da hidroxiapatite desmineralizada na dentina. Em contrapartida, as formulações de resina que contêm o monómero HEMA ou GPDM não apresentaram resultados tão promissores. A elevada hidrofília do monómero HEMA, pode resultar numa sorção significativa de água, que por sua vez leva à hidrólise precoce da interface adesiva, impossibilitando a correta interdifusão dos dois componentes (Pimentel De Oliveira et al., 2022). Para além disso, estes monómeros não têm a capacidade de formar sais de cálcio resistentes e insolúveis em água, ficando por potenciar a adesão do complexo, como é o caso exclusivo do 10-MDP (Delgado, 2021).

Adicionalmente às discrepâncias que foram observadas nos resultados do mapeamento da interface adesiva entre os diferentes monómeros funcionais, também foram identificadas divergências nas diferentes viscosidades das formulações, principalmente entre as diferentes formulações das resinas compostas auto-adesivas experimentais GPDM e HEMA. Deste modo, a segunda hipótese nula do estudo presente foi rejeitada, em favor da alternativa.

Em ambas as formulações, os resultados sugerem que na proporção de pó para líquido de 2.5 é mais evidente a presença de um *gap*, em que não existe contribuição do pico químico da hidroxiapatite (960 cm^{-1}), nem do pico correspondente ao material polimérico, em simultâneo. Por outro lado, nas resinas experimentais auto-adesivas que incorporam o monómero 10-MDP, não foram identificadas alterações na interface adesiva pela variação da viscosidade, ou seja, os resultados das zona de interdifusão dos dois componentes na interface adesiva, parecem ser idênticos para as três viscosidades, evidenciando mais uma vez o papel fulcral do monómero.

Ora, com estes resultados é possível inferir que as resinas experimentais de GPDM e HEMA, com uma proporção de pó para líquido = 2.5, parecem ser demasiado viscosas para conseguirem criar uma zona de interdifusão, de resina e dentina. Tal resultado vai ao encontro dos estudos de Inglês et al. (2022) e Vichi et al. (2013). A viscosidade destas resinas parece comprometer a sua capacidade de desmineralizar e infiltrar a dentina, impedindo assim a formação de uma camada híbrida (Monticelli et al., 2008). De facto, o ângulo de contacto que se forma entre o incremento de resina adicionado e o substrato dentinário parece ser demasiado elevado para permitir o contacto íntimo necessário à adesão. Sem este contacto, não é possível garantir qualquer molhabilidade do substrato dentário, essencial ao processo adesivo (Feitosa et al., 2014). Segundo Newman (1968), a cinética da molhabilidade dos polímeros exige um contacto máximo molecular entre as superfícies, que não é possível verificar quando os materiais são demasiado viscosos.

Por outro lado, nas formulações que incorporam o monómero 10-MDP a variação da viscosidade não influenciou a interdifusão dos dois componentes na interface adesiva o que parece poder ser explicado pelas propriedades únicas que compõe este monómero. Estudos como o de Delgado et al. (2021a) demonstram que não é só a adesão química deste monómero que contribui para os seus excelentes resultados. Na verdade, a adição deste monómero a compósitos auto-adesivos constituídos por UDMA/PPGDMA parece melhorar a eficiência de polimerização e a etapa de reticulação, bem como as propriedades físicas destes compósitos. Tal facto contribui para uma coesão melhorada na interface adesiva, explicando o seu desempenho.

Neste sentido, de grosso modo e de forma qualitativa, foi então possível verificar que o monómero funcional 10-MDP utilizado nas resinas auto-adesivas experimentais contribuiu significativamente para a formação de uma zona de interdifusão.

3. Taxa de conversão

Além da análise qualitativa, que envolveu o mapeamento químico da interface adesiva e a análise dos espectros de Raman, realizou-se também a medição da taxa de conversão na interface.

Como referido por Cadenaro et al. em (2019), os materiais restauradores poliméricos apenas adquirem as suas propriedades finais quando se convertem no polímero final com as suas propriedades terminais. Uma polimerização eficiente na camada híbrida traduz-se numa maior resistência e estabilidade de toda a interface resina-dentina (Delgado, 2021; Cadenaro et al., 2019; Spencer et al., 2010). Na literatura foram encontrados diversos estudos que se dedicaram à investigação da taxa de conversão de resinas compostas, cimentos de resina e sistemas adesivos (Delgado, 2021; Wang & Spencer, 2002), mas nenhum para efeitos comparativos diretos.

A espectroscopia de Raman foi considerada pela Academia de Materiais Dentários como uma ferramenta bastante útil para determinar a polimerização *in situ* dos adesivos dentários na interface dente-restauração (Delgado et al. 2021b). Este método oferece diversas vantagens, como já foi provado por Wang & Spencer em (2002). Através desta técnica é possível realizar análises qualitativas e quantitativas de alta precisão, mantendo a integridade da amostra (Wang & Spencer, 2002). Esta natureza não destrutiva da espectroscopia de Raman permite que este método ultrapasse algumas das limitações de outras técnicas, como por exemplo da espectroscopia de infra-vermelhos (Delgado & Young, 2021; Wang & Spencer, 2002)

Neste estudo, em todas as resinas compostas auto-adesivas experimentais a taxa de conversão foi superior a 68%. Segundo Egilmez et al (2017), não está regulamentado um valor mínimo aceitável de taxa de conversão, para materiais de restauração diretos. No entanto, uma taxa de conversão mínima de 50% deve ser alcançada para evitar a

libertação dos monómeros residuais não polimerizados, citotóxicos (Delgado, 2021). Neste estudo, as nove resinas experimentais desenvolvidas, não só alcançaram essa percentagem, como também a ultrapassaram, na zona da interface adesiva.

Tendo em conta os resultados do estudo presente, no que diz respeito aos diferentes monómeros funcionais, as resinas compostas auto-adesivas formuladas com os monómeros 10-MDP e HEMA foram similares, exibindo as taxas de conversão mais altas. Por outro lado, as resinas desenvolvidas com o monómero GPDM apresentaram as taxas de conversão mais baixas. Logo, tendo em conta estes resultados, a terceira hipótese nula do estudo presente foi rejeitada em favor da hipótese alternativa.

No que diz respeito às resinas formuladas com o monómero 10-MDP, os valores de taxa de conversão foram relativamente idênticos aos valores encontrados no estudo de Delgado em (2021), embora com a técnica de FTIR. Em ambos os estudos a taxa de conversão destas resinas foi igual ou superior a 70%. Estes resultados promissores talvez possam ser explicados pela estrutura molecular deste monómero. Propriedades como a flexibilidade, peso molecular, número de ligações duplas e interações intermoleculares podem afetar positivamente a taxa de conversão (Delgado et al., 2021; Walters et al., 2016). O monómero 10-MDP é uma molécula bifuncional com um grupo fosfato que o torna ligável ao mineral apatite e um grupo metacrilato copolimerizável, separados por uma grande cadeia intermediária (Wang et al., 2017). Esta estrutura confere-lhe a estabilidade à degradação e a hidrofobicidade desejada (Delgado, 2021; Wang et al., 2017). Certos valores de taxa de conversão, como os de Nunes Ferreira et al. (2023), das resinas experimentais predecessoras das presentes, foram inferiores aos observados neste estudo. Tal facto prende-se com neste estudo ter-se otimizado a matriz química, com PPGDMA em vez de TEGDMA, um monómero mais flexível e reativo, que melhora a cinética de polimerização (Delgado et al., 2021).

As resinas auto-adesivas experimentais formuladas com o monómero HEMA, como já foi mencionado anteriormente, também exibiram altos valores de taxa de conversão. O mesmo se verificou no estudo de Ferreira et al. (2023). Este monómero tal como o 10-MDP, contribui para a formação de cadeias lineares, que precedem a fase de reticulação nas primeiras fases de polimerização (Delgado et al., 2021a; Ferreira et al., 2023). Tal facto pode contribuir para os altos valores de taxa de conversão das resinas

formuladas com este monómero. Para além disso, sabe-se que a temperatura de transição vítrea dos monómeros influencia a sua taxa de conversão (Delgado, 2021). Monómeros que possuem temperaturas de transição vítreas menores geralmente alcançam níveis de conversão mais elevados (Charton et al., 2007). O monómero HEMA, tal como o monómero TEGDMA, pertence a este grupo de monómeros, pelo que consegue atingir níveis de conversão elevados antes do processo de vitrificação (Charton et al., 2007; Delgado, 2021).

Apesar do monómero GPDM ser hidrofílico e apresentar na sua estrutura química dois grupos metacrilato de co-polimerização, os valores de taxa de conversão observados nas formulações de resina que incorporam este monómero foram significativamente inferiores aos valores registados nas formulações HEMA e 10-MDP, como já foi referido. A estrutura química deste monómero talvez possa explicar estes resultados, uma vez que o tamanho deste monómero e a sua mobilidade molecular parecem interferir nas interações químicas que permitem a reação de polimerização (Ferreira et al., 2023; Yoshihara et al., 2018). Além disso, o GPDM é uma molécula bastante curta com dois grupos metacrilato hidrofóbicos e um grupo fosfato hidrofílico; estes grupos funcionais não estão separados por um longo grupo espaçador de carbono como no MDP (Yoshihara et al., 2018). Tal facto, pode tornar esta molécula mais suscetível a degradação, o que pode também justificar os resultados registados. Estes resultados vão também de encontro ao perfil químico observado no tópico anterior, por parte do GPDM, que foi substancialmente diferente do monómero 10-MDP, com interfaces contínuas.

Embora não se possam realizar comparações diretas com outros estudos sobre o impacto da variação da viscosidade na taxa de polimerização de resinas auto-adesivas por espectroscopia de Raman, é importante referir que não foram encontradas diferenças estatisticamente significativas entre as diferentes viscosidades das formulações (1.9, 2.2, 2.5) para os três monómeros, HEMA, GPDM e 10-MDP, pelo que a quarta hipótese nula do estudo presente foi aceite.

4. Largura da zona de interdifusão

No âmbito da análise quantitativa deste estudo, ainda foi avaliada a influência da viscosidade e do tipo de monómero na largura da zona de interdifusão, tendo em conta que, uma das maiores limitações destes materiais é a sua incapacidade em desmineralizar e infiltrar o substrato dentário (Delgado, 2021; Monticelli et al., 2008). Esta incapacidade, pode ser explicada em parte, por fatores como a viscosidade destes materiais, o peso molecular dos seus constituintes ou o tempo de contacto dos monómeros funcionais ácidos com a dentina (Carrilho et al., 2019; Delgado, 2021; Monticelli et al., 2008). É claro que, a largura da zona de interdifusão destes dois materiais nunca será igual à obtida com os sistemas adesivos, que são materiais líquidos, altamente fluídos (Delgado et al. 2021). No entanto, a otimização destas resinas pode passar pela diminuição da sua viscosidade, ou pela incorporação de um determinado monómero, já que, estudos anteriores têm demonstrado que estas resinas parecem ser demasiadas viscosas para se conseguirem infiltrar no substrato dentário, e que têm melhores resultados quando são formuladas com um monómero específico, como já provado dentro do mesmo grupo de investigação (Delgado et al. 2021; Ferreira et al., 2023; Inglês et al., 2022).

Os resultados do estudo demonstraram que se verificaram novamente diferenças apenas para o tipo de monómero funcional utilizado, uma vez que as formulações 10-MDP apresentaram uma zona de interdifusão significativamente maior. Considerando estes resultados, a quinta hipótese nula foi rejeitada, em favor da alternativa e a sexta hipótese nula foi aceite.

Estes resultados podem ser explicados, novamente, pelas características notáveis deste monómero que têm vindo a ser associadas aos seus excelentes resultados. Dentro destas características, destaca-se: (1) a sua afinidade para a hidroxiapatite, melhor e mais estável que outros monómeros, (2) a sua capacidade de formar sais insolúveis, (3) o equilíbrio entre os domínios hidrofílicos e hidrofóbicos, que possibilitam uma humedificação adequada do substrato, e (4) a sua capacidade de copolimerização (Salz et al., 2006; Delgado et al., 2021).

Apesar dos monómeros HEMA e GPDM apresentarem grupos metacrilato, o que lhes permite participar em processos de co-polimerização como o 10-MDP, e de

conseguirem humidificar adequadamente o substrato, por terem grupos hidrofílicos, parece que estas propriedades não são suficientes para que estes monómeros consigam alcançar uma camada híbrida, na mesma medida que as resinas formuladas com o monómero 10-MDP. Outras características deste monómero podem ter contribuído para estes resultados (Delgado et al., 2021a; Yoshihara et al., 2021). A sua capacidade em formar nanocamadas de sais de 10-MDP-Ca, o chamado *nanolayering*, pode realmente contribuir para a estabilidade da interface adesiva (Tian et al., 2016). Os estudos demonstram que este processo de auto-montagem do 10-MDP parece contribuir para a proteção das fibras de colagénio contra os fenómenos de degradação hidrolítica, ao mesmo tempo que aumenta a resistência dos cristais de hidroxiapatite? Seria a palavra a em falta? à dissolução ácida (Tian et al., 2016; Yoshihara et al., 2011). Assim, este fenómeno pode ser responsável por promover a longevidade das ligações resina-dentina, influenciando positivamente a estabilidade da camada da híbrida (Tian et al., 2016).

Estudos anteriores como o de Wang & Spencer em (2002) demonstram que os adesivos formulados com o monómero HEMA apresentaram uma largura de zona de interdifusão, significativamente inferior aos adesivos formulados sem este monómero. Os autores, especulam que a viscosidade global dos adesivos formulados com este monómero, influenciou a largura da zona de interdifusão dos dois componentes. Contudo, neste estudo parece que a viscosidade escolhida para as resinas auto-adesivas não teve influência.

O mapeamento da interface adesiva das formulações de resina GPDM, mais uma vez, apoia os resultados quantitativos obtidos para a largura da zona de interdifusão das resinas GPDM, e também a taxa de conversão. Apesar de não terem sido encontradas diferenças estatisticamente significativas nas formulações 1.9, 2.2 e 2.5 parece que as resinas formuladas com este monómero apresentam resultados inferiores aos das resinas formuladas com o monómero 10-MDP. Estes resultados talvez possam ser justificados não só pela incapacidade que este monómero exibe, na formação de sais insolúveis em água como o 10-MDP, mas também pelos seus baixos níveis de polimerização que foram não só observados neste estudo, como em estudos anteriores (Delgado et al 2021a; Ferreira et al., 2023; Yoshihara et al., 2018). Para além disso, este monómero parece ser mais suscetível à separação fásica, o que leva à formação de uma camada híbrida mais propensa à degradação (Delgado & Young, 2021). Isto é, à medida que a resina

demineraliza e se difunde na dentina húmida, os componentes da resina separam-se em fases hidrofóbicas e hidrofílicas (Spencer & Wang, 2002). As partículas de resina hidrofóbicas infiltram-se, isoladamente, na matriz de dentina desmineralizada e húmida o que não lhes permite formar um polímero tridimensional impermeável, capaz de proteger as fibras de colagénio (Spencer & Wang, 2002). Além disso, o GPDM é instável no meio aquoso, pelo que não consegue formar uma matriz hidroliticamente estável, acabando por se degradar a fase hidrolítica (Spencer & Wang, 2002).

5. Considerações finais e Limitações do Estudo

Tendo em conta todos os resultados, quantitativos e qualitativos do estudo presente, pode concluir-se que a presença do monómero 10-MDP teve um impacto significativo nos resultados obtidos. Por outro lado, a variação da viscosidade, pelo menos as viscosidades escolhidas para este estudo não obtiveram o mesmo impacto.

A viscosidade por si só não é o fator mais importante na adesão dos materiais poliméricos ao substrato dentário, como já foi referido por Delgado et al. (2021a). Outras características das resinas compostas, como a distribuição da carga das partículas que o constituem, o tamanho dessas mesmas partículas, ou a adição de determinados monómeros, são fatores tão importantes como a viscosidade (Delgado, 2021; Frankenberger et al., 2002). Na verdade, parece que a adição de determinados monómeros funcionais específicos em resinas compostas faz mesmo variar a viscosidade destes materiais, pelo que a variação do rácio pó/liquido não é o único fator responsável pela verdadeira viscosidade da formulação (Delgado, 2021). Para melhor compreender o impacto da variação da viscosidade, será necessário no futuro variar ainda mais o rácio de viscosidade entre as diferentes formulações, já que uma variação de apenas de 0.3 em 0.3 de proporção, pode não ter sido suficiente para entender o impacto da variação da viscosidade. Além disso, é essencial que outras variáveis destas resinas compostas auto-adesivas sejam testadas para melhor se entender as suas limitações e assim as otimizar. Por exemplo, o tempo de contacto das resinas com o substrato, especialmente com monómeros adesivos pode ser um fator determinante na adesão de estes materiais (Carrilho et al., 2019).

Para além da limitação mencionada anteriormente, outras limitações também foram identificadas neste estudo. Durante a análise dos resultados verificou-se que a posição da interface adesiva nas amostras foi variável, ou seja a posição da interface não foi constante. A mesma limitação foi encontrada em outros estudos que se dedicaram à análise da interface adesiva recorrendo a espectroscopia de Raman (Wang & Spencer, 2002). Para além disso, na análise da largura da zona de interdifusão, a resolução da espectroscopia de Raman é sempre limitada na análise micrométrica. Esta pode não possibilitar a análise com exatidão da largura da zona da interdifusão, pelo que os resultados têm uma maior fiabilidade na sua apresentação sob a forma de intervalo.

No que diz respeito à taxa de conversão destas resinas compostas auto-adesivas é importante considerar que a tonalidade e translucidez dos compósitos pode ter afetado a irradiância e a distribuição da luz (Delgado, 2021), pelo que as resinas auto-adesivas formuladas podem exibir valores de taxa de conversão significativamente inferiores aos dos sistemas adesivos. Para além disso, como também já foi referido, a viscosidade global das misturas (monómero/co-monómeros) e as suas diferenças também afeta a taxa de conversão das resinas formuladas (Charton et al., 2007).

VII. CONCLUSÃO

A partir deste estudo laboratorial é possível inferir que os monómeros funcionais testados nas formulações de resina composta auto-adesiva influenciaram não só a formação ou não da zona de interdifusão, ou camada híbrida, como a largura da mesma e a sua taxa de conversão. Em todas as variáveis, o monómero funcional 10-MDP teve um desempenho superior, mostrando-se o melhor monómero funcional para formulações auto-adesivas. Tal facto prende-se com vários fatores, maioritariamente explicados pela sua estrutura química.

No que diz respeito à viscosidade, o mesmo não foi verificado neste estudo, dado que não teve influência sobre qualquer variável. Os rácios testados não induziram diferenças de desempenho adesivo na interface adesiva compósito-dentina. Contudo, é fundamental o desenvolvimento de novos estudos que testem esta propriedade com uma maior variação do rácio pó/liquido entre as diferentes formulações.

VIII. RELEVÂNCIA CLÍNICA

O atual estudo destaca-se por ser uma investigação inovadora e original sobre um campo ainda pouco estudado – as resinas auto-adesivas. Com a utilização destes materiais, caso se otimize o seu uso, seria possível reduzir o tempo de trabalho, mudar o paradigma restaurador e devolver uma reduzida sensibilidade à técnica.

Foram identificadas evidências promissoras no que diz respeito à introdução de variações químicas, como a mudança do monómero funcional, abrindo perspectivas para o desenvolvimento contínuo destas resinas compostas. A confirmação de que uma formulação química adequadamente planeada resulta numa interface adesiva substancialmente melhor e distinta, consolida a expectativa de um futuro promissor para esta inovadora classe de materiais.

IX. PERSPETIVAS FUTURAS

Tendo em conta o trabalho desenvolvido, em investigações futuras será relevante:

- Formular diferentes resinas auto-adesivas experimentais, variando o tempo de contacto da resina com a dentina e investigar o efeito na resistência adesiva à microtração e taxa de penetração, através de microscopia confocal ou espectroscopia de Raman.
- A criação de novas formulações de resinas auto-adesivas com otimização da sua composição química, nomeadamente na inclusão de partículas funcionais ambivalentes, que poderão conferir hidrofília, melhorando a adesão e propriedades coesivas.

X. BIBLIOGRAFIA

- 1) Abouelmagd, D. M., & Abouelseoud, H. K. (2021). Evaluation of Microshear Bond Strength of Self-Adhesive Versus Conventional Flowable Resin Composite to Sound and Affected Dentin: An in vitro Study. *International Journal of Health Sciences and Research (Www.Ijhsr.Org)*, 11, 4.
<https://doi.org/10.52403/ijhsr.20210436>
- 2) Alghauli, M. A., Alqutaibi, A. Y., Wille, S., & Kern, M. (2023a). Clinical reliability of self-adhesive luting resins compared to other adhesive procedures: A systematic review and meta-analysis. *Journal of Dentistry*, 129(October 2022), 104394.
<https://doi.org/10.1016/j.jdent.2022.104394>
- 3) Alghauli, M. A., Alqutaibi, A. Y., Wille, S., & Kern, M. (2023b). Clinical reliability of self-adhesive luting resins compared to other adhesive procedures: A systematic review and meta-analysis. *Journal of Dentistry*, 129(October 2022), 104394.
<https://doi.org/10.1016/j.jdent.2022.104394>
- 4) Aminoroaya, A., Neisiany, R. E., Khorasani, S. N., Panahi, P., Das, O., Madry, H., Cucchiari, M., & Ramakrishna, S. (2021). A review of dental composites: Challenges, chemistry aspects, filler influences, and future insights. *Composites Part B: Engineering*, 216(September 2020), 108852.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.108852>
- 5) Bedran-Russo, A., Leme-Kraus, A. A., Vidal, C. M. P., & Teixeira, E. C. (2017). An Overview of Dental Adhesive Systems and the Dynamic Tooth–Adhesive Interface. *Dental Clinics of North America*, 61(4), 713–731.
<https://doi.org/10.1016/J.CDEN.2017.06.001>
- 6) Betancourt, D. E., Baldion, P. A., & Castellanos, J. E. (2019). Resin-dentin bonding interface: Mechanisms of degradation and strategies for stabilization of the hybrid layer. *International Journal of Biomaterials*, 2019.
<https://doi.org/10.1155/2019/5268342>
- 7) Breschi, L., Maravic, T., Cunha, S. R., Comba, A., Cadenaro, M., Tjäderhane, L., Pashley, D. H., Tay, F. R., & Mazzoni, A. (2018). Dentin bonding systems: From dentin collagen structure to bond preservation and clinical applications. *Dental Materials*, 34(1), 78–96. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2017.11.005>

- 8) Brkanović, S., Sever, E. K., Vukelja, J., Ivica, A., Miletić, I., & Krmek, S. J. (2023). Comparison of Different Universal Adhesive Systems on Dentin Bond Strength. *Materials*, 16(4). <https://doi.org/10.3390/ma16041530>
- 9) Brueckner, C., Schneider, H., & Haak, R. (2017). Shear Bond Strength and Tooth-Composite Interaction With Self-Adhering Flowable Composites. *Operative Dentistry*, 42(1), 90–100. <https://doi.org/10.2341/15-365-L>
- 10) Burke, F. J. T., Lucarotti, P. S. K., & Holder, R. (2005). Outcome of direct restorations placed within the general dental services in England and Wales (Part 4): Influence of time and place. *Journal of Dentistry*, 33(10), 837–847. <https://doi.org/10.1016/J.JDENT.2005.03.010>
- 11) Cadenaro, M., Josic, U., Maravić, T., Mazzitelli, C., Marchesi, G., Mancuso, E., Breschi, L., & Mazzoni, A. (2023). Progress in Dental Adhesive Materials. *Journal of Dental Research*. <https://doi.org/10.1177/00220345221145673>
- 12) Cadenaro, Milena, Maravic, T., Comba, A., Mazzoni, A., Fanfoni, L., Hilton, T., Ferracane, J., & Breschi, L. (2019). The role of polymerization in adhesive dentistry. *Dental Materials*, 35(1), e1–e22. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2018.11.012>
- 13) Carrilho, E., Cardoso, M., Ferreira, M. M., Marto, C. M., Paula, A., & Coelho, A. S. (2019). 10-MDP based dental adhesives: Adhesive interface characterization and adhesive stability-A systematic review. *Materials*, 12(5), 1–18. <https://doi.org/10.3390/ma12050790>
- 14) Charton, C., Falk, V., Marchal, P., Pla, F., & Colon, P. (2007). Influence of Tg, viscosity and chemical structure of monomers on shrinkage stress in light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Dental Materials*, 23(11), 1447–1459. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2007.05.017>
- 15) Chen, H., Feng, S., Jin, Y., Hou, Y., & Zhu, S. (2022). Comparison of bond strength of universal adhesives using different etching modes: A systematic review and meta-analysis. *Dental Materials Journal*, 41(1), 1–10. <https://doi.org/10.4012/dmj.2021-111>
- 16) Chen, H., Sun, G., Wang, H., Yu, S., Tian, Z., & Zhu, S. (2023). Effect of collagen cross-linkers on dentin bond strength: A systematic review and network meta-analysis. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 10(January), 1–19. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2022.1100894>
- 17) David, C., Cardoso de Cardoso, G., Isolan, C. P., Piva, E., Moraes, R. R., & Cuevas-

- Suarez, C. E. (2021). Bond strength of self-adhesive flowable composite resins to dental tissues: A systematic review and meta-analysis of in vitro studies. *Journal of Prosthetic Dentistry*. <https://doi.org/10.1016/J.PROSDENT.2021.02.020>
- 18) De Munck, J., Vargas, M., Van Landuyt, K., Hikita, K., Lambrechts, P., & Van Meerbeek, B. (2004). Bonding of an auto-adhesive luting material to enamel and dentin. *Dental Materials*, 20(10), 963–971. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2004.03.002>
- 19) de Oliveira Ferraz, L. C., Ubaldini, A. L. M., de Oliveira, B. M. B., Neto, A. M., Sato, F., Baesso, M. L., & Pascotto, R. C. (2016). Analytical method to estimate resin cement diffusion into dentin. *Journal of Biomedical Optics*, 21(5), 055003. <https://doi.org/10.1117/1.jbo.21.5.055003>
- 20) Deger, C., Özduman, Z. C., Oglakci, B., & Eliguzeloglu Dalkilic, E. (2023). The Effect of Different Intermediary Layer Materials Under Resin Composite Restorations on Volumetric Cuspal Deflection, Gap Formation, and Fracture Strength. *Operative Dentistry*, 108–116. <https://doi.org/10.2341/21-211-L>
- 21) Delgado, A., Belmar Da Costa, M., Polido, M. C., Mano Azul, A., & Sauro, S. (2022). Collagen-depletion strategies in dentin as alternatives to the hybrid layer concept and their effect on bond strength: a systematic review. *Scientific Reports*, 12(1), 13028. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-17371-0>
- 22) Delgado, A. H. (2021). *Characterization of dental bonding systems and commercial versus novel self-adhesive restoratives*.
- 23) Delgado, A. H. S., Owji, N., Ashley, P., & Young, A. M. (2021a). Varying 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate (10-MDP) level improves polymerisation kinetics and flexural strength in self-adhesive, remineralising composites. *Dental Materials*, 37(9), 1366–1376. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2021.06.006>
- 24) Delgado, A. H. S., & Young, A. M. (2021b). Modelling ATR-FTIR spectra of dental bonding systems to investigate composition and polymerisation kinetics. *Materials*, 14(4), 1–18. <https://doi.org/10.3390/ma14040760>
- 25) Demarco, Flávio F., Corrêa, M. B., Cenci, M. S., Moraes, R. R., & Opdam, N. J. M. (2012). Longevity of posterior composite restorations: Not only a matter of materials. *Dental Materials*, 28(1), 87–101. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2011.09.003>
- 26) Demarco, Flávio Fernando, Cenci, M. S., Montagner, A. F., de Lima, V. P., Correa,

- M. B., Moraes, R. R., & Opdam, N. J. M. (2023). Longevity of composite restorations is definitely not only about materials. *Dental Materials*, 39(1), 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2022.11.009>
- 27) Egilmez, F., Ergun, G., Cekic-Nagas, I., Vallittu, P. K., & Lassila, L. V. J. (2017). Light transmission of novel CAD/CAM materials and their influence on the degree of conversion of a dualcuring resin cement. *Journal of Adhesive Dentistry*, 19(1). <https://doi.org/10.3290/J.JAD.A37722>
- 28) Fehrenbach, J., Isolan, C. P., & Münchow, E. A. (2021). Is the presence of 10-MDP associated to higher bonding performance for self-etching adhesive systems? A meta-analysis of in vitro studies. *Dental Materials*, 37(10), 1463–1485. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2021.08.014>
- 29) Feitosa, V. P., Sauro, S., Ogliari, F. A., Ogliari, A. O., Yoshihara, K., Zanchi, C. H., Correr-Sobrinho, L., Sinhoret, M. A., Correr, A. B., Watson, T. F., & Van Meerbeek, B. (2014). Impact of hydrophilicity and length of spacer chains on the bonding of functional monomers. *Dental Materials*, 30(12), e317–e323. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2014.06.006>
- 30) Ferreira, M. N., Neves, M., Santos, D., Fernandes, I., Marto, C. M., Laranjo, M., Silva, D., Serro, A. P., Carrilho, E., Botelho, M. F., Azul, A. M., & Delgado, A. H. (2023). Effect of varying functional monomers in experimental self-adhesive composites: polymerization kinetics, cell metabolism influence and sealing ability. *Biomedical Materials*, 18(6), 065014. <https://doi.org/10.1088/1748-605X/ACFC8D>
- 31) Frankenberger, R., Lopes, M., Perdigão, J., Ambrose, W. W., & Rosa, B. T. (2002). The use of flowable composites as filled adhesives. *Dental Materials*, 18(3), 227–238. [https://doi.org/10.1016/S0109-5641\(01\)00040-9](https://doi.org/10.1016/S0109-5641(01)00040-9)
- 32) Fu, J., Kakuda, S., Pan, F., Hoshika, S., Ting, S., Fukuoka, A., Bao, Y., Ikeda, T., Nakaoki, Y., Selimovic, D., Sano, H., & Sidhu, S. K. (2013). Bonding performance of a newly developed step-less all-in-one system on dentin. *Dental Materials Journal*, 32(2), 203–211. <https://doi.org/10.4012/dmj.2012-204>
- 33) Fugolin, A. P. P., & Pfeifer, C. S. (2017). New Resins for Dental Composites. *Journal of Dental Research*, 96(10), 1085–1091. <https://doi.org/10.1177/0022034517720658>
- 34) Fujita (Nakajima), K., Nikaido, T., Francis Burrow, M., Iwasaki, T., Tanimoto, Y., Hirayama, S., & Nishiyama, N. (2018). Effect of the demineralisation efficacy of MDP utilized on the bonding performance of MDP-based all-in-one adhesives.

- Journal of Dentistry*, 77(April), 59–65. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2018.07.009>
- 35) Hamdy, T. M. (2018). Modifications of Dental Adhesive Systems. *Journal of Dental Health, Oral Disorders & Therapy*, 9(1), 1–5. <https://doi.org/10.15406/jdhodt.2018.09.00319>
- 36) Hardan, L., Bourgi, R., Cuevas-Suárez, C. E., Devoto, W., Zarow, M., Monteiro, P., Jakubowicz, N., Zoghbi, A. El, Skaba, D., Mancino, D., Kharouf, N., Haïkel, Y., & Lukomska-Szymanska, M. (2023). Effect of Different Application Modalities on the Bonding Performance of Adhesive Systems to Dentin: A Systematic Review and Meta-Analysis. *Cells*, 12(1), 1–22. <https://doi.org/10.3390/cells12010190>
- 37) Hardan, L., Daood, U., Bourgi, R., Cuevas-Suárez, C. E., Devoto, W., Zarow, M., Jakubowicz, N., Zamarripa-Calderón, J. E., Radwanski, M., Orsini, G., & Lukomska-Szymanska, M. (2022). Effect of Collagen Crosslinkers on Dentin Bond Strength of Adhesive Systems: A Systematic Review and Meta-Analysis. *Cells*, 11(15), 1–34. <https://doi.org/10.3390/cells11152417>
- 38) Heintze, S. D., Loguercio, A. D., Hanzen, T. A., Reis, A., & Rousson, V. (2022). Clinical efficacy of resin-based direct posterior restorations and glass-ionomer restorations – An updated meta-analysis of clinical outcome parameters. *Dental Materials*, 38(5), e109–e135. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2021.10.018>
- 39) Iaculli, F., Salucci, A., Di Giorgio, G., Luzzi, V., Ierardo, G., Polimeni, A., & Bossù, M. (2021). Bond strength of self-adhesive flowable composites and glass ionomer cements to primary teeth: A systematic review and meta-analysis of in vitro studies. *Materials*, 14(21). <https://doi.org/10.3390/ma14216694>
- 40) Inglês, M., Vasconcelos e Cruz, J., Mano Azul, A., Polido, M., & Delgado, A. H. S. (2022). Comparative Assessment of Different Pre-Treatment Bonding Strategies to Improve the Adhesion of Self-Adhesive Composites to Dentin. *Polymers*, 14(19), 3945. <https://doi.org/10.3390/polym14193945>
- 41) Junior, M. M., Rocha, E. P., Anchieta, R. B., Archangelo, C. M., & Luersen, M. A. (2012). Etch and rinse versus self-etching adhesives systems: Tridimensional micromechanical analysis of dentin/adhesive interface. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 35, 114–119. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2011.11.012>
- 42) Kugel, G., & Ferrari, M. (2000). The science of bonding: From first to sixth generation. *Journal of the American Dental Association*, 131(6 SUPPL.), 20S-25S. <https://doi.org/10.14219/jada.archive.2000.0398>

- 43) Laske, M., Opdam, N. J. M., Bronkhorst, E. M., Braspenning, J. C. C., & Huysmans, M. C. D. N. J. M. (2016). Longevity of direct restorations in Dutch dental practices. Descriptive study out of a practice based research network. *Journal of Dentistry*, 46, 12–17. <https://doi.org/10.1016/J.JDENT.2016.01.002>
- 44) Latta, M. A., & Radniecki, S. M. (2020). Bond Strength of Self-Adhesive Restorative Materials Affected by Smear Layer Thickness but not Dentin Desiccation. *J Adhes Dent*, 22(1), 79–84. <https://doi.org/10.3290/j.jad.a43932>
- 45) Lindberg, A., van Dijken, J. W. V., & Lindberg, M. (2007). Nine-year evaluation of a polyacid-modified resin composite/resin composite open sandwich technique in Class II cavities. *Journal of Dentistry*, 35(2), 124–129. <https://doi.org/10.1016/J.JDENT.2006.06.003>
- 46) Loyola-Rodriguez, J. P., Zavala-Alonso, V., Reyes-Vela, E., Patiño-Marin, N., Ruiz, F., & Anusavice, K. J. (2010). Atomic force microscopy observation of the enamel roughness and depth profile after phosphoric acid etching. *Journal of Electron Microscopy*, 59(2), 119–125. <https://doi.org/10.1093/jmicro/dfp042>
- 47) Ma, K. S. K., Wang, L. T., & Blatz, M. B. (2023). Efficacy of adhesive strategies for restorative dentistry: A systematic review and network meta-analysis of double-blind randomized controlled trials over 12 months of follow-up. *Journal of Prosthodontic Research*, 67(1), 35–44. https://doi.org/10.2186/jpr.D_21_00279
- 48) Marshall, S. J., Bayne, S. C., Baier, R., Tomsia, A. P., & Marshall, G. W. (2010). A review of adhesion science. *Dental Materials*, 26(2), 11–16. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2009.11.157>
- 49) Meerbeek, Bart Van, Yoshihara, K., Kirsten, /, Landuyt, V., Yoshida, Y., & Peumans, M. (2020). From Buonocore's Pioneering Acid-Etch Technique to Self-Adhering Restoratives. A Status Perspective of Rapidly Advancing Dental Adhesive Technology. *J Adhes Dent*, 22(1), 7–34. <https://doi.org/10.3290/j.jad.a43994>
- 50) Migliau, G. (2017). Classification review of dental adhesive systems: from the IV generation to the universal type. *Annali Di Stomatologia*, 8(1), 1. <https://doi.org/10.11138/ads/2017.8.1.001>
- 51) Miletic, V. (2018). Dental Composite Materials for Direct Restorations. In V. Miletic (Ed.), *Springer Cham* (1st ed.). Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-60961-4>
- 52) Miletic, V. J., & Santini, A. (2008). Remaining unreacted methacrylate groups in

- resin-based composite with respect to sample preparation and storing conditions using micro-Raman spectroscopy. *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials*, 87(2), 468–474. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.31128>
- 53) Mine, A., De Munck, J., Van Ende, A., Poitevin, A., Matsumoto, M., Yoshida, Y., Kuboki, T., Van Landuyt, K. L., Yatani, H., & Van Meerbeek, B. (2017). Limited interaction of a self-adhesive flowable composite with dentin/enamel characterized by TEM. *Dental Materials*, 33(2), 209–217. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2016.11.010>
- 54) Monticelli, F., Osorio, R., Mazzitelli, C., Ferrari, M., & Toledano, M. (2008). Limited decalcification/diffusion of self-adhesive cements into dentin. *Journal of Dental Research*, 87(10), 974–979. <https://doi.org/10.1177/154405910808701012/FORMAT/EPUB>
- 55) Moraes, R. R., Cenci, M. S., Moura, J. R., Demarco, F. F., Loomans, B., & Opdam, N. (2022). Clinical performance of resin composite restorations. *Current Oral Health Reports*, 9(2), 22–31. <https://doi.org/10.1007/s40496-022-00308-x>
- 56) Münchow, E. A., Da Silva, A. F., Lima, G. D. S., Wulff, T., Barbosa, M., Ogliari, F. A., & Piva, E. (2015). Polypropylene glycol phosphate methacrylate as an alternative acid-functional monomer on self-etching adhesives. *Journal of Dentistry*, 43(1), 94–102. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2014.11.005>
- 57) Murdoch-Kinch, C. A., & McLean, M. E. (2003). Minimally invasive dentistry. *Journal of the American Dental Association*, 134(1), 87–95. <https://doi.org/10.14219/jada.archive.2003.0021>
- 58) Nakayama, Y., Okazaki, M., & Shintani, H. (2015). *on Adhesive Performance of Functional Monomers*. 454–458.
- 59) Newman, S. (1968). Kinetics of wetting of surfaces by polymers; capillary flow. *Journal of Colloid And Interface Science*, 26(2), 209–213. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(68\)90313-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(68)90313-5)
- 60) Opdam, N. J. M., Van De Sande, F. H., Bronkhorst, E., Cenci, M. S., Bottenberg, P., Pallesen, U., Gaengler, P., Lindberg, A., Huysmans, M. C. D. N. J. M., & Van Dijken, J. W. (2014). Longevity of Posterior Composite Restorations: A Systematic Review and Meta-analysis. *Journal of Dental Research*, 93(10), 943. <https://doi.org/10.1177/0022034514544217>
- 61) Özcan, M., Dündar, M., & Erhan Çömlekoğlu, M. (2012). Adhesion concepts in dentistry: Tooth and material aspects. *Journal of Adhesion Science and Technology*,

- 26(24), 2661–2681. <https://doi.org/10.1080/01694243.2012.691038>
- 62) Pashley, D. H., Tay, F. R., Breschi, L., Tjäderhane, L., Carvalho, R. M., Carrilho, M., & Tezvergil-Mutluay, A. (2011). State of the art etch-and-rinse adhesives. *Dental Materials*, 27(1), 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2010.10.016>
- 63) Perdigão, J. (2020). Current perspectives on dental adhesion: (1) Dentin adhesion – not there yet. *Japanese Dental Science Review*, 56(1), 190–207. <https://doi.org/10.1016/j.jdsr.2020.08.004>
- 64) Perdigão, J., Araujo, E., Ramos, R. Q., Gomes, G., & Pizzolotto, L. (2021). Adhesive dentistry: Current concepts and clinical considerations. *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry*, 33(1), 51–68. <https://doi.org/10.1111/jerd.12692>
- 65) Pimentel De Oliveira, R., De Paula, B. L., Ribeiro, M. E., Alves, E., Costi, H. T., & Silva, C. (2022). Evaluation of the Bond Strength of Self-Etching Adhesive Systems Containing HEMA and 10-MDP Monomers: Bond Strength of Adhesives Containing HEMA and 10-MDP. *International Journal of Dentistry*, 2022. <https://doi.org/10.1155/2022/5756649>
- 66) Poitevin, A., De Munck, J., Van Ende, A., Suyama, Y., Mine, A., Peumans, M., & Van Meerbeek, B. (2013). Bonding effectiveness of self-adhesive composites to dentin and enamel. *Dental Materials*, 29(2), 221–230. <https://doi.org/10.1016/J.DENTAL.2012.10.001>
- 67) Putzeys, E., Duca, R. C., Coppens, L., Vanoirbeek, J., Godderis, L., Van Meerbeek, B., & Van Landuyt, K. L. (2018). In-vitro transdental diffusion of monomers from adhesives. *Journal of Dentistry*, 75(March), 91–97. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2018.05.023>
- 68) Randolph, L. D., Palin, W. M., Leloup, G., & Leprince, J. G. (2016). Filler characteristics of modern dental resin composites and their influence on physico-mechanical properties. *Dental Materials*, 32(12), 1586–1599. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2016.09.034>
- 69) Raszewski, Z., Brząkański, D., Derpeński, Ł., Jałbrzykowski, M., & Przekop, R. E. (2022). Aspects and Principles of Material Connections in Restorative Dentistry—A Comprehensive Review. *Materials*, 15(20). <https://doi.org/10.3390/ma15207131>
- 70) Roberson, T. M., Heymann, H. O., Swift Jr., E. J., & Sturdevant, C. M. (2006). *Sturdevant's Art and Science of Operative Dentistry. 5th ed (fifth)*. Mosby Inc.
- 71) Saikaew, P., Sattabanasuk, V., Harnirattisai, C., Chowdhury, A. F. M. A., Carvalho, R., & Sano, H. (2022). Role of the smear layer in adhesive dentistry and the clinical

- applications to improve bonding performance. *Japanese Dental Science Review*, 58, 59–66. <https://doi.org/10.1016/j.jdsr.2021.12.001>
- 72) Sakano, W., Nakajima, M., Prasansuttiorn, T., Foxton, R. M., & Tagami, J. (2013). Polymerization behavior within adhesive layer of one- and two-step self-etch adhesives: A micro-Raman spectroscopic study. *Dental Materials Journal*, 32(6), 992–998. <https://doi.org/10.4012/dmj.2013-095>
- 73) Salz, U., Mücke, A., Zimmermann, J., Tay, F. R., & Pashley, D. H. (2006). pKa value and buffering capacity of acidic monomers commonly used in self-etching primers. *The Journal of Adhesive Dentistry*, 8(3), 143–150. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/16830660/>
- 74) Sengar, E. V., Mulay, S., Beri, L., Gupta, A., Almohareb, T., Binalrimal, S., Robaian, A., Bahammam, M. A., Bahammam, H. A., Bahammam, S. A., Zidane, B., Albar, N. H., Bhandi, S., Shrivastava, D., Srivastava, K. C., & Patil, S. (2022). Comparative Evaluation of Microleakage of Flowable Composite Resin Using Etch and Rinse, Self-Etch Adhesive Systems, and Self-Adhesive Flowable Composite Resin in Class V Cavities: Confocal Laser Microscopic Study. *Materials*, 15(14), 1–11. <https://doi.org/10.3390/ma15144963>
- 75) Shaik, J. A., & Reddy, R. K. (2017). Review Article Prevention and Treatment of White Spot Lesions in Orthodontic Patients. *Contemporary Clinical Dentistry*, 8(September), 11–19. <https://doi.org/10.4103/ccd.ccd>
- 76) Sibai, N., El Mourad, A., Al Suhaibani, N., Al Ahmadi, R., & Al Dosary, S. (2022). Shear Bond Strength of Self-Adhesive Flowable Resin Composite. *International Journal of Dentistry*, 2022. <https://doi.org/10.1155/2022/6280624>
- 77) Spencer, P., & Wang, Y. (2002). Adhesive phase separation at the dentin interface under wet bonding conditions. *Journal of Biomedical Materials Research*, 62(3), 447–456. <https://doi.org/10.1002/jbm.10364>
- 78) Spencer, P., Ye, Q., Park, J., Topp, E. M., Misra, A., Marangos, O., Wang, Y., Bohaty, B. S., Singh, V., Sene, F., Eslick, J., Camarda, K., & Katz, J. L. (2010). Adhesive/dentin interface: The weak link in the composite restoration. *Annals of Biomedical Engineering*, 38(6), 1989–2003. <https://doi.org/10.1007/s10439-010-9969-6>
- 79) Strazzi-Sahyon, H., Rocha, E., Assunção, W., & dos Santos, P. (2020). Influence of Light-Curing Intensity on Color Stability and Microhardness of Composite Resins. *The International Journal of Periodontics & Restorative Dentistry*, 40(1), 129–134.

<https://doi.org/10.11607/PRD.4437>

- 80) Tang, C., Ahmed, M. H., Yao, C., Mercelis, B., Yoshihara, K., Peumans, M., & Van Meerbeek, B. (2022). Experimental two-step universal adhesives bond durably in a challenging high C-factor cavity model. *Dental Materials*, 39(1), 70–85.
<https://doi.org/10.1016/j.dental.2022.11.021>
- 81) Tian, F., Zhou, L., Zhang, Z., Niu, L., Zhang, L., Chen, C., Zhou, J., Yang, H., Wang, X., Fu, B., Huang, C., Pashley, D. H., & Tay, F. R. (2016). Paucity of nanolayering in resin-dentin interfaces of MDP-based adhesives. *Journal of Dental Research*, 95(4), 380–387. <https://doi.org/10.1177/0022034515623741>
- 82) Tsujimoto, A., Barkmeier, W. W., Takamizawa, T., Wilwerding, T. M., Latta, M. A., & Miyazaki, M. (2017). Interfacial characteristics and bond durability of universal adhesive to various substrates. *Operative Dentistry*, 42(2), e59–e70.
<https://doi.org/10.2341/15-353-L>
- 83) Van Landuyt, K. L., Yoshida, Y., & Al., H. et al. (2008). Influence of the Chemical Structure of Functional Monomers. *Journal of Dental Research*, 87(8), 757–761.
- 84) Van Meerbeek, B., Peumans, M., Poitevin, A., Mine, A., Van Ende, A., Neves, A., & De Munck, J. (2010). Relationship between bond-strength tests and clinical outcomes. *Dental Materials*, 26(2), 100–121.
<https://doi.org/10.1016/j.dental.2009.11.148>
- 85) Van Meerbeek, B., Yoshihara, K., Yoshida, Y., Mine, A., De Munck, J., & Van Landuyt, K. L. (2011). State of the art of self-etch adhesives. *Dental Materials*, 27(1), 17–28. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2010.10.023>
- 86) Van Meerbeek, Bart, Landuyt1, V., De Munck1, J., & Hashimoto1, M. (2005). Technique-Sensitivity of Contemporary Adhesives. In *Dental Materials Journal* (Vol. 24, Issue 1).
- 87) Vichi, A., Margvelashvili, M., Goracci, C., Papacchini, F., & Ferrari, M. (2013). Bonding and sealing ability of a new self-adhering flowable composite resin in class I restorations. *Clinical Oral Investigations*, 17(6), 1497–1506.
<https://doi.org/10.1007/s00784-012-0846-6>
- 88) Vieira, B. R., Dantas, E. L. D. A., Cavalcanti, Y. W., Santiago, B. M., & Sousa, F. B. De. (2022). Comparison of Self-Etching Adhesives and Etch-and-Rinse Adhesives on the Failure Rate of Posterior Composite Resin Restorations: A Systematic Review and Meta-Analysis. *European Journal of Dentistry*, 16(2), 258–265. <https://doi.org/10.1055/s-0041-1736332>

- 89) Vilde, T., Stewart, C. A., & Finer, Y. (2022). Simulating the Intraoral Aging of Dental Bonding Agents: A Narrative Review. *Dentistry Journal*, 10(1).
<https://doi.org/10.3390/dj10010013>
- 90) Walters, N. J., Xia, W., Salih, V., Ashley, P. F., & Young, A. M. (2016). Poly(propylene glycol) and urethane dimethacrylates improve conversion of dental composites and reveal complexity of cytocompatibility testing. *Dental Materials*, 32(2), 264–277. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2015.11.017>
- 91) Wang, R., Shi, Y., Li, T., Pan, Y., Cui, Y., & Xia, W. (2017). Adhesive interfacial characteristics and the related bonding performance of four self-etching adhesives with different functional monomers applied to dentin. *Journal of Dentistry*, 62, 72–80. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2017.05.010>
- 92) Wang, Y., & Spencer, P. (2002). Quantifying adhesive penetration in adhesive/dentin interface using confocal Raman microspectroscopy. *Journal of Biomedical Materials Research*, 59(1), 46–55. <https://doi.org/10.1002/jbm.1215>
- 93) Yao, C., Ahmed, M. H., Zhang, F., Mercelis, B., van Landuyt, K. L., Huang, C., & van Meerbeek, B. (2020). Structural/chemical characterization and bond strength of a new self-adhesive bulk-fill restorative. *Journal of Adhesive Dentistry*, 22(1), 85–97. <https://doi.org/10.3290/j.jad.a44000>
- 94) Yılmaz Atalı, P., Doğu Kaya, B., Manav Özen, A., Tarçın, B., Şenol, A. A., Tüter Bayraktar, E., Korkut, B., Bilgin Göçmen, G., Tağtekin, D., & Türkmen, C. (2022). Assessment of Micro-Hardness, Degree of Conversion, and Flexural Strength for Single-Shade Universal Resin Composites. *Polymers*, 14(22).
<https://doi.org/10.3390/polym14224987>
- 95) Yoshihara, K., Hayakawa, S., Nagaoka, N., Okihara, T., Yoshida, Y., & Van Meerbeek, B. (2018). Etching Efficacy of Self-Etching Functional Monomers. *Journal of Dental Research*, 97(9), 1010–1016.
<https://doi.org/10.1177/0022034518763606>
- 96) Yoshihara, K., Nagaoka, N., Nakamura, A., Hara, T., Yoshida, Y., & Van Meerbeek, B. (2021). Nano-Layering Adds Strength to the Adhesive Interface. *Journal of Dental Research*, 100(5), 515–521.
<https://doi.org/10.1177/0022034520979133>
- 97) Yoshihara, Kumiko, Nagaoka, N., Hayakawa, S., Okihara, T., Yoshida, Y., & Van Meerbeek, B. (2018). Chemical interaction of glycerophosphate dimethacrylate (GPDM) with hydroxyapatite and dentin. *Dental Materials*, 34(7), 1072–1081.

<https://doi.org/10.1016/j.dental.2018.04.003>

- 98) Yoshihara, Kumiko, Yoshida, Y., Hayakawa, S., Nagaoka, N., Irie, M., Ogawa, T., Van Landuyt, K. L., Osaka, A., Suzuki, K., Minagi, S., & Van Meerbeek, B. (2011). Nanolayering of phosphoric acid ester monomer on enamel and dentin. *Acta Biomaterialia*, 7(8), 3187–3195. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.04.026>
- 99) Yoshioka, M., Yoshida, Y., Inoue, S., Lambrechts, P., Vanherle, G., Nomura, Y., Okazaki, M., Shintani, H., & Van Meerbeek, B. (2002). Adhesion/decalcification mechanisms of acid interactions with human hard tissues. *Journal of Biomedical Materials Research*, 59(1), 56–62. <https://doi.org/10.1002/jbm.1216>
- 100) Zhou, W., Liu, S., Zhou, X., Hannig, M., Rupf, S., Feng, J., Peng, X., & Cheng, L. (2019). *Molecular Sciences Modifying Adhesive Materials to Improve the Longevity of Resinous Restorations*. <https://doi.org/10.3390/ijms20030723>

Anexo I



Comissão de Ética EGAS MONIZ

Proc. Interno nº 1164

PLATAFORMA

Ex.ma Senhora
Rita Andrade

Monte de Caparica, 26 de janeiro de 2023.

Ex.ma Senhora,

Em resposta ao Pedido de Parecer que submeteu à apreciação da Comissão de Ética da Egas Moniz, com o tema denominado: **"Determinação do impacto da variação da viscosidade em resinas compostas auto-adesivas experimentais: análise da interface adesiva"**, foi aprovado.

A Presidente da Comissão de Ética da Egas Moniz

Professora Doutora Maria Fernanda de Mesquita

Anexo II



DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA
DOS MATERIAIS
DEPARTMENT OF
MATERIALS SCIENCE

**AUTORIZAÇÃO PARA REALIZAÇÃO DO TRABALHOP DE PROJETO FINAL DO MESTRADO
INTEGRADO EM MEDICINA DENTÁRIA NO DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA DOS MATERIAIS DA
FCT NOVA**

Declara-se que a aluna Rita Marques Tomáz de Almeida Andrade, encontra-se autorizada a usar as instalações do Departamento de Ciência dos Materiais e CENIMAT, da Nova School of Science and Technology | FCT NOVA, para a realização da investigação intitulada: "Determinação do impacto da variação da viscosidade em resinas compostas auto-adesivas experimentais: análise da interface adesiva", nomeadamente para a realização de ensaios de RAMAN.

João Paulo Miranda Ribeiro Borges

Presidente do Departamento de Ciência dos Materiais

Ed. II, Campus de Caparica
2829-516 Caparica | Portugal
T. +351 212 948 564
dcm.secretariado@fct.unl.pt
www.fct.unl.pt