

INSTITUTO UNIVERSITÁRIO EGAS MONIZ

MESTRADO INTEGRADO EM MEDICINA DENTÁRIA

DETERMINAÇÃO DO IMPACTO DA VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE EM RESINAS COMPOSTAS AUTO-ADESIVAS EXPERIMENTAIS: ADESÃO E PROPRIEDADES REOLÓGICAS

Trabalho submetido por
Carolina de Andrade Lima Chaves
para a obtenção do grau de Mestre em Medicina Dentária

setembro de 2023

INSTITUTO UNIVERSITÁRIO EGAS MONIZ

MESTRADO INTEGRADO EM MEDICINA DENTÁRIA

DETERMINAÇÃO DO IMPACTO DA VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE EM RESINAS COMPOSTAS AUTO-ADESIVAS EXPERIMENTAIS: ADESÃO E PROPRIEDADES REOLÓGICAS

Trabalho submetido por
Carolina de Andrade Lima Chaves
para a obtenção do grau de **Mestre** em Medicina Dentária

Trabalho orientado por
Prof. Doutor António Sales Delgado

e coorientado por
Prof. Doutora Diana Silva

setembro de 2023

DEDICATÓRIA

A Deus e à minha família, sem vocês eu não conseguiria!

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, o **Prof. Doutor António Sales Delgados** por ter me aceito como orientada, pela paciência e, principalmente, pelos ensinamentos. Eternamente grata!

A minha coorientadora, a *Prof. Doutora Diana Silva*, pela orientação, disponibilidade durante este percurso, pela amizade e paciência. És maravilhosa!! Eternamente grata!

Ao **Professor Doutor Mário Polido**, pela disponibilidade do laboratório e todos os materiais necessários, obrigada.

A **Egas Moniz School of Health & Science** e a todos os professores que fizeram parte da minha formação. Grata por tudo!

Um especial agradecimento a minha amiga e companheira de curso Andresa Fonseca, que foi o meu porto seguro, uma excelente dupla e me deu todo apoio que eu precisei nesta caminhada, muito obrigada!

E aos meus amigos, por terem estado todo tempo ao meu lado!

“Os analfabetos do século XXI não são aqueles que não sabem ler ou escrever. Mas aqueles incapazes de aprender, desaprender e aprender de novo”

Mauricio Benvenuti

RESUMO

Objetivos: Avaliar e comparar a resistência adesiva à dentina e a viscosidade, de diferentes resinas compostas auto-adesivas (RCA) *flowable* experimentais formuladas com diferentes monómeros funcionais e proporções de pó para líquido.

Materiais e métodos: Foram produzidos 9 RCA, à base de dimetilacrilato de uretano (UDMA) e dimetacrilato de propileno glicol (PPGDMA), variando o monómero funcional (i.e., metacrilato de hidroxietilo, HEMA; glicerolfosfato dimetacrilato, GPDM; 10-metacrilóiloxidecil dihidrogeno fosfato, 10-MDP) e a fase inorgânica híbrida, com vidros de bário e nanopartículas de sílica. Diferentes formulações foram alcançadas variando a proporção de pó e líquido, obtendo-se os rácios de 2.5, 2.2 e 1.9. A viscosidade das soluções não polimerizadas foi estudada através de um ensaio de escoamento ($n=3$), à temperatura ambiente com variação da taxa de cisalhamento de 0 a 100 s^{-1} . As RCA foram analisadas em termos de capacidade de adesão à dentina. Inicialmente, 54 dentes humanos hígidos foram cortados e lixados de forma a expor a dentina. Foi realizada uma cavidade de cerca de 2 mm de altura, onde cada RCA foi colocada e polimerizada. De seguida, os dentes foram armazenados durante 24 h a $37 \text{ }^\circ\text{C}$. A resistência ao deslocamento adesivo foi estudada por perfilometria após um ensaio de desgaste por teste de raspagem (0.25 N, 1 N e 5 N, 10N, 15N e 30N, 4 mm amplitude, a 0.0875 mm/min) ($n=3$). Métodos de estatística descritiva e inferencial de modo a testar as hipóteses nulas formuladas, com recurso ao software SPSS v. 26.0 com nível de significância de 5% foram realizados.

Resultados: O ensaio de viscosidade mostrou que todas as RCA experimentais, em todos os rácios testados, apresentaram comportamento não-newtoniano, ou seja, a medida que a força de cisalhamento aumentava, diminuía a viscosidade. Enquanto ao teste de arranhão, as resinas formuladas com os monómeros GPDM e HEMA, nos rácios de 2.5, descolaram-seda dentina com as forças de 30 N.

Conclusão: O ensaio de viscosidade mostrou as resinas compostas auto-adesivas experimentais variavam em viscosidade devido não só ao rácio, mas também ao monómero funcional. A variação do monómero funcional nas resinas experimentais auto-adesivas, afeta significativamente a resistência a força de adesão destes materiais.

Palavras-chave: monómero funcional, auto-adesiva, resina composta, força de descolamento adesivo.

ABSTRACT

Objectives: To evaluate and compare the dentin bond strength and viscosity of different experimental flowable self-adhesive composite resins (SCR) formulated with different functional monomers and powder to liquid ratios.

Materials and methods: Nine RCA were produced, based on urethane dimethylacrylate (UDMA) and dimetacrilato de propileno glicol (PPGDMA), varying the functional monomer (i.e., hydroxyethyl methacrylate, HEMA; glycerol dimethacrylate, GPDM; 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate, 10-MDP) and the hybrid inorganic phase, with barium glasses and silica nanoparticles. Different formulations were achieved by varying the proportion of powder and liquid, obtaining the ratios of 2.5, 2.2 and 1.9. Canforoquinone (CQ) was added to all RCA, as a photoinitiator. The viscosity of the unpolymerized solutions was studied through a flow test ($n=3$), at room temperature with variation of the shear rate from 0 to 100 s^{-1} . The RCA were analyzed in terms of their ability to adhere to the dentin. Initially, 54 healthy human teeth were cut and sanded in order to expose the dentin. A cavity of about 2 mm in height was made in each dentin, where each RCA was placed and polymerized. The teeth were then stored with the RCA for 24 h at $37 \text{ }^{\circ}\text{C}$. The surface roughness of the polymerized samples was studied by profilometry before and after a scratch test (0.25 N, 1 N, 5 N, 15 N e 30 N, 4 mm scratch width, at 0.0875 mm/min) ($n=3$). Descriptive and inferential statistical methods in order to test the null hypotheses formulated, using SPSS v. 26.0 software at 5% significance level were performed.

Results: The admission test showed that all experimental self-adhesive composite resins, in all tested ratios, presented non-Newtonian behavior, that is, as the shear force increased, admission decreased. As for the scratch test, the resins formulated with GPDM and HEMA monomers in ratios of 2.5, detached from silk dentin with forces of 30 N.

Conclusion: The viscosity test showed that the experimental self-adhesive composite resins varied in viscosity due not only to the ratio, but also to the functional monomer. The functional monomer variation in self-adhesive experimental resins significantly affects the resistance and bond strength of these materials.

Keywords: functional monomer, self-adhesive, composite resin, adhesive displacement force.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	7
ÍNDICE DE TABELAS	9
ÍNDICE DE EQUAÇÃO.....	11
LISTA DE SIGLAS.....	13
I. INTRODUÇÃO.....	15
1. Conceitos de adesão.....	16
1.1 Adesão dentinária	16
1.2 Sistemas adesivos	17
2. Materiais restauradores diretos.....	19
2.1 Resinas compostas.....	19
2.2 Classificação das resinas compostas de acordo com a viscosidade.....	21
3. Uma classe menosprezada: as resinas compostas auto-adesivas.....	22
3.1 Adesão a dentina de resina composta flowable auto-adesiva.....	23
3.2 Propriedades reológicas.....	25
4. Enquadramento.....	27
II. OBJETIVOS DO ESTUDO.....	29
III. HIPÓTESES DO ESTUDO	31
IV. MATERIAIS E MÉTODOS	33
1. Materiais comercializados	33
2. Preparação das amostras.....	34
2.1 Formulação das resinas compostas auto-adesivas experimentais.....	34
2.2 Ensaio de viscosidade.....	36
2.3 Preparação das amostras para o ensaio piloto do teste de arranhão (scratch test).....	37
2.4 Teste de arranhão (scratch test)	40
2.5 Análise da topografia e desgaste da superfície das resinas compostas.....	40
2.6 Análise estatística	41

V. RESULTADOS	43
1. Resultados do ensaio de viscosidade (propriedades reológicas)	43
2. Resultados do teste de arranhão (Scratch test)	46
VI. DISCUSSÃO.....	51
VII. CONCLUSÃO.....	57
VIII. RELEVÂNCIA CLÍNICA	59
IX. PERSPETIVAS FUTURAS	61
X. BIBLIOGRAFIA	63
ANEXOS	71

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Componentes das resinas compostas utilizadas na medicina dentária, adaptada de Moszner & Hirt (2012).	16
Figura 2. Componentes das resinas compostas utilizadas na medicina dentária, adaptada de Moszner & Hirt (2012).	20
Figura 3. Classificação das resinas compostas, adaptados de Moszner & Hirt (2012). 20	
Figura 4. Representação esquemática de diferentes comportamentos reológicos, adaptado de Yahia et al. (2016).	27
Figura 5. Misturador (DAC 515-200 SE, Flackteck SpeedMizer, Louisville, CO, USA).	36
Figura 6. Reómetro MCR 92, RhemCompass software (Anton Paar, Virginia, EUA), com a geometria CP50 montada.	37
Figura 7 (A, B, C, D e E). Confecção dos discos de dentina para o ensaio de arranhão.	39
Figura 8. Tribómetro utilizado para o teste de raspagem (Tribometer TTR3, Anton Paar).	40
Figura 9. Perfilómetro tridimension (Optical Profilometer Profilm 3D, Filmetrics, KLA, Corporation, California, USA).	41
Figura 10. Curvas de viscosidade para as resinas compostas não polimerizadas em relação à taxa de cisalhamento (0 a 100 s ⁻¹).	45
Figura 11. Resina composta auto-adesiva formulada com o monómero MDP, com o rácio de 2.5, e com as forças de 0.25N (A) e 5N (B), respectivamente.	46
Figura 12. Resina composta auto-adesiva formulada com o monómero GPD, com os rácios de 1.9, 2.2 e 2.5, respectivamente com as forças de 15N (A) e 30 N (B).	47
Figura 13. Resina composta auto-adesiva formulada com o monómero MDP, com rácio de 1.9, 2.2 e 2.5, respectivamente com as forças de 15N (A) e 30N (B).	47
Figura 14. Resina composta auto-adesiva formulada com o rácio de 1.9, 2.2 e 2.5, respectivamente com as forças de 15N (A) e 30N (B).	48

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Estratégia de adesão em medicina dentária, adaptado de Perdigão, em 2021.	18
Tabela 2. Materiais utilizados para confecção das resinas compostas experimentais... 33	
Tabela 3. Grupos e composições das resinas compostas formuladas e testadas.	34
Tabela 4. Valores de viscosidade das resinas compostas experimentais não fotopolimerizadas com a taxa de cisalhamento de 1 s^{-1} . As barras de erro são \pm o desvio padrão (n=3).....	43
Tabela 5. Valores do teste de Bonferroni com média significativa ao nível de $p < 0,05$	44
Tabela 6. Valores do teste de Bonferroni com média significativa ao nível da Tabela Y.	44
Tabela 7. Perfil da altura dos riscos de desgaste para todas as formulações estudadas, nas forças aplicadas 15N e 30N.....	48

ÍNDICE DE EQUAÇÃO

Equação 1. Viscosidade (η) é a resistência de um fluido ao ato de para fluir, e é dada pela reação entre a tensão de cisalhamento(τ) e a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$). 26

LISTA DE SIGLAS

10-MDP ou MDP - 10-metacrilóiloxidecildihidrogênio fosfato

4-META- 4- metacrilóxi-etil-trimelitato-anidrido

AA - Adesivos autocondicionantes

BaG Glass – Vidro de Bário

Bis-GMA – Dimetacrilato de Bisfenol-A glicidil

CQ – Canforoquinona

GPDM ou GPD- Dimetacrilato de glicerofosfato

HEMA - 2-hidroxietil metacrilato

OMS - Organização Mundial da Saúde Bucal

PPGDMA – Dimetacrilato de propilenoglicol

SAC – Resinas compostas auto-adesivas

TEGDMA – Dimetacrilato de trietilenoglicol

UDMA - Dimetacrilato de uretano

wt% - Percentagem em peso

I. INTRODUÇÃO

De acordo com o relatório da Organização Mundial da Saúde Oral (OMS) publicado em 2022, as doenças orais foram descritas como um importante problema de saúde pública na população mundial. Globalmente, estas doenças orais afetam quase 3,5 milhões de pessoas, sendo a doença mais prevalente de todas a cárie, tanto em dentes decíduos como em permanentes (World Health Organization, 2022). Tendo em conta os custos associados aos tratamentos e o seu impacto nos sistemas de saúde, a adoção de materiais de uso mais fácil e custo-eficientes, seriam uma grande vantagem para resolver este problema (Delgado, Jamal, et al., 2021).

O primeiro material restaurador de eleição em Medicina Dentária foi a amálgama, composta essencialmente de 50% de metais pesados como prata, cobre, estanho e 50% de mercúrio. Contudo, a partir da Convenção de Minamata, em 2013 (Khangura et al., 2018), declarou-se necessário reduzir a utilização deste material devido à controvérsia ao mercúrio, pelo seu impacto ambiental e na saúde do ser humano. Por isso, atualmente, as resinas compostas são a principal alternativa e o material de eleição para a substituição da amálgama.

Apesar do protocolo restaurador com estes materiais estar bem estabelecido na evidência disponível, este apresenta ainda algumas desvantagens. Tendo em conta que uma restauração a resina composta pressupõe a utilização de um sistema adesivo, a depender da estratégia escolhida, os clínicos geralmente devem realizar etapas como condicionamento ácido, lavagem, secagem e a própria aplicação do *primer*/adesivo, que pode vir em dois frascos separados (Van Landuyt et al., 2007). A utilização destes compostos pressupõe assim a sua manipulação por um operador qualificado, um ambiente controlado para minimizar a probabilidade de contaminação (ou seja, com relação a sangue e saliva) e a eventual colaboração do paciente por tempo prolongado (Fleming, 2014; Maas et al., 2017). Vale salientar que, ao aumentar o número de etapas a serem cumpridas, aumenta-se a probabilidade de introduzir erros em cada uma dessas fases, prejudicando o procedimento de adesão do material a estrutura dentária (Ozel Bektas et al., 2013).

Assim, a tendência atual é de criar e investigar técnicas restauradores com menos etapas clínicas e menos sensível as etapas operatórias. Alguns desses materiais já são comercializados, sendo sistemas adesivos que se baseiam numa estratégia de autocondicionamento (*self-etch*), sistemas adesivos universais, que podem ser usados em

uma abordagem multimodo (com escolha arbitrária de estratégia adesiva) e até mesmo novas resinas compostas que possuem autocondicionamento, com propriedades aderentes e que não é necessário o uso do adesivo dentinário (Latta et al., 2020; Moszner & Hirt, 2012).

1. Conceitos de adesão

1.1 Adesão dentinária

De acordo com Anusavice et al. (2013), adesão é uma atração molecular ou atômica entre duas superfícies em contato promovida pela força de interface de atração entre as moléculas ou átomos de duas espécies diferentes; A adesão pode ocorrer como adesão química, adesão mecânica (interligação estrutural) ou uma combinação de ambas (Anusavice et al., 2013). Em medicina dentária, a adesão ocorre entre o substrato dentinário (i.e., esmalte e dentina) e os materiais restauradores, através da aplicação dos materiais designados sistemas adesivos.

Factores como o grau de molhabilidade e espalhamento do adesivo na superfície a preencher são da máxima importância para atingir uma boa adesão. Se a molhabilidade ocorrer, formam-se forças adesivas e de dispersão capazes de garantir uma ligação forte. Num contexto prático, vários factores podem impedir que a ligação seja estável (Figura 1).

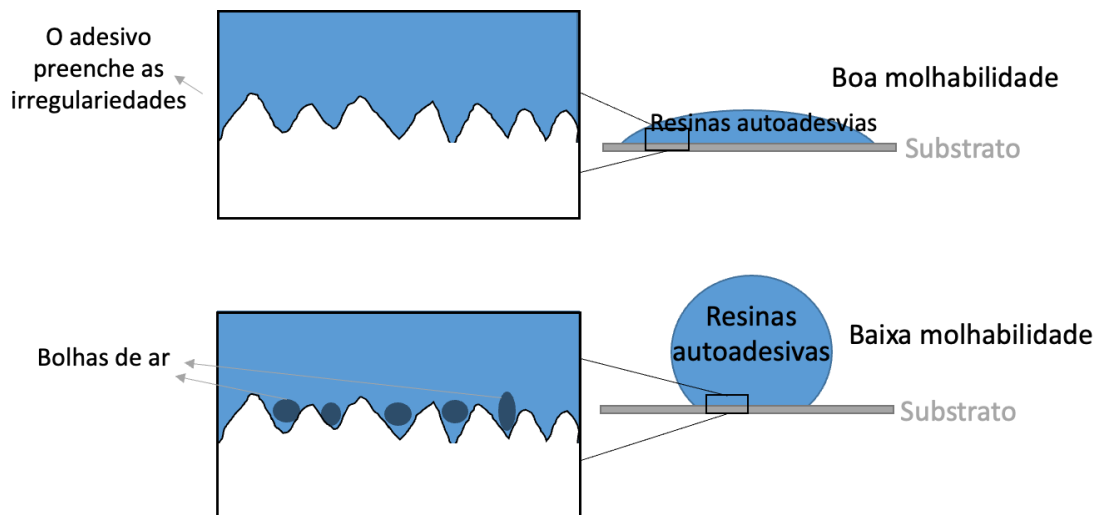


Figura 1. Componentes das resinas compostas utilizadas na medicina dentária, adaptada de Moszner & Hirt (2012).

Devido a hidrofobicidade das resinas compostas, a sua adesão à estrutura dentária sempre foi um desafio. Várias tentativas têm sido feitas para alterar a morfologia e a composição química da estrutura dentária com o objetivo de melhorar a resistência

adesiva dos materiais (Korkmaz et al., 2010). Para esse fim, são utilizados os sistemas adesivos, como meio para aderir as resinas compostas convencionais aos substratos. Estes sistemas adesivos, tem ainda como objetivo minimizar o *gap* marginal e aumentar a resistência à fratura e longevidade das restaurações (Türkmen et al., 2010).

Inicialmente, a retenção e estabilidade das resinas compostas era proporcionada pelos adesivos através da criação de uma ligação micromecânica ao esmalte e à dentina (Carrilho et al., 2019). Ao longo dos anos, estes sistemas têm sido alterados, melhorando a sua capacidade de adesão e a interação entre os monómeros funcionais de resina e os constituintes minerais como a hidroxiapatite, abrindo a hipótese de adesão química (Van Meerbeek et al., 2020).

1.2 Sistemas adesivos

O condicionamento com ácido ortofosfórico no esmalte foi investigado inicialmente por Michael Buonocore, em 1955. Desde então, a adesão ao esmalte tem-se mantido eficaz e simples (Buonocore, 1955). Este condicionamento sobre o esmalte forma microporosidades através da dissolução da hidroxiapatite e cria, conseqüentemente, microporosidades e macroporosidades, vales e depressões, onde se podem formar interdigitações da resina, sendo este o mecanismo que garante a retenção mecânica dos adesivos ao esmalte condicionado. Noutra nota, a adesão à dentina permanece um desafio. Com o objetivo de criar ligações duráveis a dentina, nos últimos 45 anos, os vários sistemas adesivos e suas estratégias de aplicação têm sofrido muitas transformações, nomeadamente na composição química e no número de componentes utilizados (Perdigão et al., 2021).

Sabe-se hoje, também, que este mecanismo é crucial para a adesão mecânica dos adesivos a este substrato. No entanto, empregando o auto-condicionamento, alguns adesivos demonstraram clinicamente ter uma boa e durável adesão à dentina sem a necessidade de condicioná-la com ácido ortofosfórico, em separado (Peumans et al., 2015; Van Meerbeek et al., 2011).

Os sistemas adesivos são classificados de acordo com a geração (relacionada com a ordem cronológica em que foram comercializados), ou pela forma como interagem com a *smear layer*. Sendo que, a *smear layer* são detritos de dentina cortada, hidroxiapatita e colágeno, que obstruem os túbulos dentinários (Farooq et al., 2023). Os adesivos que removem a *smear layer* e seus *smear plugs* anexados são conhecidos como adesivos *etch-and-rinse* (E&R) (Tabela 1). Estes dependem do condicionamento com

ácido fosfórico do esmalte e da dentina. Além de remover a *smear layer*, o ácido fosfórico também descalcifica 1 a 5 μm da dentina para remover a hidroxiapatite e deixar as fibrilhas de colagénio expostas após a lavagem com água (Perdigão et al., 2021).

Existem dois tipos de adesivos E&R, adesivos E&R de duas etapas e três etapas (Tabela 1). Enquanto os adesivos E&R de duas etapas incluem um ácido e uma solução hidrofílica que serve simultaneamente como *primer* e resina adesiva (*bond*), os adesivos E&R de três etapas, para além do ácido, têm um primer e uma resina de ligação hidrofóbica separadas (Perdigão et al., 2021).

Os adesivos que não usam uma etapa de condicionamento separado são conhecidos como adesivos autocondicionantes, ou *self-etch* (AA) (Tabela 1). O seu primer ácido sem lavar não remove a *smear layer*. Em vez disso, integra os resíduos da *smear layer* na interface adesiva enquanto descalcifica levemente a hidroxiapatite superficial na dentina e esmalte. Esta profundidade de descalcificação depende da acidez do primer, com a seguinte classificação: ultraleve ($\text{pH} \geq 2,5$), leve ($\text{pH} \approx 2$), moderadamente forte (pH entre 1 e 2) e forte ($\text{pH} < 1$) (Van Meerbeek et al., 2020). Existem dois tipos de adesivos AA, adesivos AA de uma etapa e de duas etapas. O último inclui uma resina adesiva hidrofóbica separada (Perdigão et al., 2021).

Tabela 1. Estratégia de adesão em medicina dentária, adaptado de Perdigão, em 2021.

<i>Etch-and-rinse</i> (E&R)	3 etapas Ácido fosfórico \Rightarrow <i>primer</i> \Rightarrow agente de união hidrofóbico
	2 etapas Ácido fosfórico \Rightarrow <i>primer</i> /agente de união hidrofóbico (um único frasco)
<i>Self-etch</i> – Adesivos autocondicionantes (AA)	2 etapas <i>Primer</i> ácido \Rightarrow agente de união hidrofóbico
	1 etapa <i>Primer</i> ácido/ agentes de união hidrofóbicos (tudo em um frasco)

2. Materiais restauradores diretos

2.1 Resinas compostas

Como anteriormente referido, as resinas compostas tornaram-se a primeira escolha para restaurações diretas em dentes anteriores e posteriores. São utilizadas, também, para diferentes aplicações em Medicina Dentária, incluindo restaurações diretas e indiretas, como *inlays* ou *onlays*, próteses fixas, bem como na formulação de cimentos, selantes de fossas e fissuras ou revestimentos de cavidades (Anusavice et al., 2013).

As resinas compostas são maioritariamente formadas por materiais poliméricos, contituidos por uma matriz orgânica de resina infiltrada por partículas inorgânicas de vidro, o que permite obter uma pasta de manipulação fácil, tipicamente fotopolimerizada (Moszner & Hirt, 2012). Apresentam boas propriedades mecânicas, tanto em contato com o esmalte quanto com a dentina (Magne, 2006), e excelentes propriedades óticas. Infelizmente, a falha clínica das restaurações com estes materiais, mesmo em curtos períodos de tempo, continua a ser comum (Milosevic, 2016). Tal facto acontece devido a alguns fatores como, por exemplo, a contração volumétrica de polimerização, criando tensões de polimerização na interface entre o dente e a restauração. Como consequência, podem ocorrer alguns eventos clínicos indesejáveis, e.g., sensibilidade pós-operatória, microinfiltração, descoloração marginal, deflexão das cúspides e formação de lacunas interfaciais nas margens (Kunz et al., 2022). As resinas compostas também revelam alta suscetibilidade à degradação na cavidade oral e fadiga clínica (Sunbul et al., 2016; Drummond, 2008), com a probabilidade de se desenvolverem novas lesões de cárie na interface dente-restauração (“cárie secundária”) ou mesmo fratura do material (Rasines Alcaraz et al., 2014). A incorreta manipulação das resinas incorre no aumento da probabilidade de ocorrer alguma destas falhas clínicas (Inglês et al., 2022).

No que toca à composição base da resina composta, ela engloba uma matriz orgânica e uma matriz inorgânica de partículas de cargas (Figura 2). A matriz orgânica de resina é normalmente composta por monómeros de base, ou de corpo, como o dimetacrilato de Bisfenol-A glicidil (Bis-GMA) ou dimetilacrilato de uretano (UDMA) (Suryawanshi & Behera, 2022) e diluentes como o dimetacrilato de trietilenoglicol (TEGDMA). A fase inorgânica é composta por partículas inorgânicas, geralmente vidros, que variam de tamanho e também de composição. Com a evolução da tecnologia dos materiais restauradores diretos, vieram também variações no tamanho destas partículas que foi gradualmente diminuindo. Inicialmente utilizaram-se

macroparticuladas (10 a 100 μm) (Anusavice et al., 2013), seguidas das microparticuladas (com um tamanho médio de 0,07 μm) (Lutz & Phillips, 1983) e, na sequência, as nanoparticuladas que podem atingir os 20 nm (Mitra et al., 2003). Toda esta evolução visa a obtenção de resinas compostas com ótimas propriedades mecânicas e polimento final.

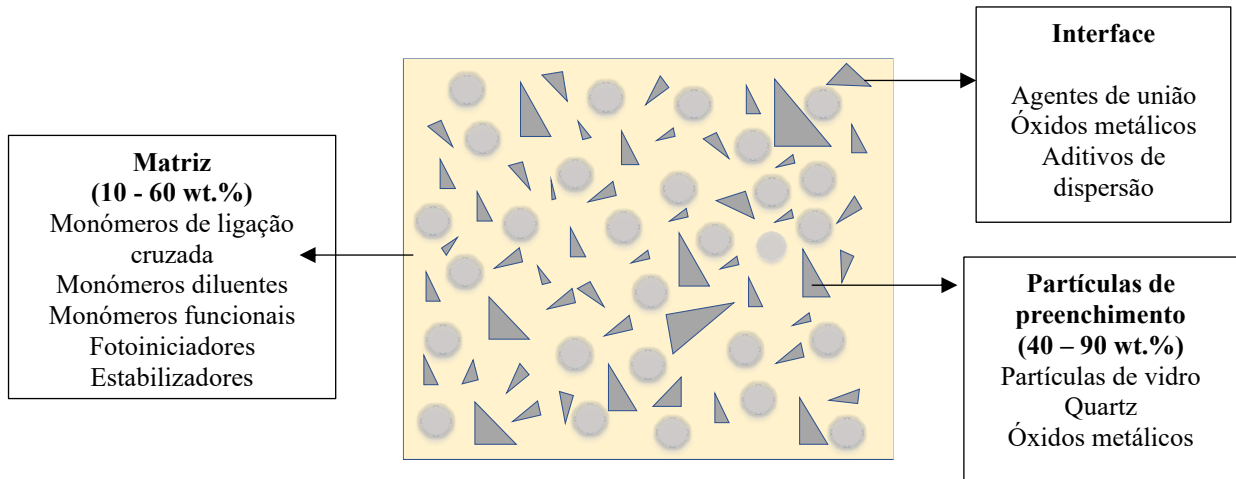


Figura 2. Componentes das resinas compostas utilizadas na medicina dentária, adaptada de Moszner & Hirt (2012).

As resinas compostas podem ser classificadas de acordo com a viscosidade, tipo de cargas de preenchimento e tipo de matriz inorgânica (Figura 3).

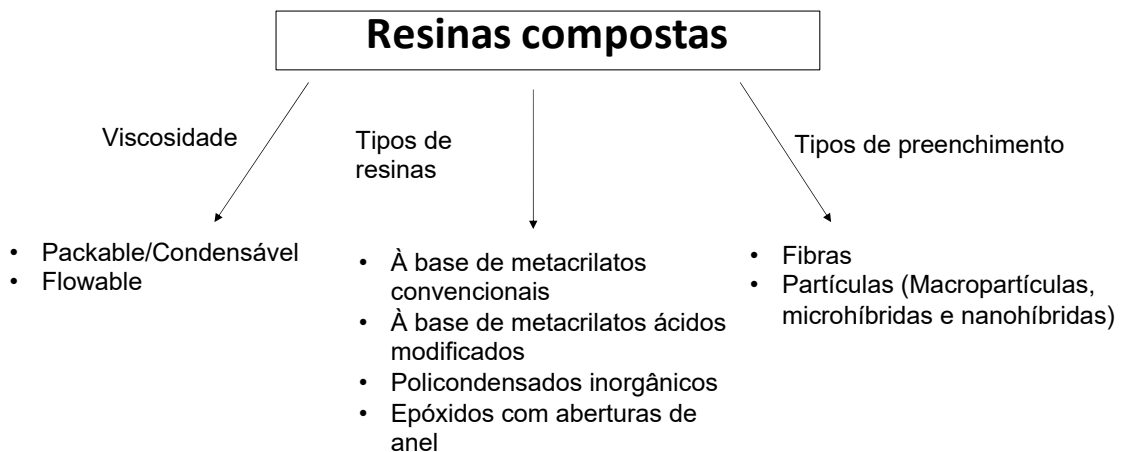


Figura 3. Classificação das resinas compostas, adaptados de Moszner & Hirt (2012).

2.2 Classificação das resinas compostas de acordo com a viscosidade

Na atualidade, a maior parte das resinas compostas comercializadas são híbridas, isto é, contêm pelo menos duas cargas inorgânicas que variam em tamanho, mas também em formato ou química. Além disso, estas cargas inorgânicas sofrem modificações químicas na superfície com o intuito de melhorar a ligação/interação entre as cargas e a matriz orgânica (Moszner & Hirt, 2012). Os diferentes tipos de resinas compostas distinguem-se principalmente pela sua viscosidade, sendo classificadas em resinas compostas: *packable*/condensável e *flowable*.

As resinas compostas *packable*/condensáveis exibem uma viscosidade mais alta, foram desenvolvidas ajustando sua distribuição de carga para aumentar a resistência e a rigidez do material não polimerizado, fornecer consistência e características de manuseio semelhantes às da amálgama (Anusavice et al., 2013). Desta forma, permitem a formação de contatos interproximais firmes, limitam a contração de polimerização, desgaste e fraturas no corpo e nas margens da restauração (Moszner & Hirt, 2012).

Diferente das resinas compostas *packable*/condensáveis, as resinas fluídas, também conhecidos como *flowables* podem ser colocados dentro de uma seringa por apresentam uma viscosidade muito baixa. Este método de aplicação permite que as resinas *flowable* sejam utilizadas para penetrar pequenas depressões e sulcos nos dentes, evitando a necessidade de remover estruturas dentárias adicionais. A viscosidade ou consistência das resinas compostas, pode ser manipulada e ajustada pela alteração do teor de cargas inorgânicas, pelo aumento do tamanho médio de partículas de carga e pela modificação da matriz orgânica (Moszner & Hirt, 2012). Neste trabalho as resinas compostas sintetizadas são do tipo *flowable*, desta forma na secção abaixo será dada uma descrição mais aprofundada destas resinas.

2.2.2 Resinas compostas *flowables*

Com o intuito de que as resinas compostas se adaptem melhor aos preparos cavitários, os fabricantes desenvolveram as resinas compostas *flowables*, popularmente divulgadas na década de 90 (Lee et al., 2003). Estes materiais têm uma viscosidade mais baixa, geralmente devido a um teor de carga inorgânica reduzido, o que permite que esse material seja colocado dentro de pequenas seringas com cânulas (Baroudi, 2015). A fluidez do material permite que se espalhe uniformemente, e que se adapte intimamente

à forma da cavidade, preenchendo zonas de difícil acesso (Anusavice et al., 2013). As resinas *flowable* possuem várias indicações e utilizações na medicina dentária, tais como restaurações de classe V, adesão de *brackets* ortodônticos, mantedores de espaço, fixação de dentes fraturados e móveis (pós-trauma e/ou com envolvimento periodontal), recolocação de emergência do segmento dentário anterior fraturado, entre outras (Baroudi, 2015).

David et al. (2022), num estudo meta-analítico, analisou a força de descolamento adesivo de resinas compostas *flowables* auto-adesivas, ao esmalte ou a dentina, em comparação com resinas compostas convencionais que usaram sistemas adesivos convencionais e autocondicionantes. Com os resultados, os autores puderam concluir que as resinas auto-adesivas revelavam uma força de descolamento adesivo inferior à dentina e ao esmalte; e, considerando a falta de estudos clínicos confiáveis, os autores recomendaram cautela na escolha destes materiais até que seja avaliada a sua estabilidade de adesão aos tecidos dentários e seu desempenho clínico a longo prazo (David et al., 2022).

Resultados semelhantes foram observados por Iaculli et al. (2021), que realizaram uma revisão sistemática com o objetivo de comparar a resistência de união ao esmalte e a dentina, de cimentos de ionómero de vidro e resinas autoadesivas *flowables* utilizados para restaurações de dentes decíduos. Os autores puderam concluir que, embora as resinas compostas *flowables* autocondicionantes não apresentem valores de adesão estatisticamente diferentes em relação aos cimentos de ionómero de vidro modificados com resinas modificados por resinas, de facto, os materiais convencionais utilizados com sistemas adesivos apresentaram melhores valores de adesão (Iaculli et al., 2021).

3. Uma classe menosprezada: as resinas compostas auto-adesivas

As resinas compostas, em suas diferentes formulações e indicações, podem requerer uma etapa separada de condicionamento ácido do esmalte e/ou dentina, e, obrigatoriamente, o uso de um sistema adesivo para permitir a união destes materiais aos tecidos dentários (Peterson et al., 2018). Contudo, a etapa de condicionamento ácido e aplicação do adesivo consome tempo e a sua execução precisa é determinante para o sucesso do procedimento (Magne et al., 2008). Com o intuito de reduzir o número de etapas clínicas, a possibilidades de erros da técnica e, conseqüentemente, reduzir o tempo de tratamento, tornando-o mais confortável, surgiu uma nova classe de materiais

as resinas compostas auto-adesivas *flowable* (Delgado et al., 2019; Poorzandpoush et al., 2019; Peterson et al., 2018). A adesão destes materiais é descrita especificamente como sendo baseada na incorporação de monómeros funcionais acídicos. Estes podem ser monómeros como o 10-metacrilóiloxidecil dihidrogeno fosfato (10-MDP), glicerol fosfato dimetacrilato (GPDM) ou outros, como anidrido 4-metacrilóxiethyltrimelítico (4-META). Estes monómeros apresentam a capacidade de condicionar o esmalte e a dentina, e possibilitam a eventual formação de ligações químicas entre os grupos funcionais e o cálcio proveniente da hidroxiapatite (Ferracane et al., 2017).

As resinas compostas auto-adesivas *flowables* têm como uma de suas vantagens a redução do risco de sensibilidade pós-operatória, simplificam os passos de utilização e minimizam a probabilidade de erros de procedimento ou chances de contaminação, por necessitarem de menos passos, sendo menos sensível à técnica. Adicionalmente, reduzem o risco de insucesso nos dentes decíduos, principalmente devido à falta de cooperação das crianças pequenas, resultante de um isolamento inadequado e, levando subsequentemente, a uma diminuição da força de descolamento adesivo e à probabilidade de microinfiltração (Alshabib et al., 2023).

Embora esta estratégia da tecnologia auto-adesiva possa responder a uma necessidade clínica, a interação destes materiais com a dentina e sua consequente força de descolamento adesivo é ainda muito limitada, com insuficiente interdifusão interfacial (Delgado et al., 2019). Acredita-se que a maior desvantagem destas resinas seja esta mesma, a sua dificuldade de adesão à dentina, relacionada com a sua viscosidade, falta de solvente e incapacidade de formar uma camada híbrida (Delgado et al., 2019). A baixa retenção e baixa capacidade de selamento levam a altas taxas de falha clínica, e por isso, a sua longevidade e utilidade é atualmente questionável (Peterson et al., 2018). A funcionalidade dos materiais dentários deve ser avaliada através de diferentes técnicas de caracterização, com o intuito de prever a eficácia das restaurações (Moraschini et al., 2015).

3.1 Adesão a dentina de resina composta flowable auto-adesiva

As resinas compostas auto-adesivas contêm monómeros auto-condicionantes e/ou auto-adesivos (também chamados funcionais), capazes de condicionar as superfícies de esmalte e da dentina, ou de se ligarem quimicamente à hidroxiapatite (Poitevin et al., 2013a), segundo a teoria de adesão-descalcificação. Como teoricamente não requerem

a utilização de condicionamento ácido, preparação ou aplicação de adesivo, permitem a prevenção de erros de procedimento relacionados com a aplicação clínica de agentes de ligação convencionais (e.g., secagem e humedecimento excessivos) (Poorzandpoush et al., 2019).

No entanto, a decisão entre utilizar resinas compostas *flowables* convencionais ou auto-adesivas ainda é controversa. Isto porque, imediatamente após a aplicação, estas resinas auto-adesivas já apresentam resistências adesivas mais baixas do que as resinas convencionais (Peterson et al., 2018). Mass et al. (2017), também em uma revisão da literatura, verificaram em vários estudos que as resinas compostas auto-adesivas possuem menos força de descolamento adesivo aos tecidos dentinários do que as resinas convencionais ou, melhor adesão aos tecidos dentinários foram observados após condicionamento ácido do esmalte e remoção da *smear layer*, etapa esta que não justificaria a utilização de resinas auto-adesivas, aumentariam as etapas clínicas e a possibilidade de erro (Maas et al., 2017).

Resultados semelhantes foram também observados no estudo de Inglês et al. (2022), após avaliarem a força de descolamento adesivo à dentina com diferentes técnicas de adesão concluíram que as resinas composta auto-adesivas disponíveis no mercado se beneficiam das etapas de aplicação do ácido fosfórico e adesivos dentinários para alcançar a adesão à dentina. Os melhores resultados de resistência adesiva foram observados quando esses materiais foram usados com sistema adesivos. No entanto, colocar essas resinas compostas em uma superfície tratada com um *primer*, em comparação com uma superfície apenas condicionada, revelou-se ter mais benéfico. Isto sugere que fatores como a viscosidade, a incompatibilidade hidrofobicidade-hidrofilicidade e a molhabilidade insuficiente do substrato observada com esses materiais podem ser problemas cruciais. Os autores mencionaram ainda ser importante continuar a fazer esforços para melhorar esta classe de materiais, a fim de permitir tratamentos restauradores mais rápidos, eficazes e menos sensíveis à técnica (Inglês et al., 2022).

Vale salientar que, a maior parte dos estudos sobre a adesão entre esmalte e/ou dentina e resinas compostas foram realizados por meio de testes de resistência à tração ou cisalhamento, geralmente ineficazes para materiais com resistências adesivas muito baixas. Kusakabe et al. (2016), relataram um novo teste de raspagem para avaliar a força de descolamento adesivo de adesivos dentinários. Neste teste de arranhão, ou *scratch test*, (teste de resistência de ligação de filmes finos), um penetrador é aplicado na superfície revestida sob carga incremental e progressiva para gerar um arranhão. Este teste pode ser

adequado para avaliar a ligação de uma fina camada de material de revestimento a um dente, porque às vezes os tratamentos dentários são tratados por revestimento com uma camada fina de material.

Sabe-se ainda que existe a possibilidade de manipulação da composição das resinas composta, com o intuito de melhorar as suas propriedades adesivas (Osorio et al., 2016). No entanto Maas et al. (2017), discutiram diversos estudos presentes na literatura científica que relatam a dificuldade e limite prático da adição de vários produtos químicos a resinas fotopolimerizáveis. Existindo assim a necessidade de compromisso entre a compatibilidade dos produtos incorporados, facilidade de aplicação e o número de funções/propriedades desejáveis que sejam exequíveis.

3.2 Propriedades reológicas

Num ambiente clínico, as propriedades reológicas dos materiais de restauração dentário, no seu estado não polimerizado, irão definir o seu desempenho. O seu comportamento reológico desempenhará um papel importante no sucesso final das restaurações com resinas compostas, permitindo que os materiais adiram aos tecidos dentários, possibilitem a escultura e recriação anatômica, a fim de devolver a sua forma original (Beun et al., 2009).

As resinas compostas *flowables* quando comparadas com as resinas compostas universais, possuem maior fluidez devido ao seu menor teor de carga inorgânica e, conseqüentemente, apresentam uma melhor capacidade de espalhamento através das cavidades dentários. A facilidade de espalhamento favorece a adesividade e adaptação do material a cavidade, permitindo a utilização destas resinas como selantes de fôssulas e fissuras, e pequenas restaurações classe I e II (Lee et al., 2010). Estes materiais, contudo, são aplicados em seringas as cavidades, caso tenham uma baixa viscosidade com fluxo excessivo, será difícil manipular a resina composta numa restauração vertical, como nos casos de classe V ou classe III, que devido ao próprio peso do material, pode fluir para a gengiva, resultar em uma saliência marginal ou uma posição indesejada da resina composta. Desta forma, torna-se importante analisar a viscosidades destes materiais, para terem consistência adequada e não escoarem excessivamente após aplicação na cavidade (Lee et al., 2008; Lee et al., 2003).

Assim, a reologia é definida como o estudo das características de deformação do fluxo de uma matéria, esteja ela no estado líquido ou sólido. Viscosidade (η) é a resistência de um fluido ao ato de parar de fluir, e é dada pela relação entre a tensão de cisalhamento (τ) e a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) (Equação 1). Ou seja, a viscosidade é a medida da consistência de um fluido e da sua resistência ao fluxo, por exemplo, um fluido altamente viscoso flui lentamente quanto maior for esta grandeza menor será a rapidez do fluxo. De acordo com a viscosidade, os líquidos podem ser classificados como Newtonianos e não-Newtonianos (Darvell, 2018).

$$\text{Equação 1: } \eta = \tau / \dot{\gamma}$$

Equação 1. Viscosidade (η) é a resistência de um fluido ao ato de parar de fluir, e é dada pela reação entre a tensão de cisalhamento (τ) e a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$).

Os fluidos Newtonianos como, por exemplo, a água ou o óleo, são caracterizados por uma viscosidade constante, independente da taxa de cisalhamento. O único parâmetro necessário para descrever a viscosidade é o declive da relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento (Figura 4). Podem ser definidos a partir do modelo Newtoniano, ou pelo modelo de Bingham. No último, os materiais tendem a não fluir e a ter um comportamento elástico abaixo da tensão de cedência (Van Canneyt & Verdonck, 2014).

No caso dos fluidos não-Newtonianos, a viscosidade depende da taxa de cisalhamento. Podem ser observados dois comportamentos diferentes: afinamento por cisalhamento ou espessamento por cisalhamento. Os fluidos com afinamento por cisalhamento são caracterizados por uma diminuição da viscosidade aparente com o aumento da taxa de cisalhamento. Enquanto, para os fluidos de espessamento por cisalhamento a viscosidade é directamente proporcional à taxa de cisalhamento (Yahia et al., 2016).

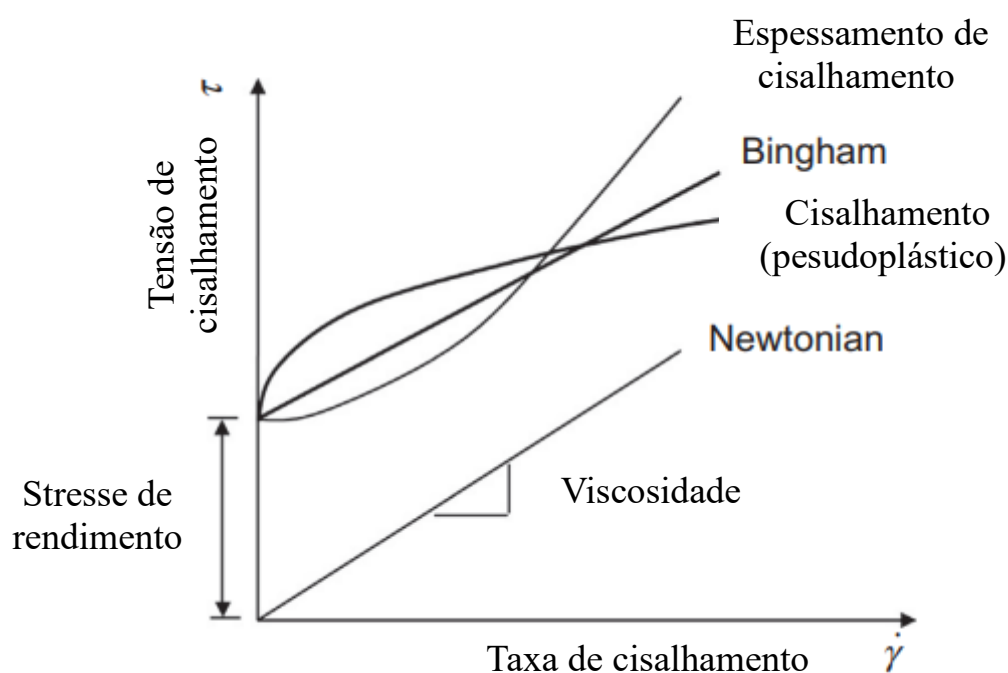


Figura 4. Representação esquemática de diferentes comportamentos reológicos, adaptado de Yahia et al. (2016).

4. Enquadramento

A evidência científica comprova que, apesar das resinas compostas auto-adesivas terem sido introduzidas no mercado há mais de 10 anos, ainda não alcançaram avanços clínicos, na prática atual. A redução do tempo de trabalho e da sensibilidade à técnica tornam a utilização das resinas compostas auto-adesivas bastante aliciente para a prática clínica (Delgado, Jamal, et al., 2021). No entanto, devido as evidências científicas de baixo desempenho destas resinas auto-adesivas, principalmente no que se refere a adesão a dentina, tanto de imediato quanto a longo prazo (Inglês et al., 2022; Sengar et al., 2022; Seoane, 2022), as resinas auto-adesivas ainda não são utilizadas com regularidade na prática clínica. Na literatura, verifica-se maioritariamente uma abordagem descritiva das resinas convencionais, oferecendo pouca informação relativamente às resinas compostas auto-adesivas. O que leva a uma falha de informação que permita aos clínicos uma visão detalhada das vantagens, desvantagens, indicações e contra-indicações com base na composição e propriedades físicas/mecânicas dos materiais que têm disponíveis (Baroudi, 2015).

Além disso, de forma sustentada, a evidência científica revela que a eficácia da adesão nas formulações comercializadas de compósitos autoadesivos é, na generalidade, menos eficaz do que com recurso a sistemas adesivos *self-etch* e *etch and rinse* (Inglês et al., 2022), tornando pertinente e necessária a pesquisa e desenvolvimento de novas composições que melhorem as propriedades destes materiais (Delgado, Jamal, et al., 2021; Maas et al., 2017). Outro fator importante é a viscosidade destas resinas, quanto menos viscosa mais fluida a resina será, sendo que, a fluidez das resinas compostas garante uma perfeita adaptação às paredes da cavidade, o que reduz o risco de aprisionamento de ar e formação de vazios; isso ajuda a reduzir o estresse na margem da restauração (Kaisarly et al., 2021) e, conseqüentemente, melhora a adesão aos tecidos dentinários.

Ora, estando as resinas compostas auto-adesivas com um baixo desempenho clínico, e considerando o número limitado de estudos o desenvolvimento de novas formulações destes compósitos, torna-se pertinente e necessária a pesquisa por evidência científica que permita formular resinas compostas auto-adesivas *flowables* mais previsíveis e com uma utilização mais segura. Posto isto, uma vez que as resinas compostas auto-adesivas *flowable* atualmente comercializadas necessitam de otimização, é importante o desenvolvimento de novas formulações destas resinas. Assim como, avaliar as propriedades reológicas de manuseio destes materiais e a força de descolamento adesivo destas novas formulações ao substrato dentária.

II. OBJETIVOS DO ESTUDO

- 1- Caracterizar as propriedades reológicas de resinas compostas auto-adesivas *flowable* experimentais formuladas com diferentes monómeros funcionais e rácios (proporção de pó para líquido).
- 2- Além de avaliar e caracterizar a força de descolamento adesivo à dentina destas resinas, através de um ensaio de arranhão (*scratch test*).

III. HIPÓTESES DO ESTUDO

Hipótese Nula 0.1: A variação do monómero funcional nas resinas experimentais auto-adesivas, não afeta significativamente as propriedades reológicas destes materiais.

Hipótese Alternativa 1.1: A variação do monómero funcional nas resinas experimentais auto-adesivas, afeta significativamente as propriedades reológicas destes materiais.

Hipótese Nula 0.2: A variação das proporções pó/liquido nas resinas experimentais auto-adesivas, não afeta significativamente as propriedades reológicas destes materiais.

Hipótese Alternativa 1.2: A variação das proporções pó/liquido nas resinas experimentais auto-adesivas, afeta significativamente as propriedades reológicas destes materiais.

Hipótese Nula 0.3: A variação do monómero funcional e suas proporções, em resinas experimentais auto-adesivas, não afeta as propriedades adesivas destes materiais.

Hipótese Alternativa 1.3: A variação do monómero funcional e suas proporções, em resinas experimentais auto-adesivas, afeta as propriedades adesivas destes materiais.

IV. MATERIAIS E MÉTODOS

1. Materiais comercializados

Os materiais e reagentes utilizados para este estudo estão mencionados na tabela abaixo (Tabela 2).

Tabela 2. Materiais utilizados para confecção das resinas compostas experimentais.

MATERIAL	FASE	FABRICANTE	LOTE
DIMETACRILATO DE URETANO (UDMA)	Monómero	Sigma-Aldrich (Schnelldorf, Alemanha)	72869864
DIMETACRILATO DE PROPILENO GLICOL (PPGDMA)	Monómero	Sigma-Aldrich (Schnelldorf, Alemanha)	102546999
2- HIDROXIETIL METACRILATO (HEMA)	Monómero	TCI (Tokyo Chemical industry Co, Ltd, Japão)	SEPDB-KC
DIMETACRILATO DE GLICEROL FOSFATO (GPDM)	Monómero	DMHealth Care Products, Inc, (San Diego, CA)	PO1231
10- METACRILATO DE DIOXIDEDECIL DIHIDROGENO FOSFATO (10-MDP)	Monómero	Health Care Products, Inc, Dubai, UAE	PO1769
BAG GLASS (7 µ)	Vidro de Bário (partícula de carga)	Schott (Maniz, Germany)	1453652
NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA	Nanopartículas de vidro (partículas de carga)	Dentsply Sirona, (Chalotte, Carolina do Norte, EUA)	200100095
CANFOROQUINONA (CQ)	Iniciador	PCM Products GmbH (Germany)	2102000343

O presente estudo laboratorial foi realizado no Laboratório de Biomateriais do Instituto Universitário Egas Moniz e as instalações do Laboratório de Materiais Nanoestruturados e Nanotecnologias (NANOMATLAB) do Departamento de Engenharia Mecânica do Instituto Superior Técnico, e do Laboratório de Investigação em Biomateriais (BIOMATLAB) do Departamento de Engenharia Química do mesmo Instituto (**Anexo I**).

Foram formuladas e caracterizadas nove resinas compostas *flowables* experimentais diferentes, variando o rácio de pó para líquido, bem como o monómero

funcional adesivo 10-MDP, GPDM ou HEMA. As resinas auto-adesivas tinham uma fase inorgânica híbrida, com vidros de bário ($\sim 7 \mu\text{m}$) e nanopartículas de sílica. O fotoiniciador utilizado para todas as formulações foi a canforoquinona (CQ) à uma percentagem de 1 wt%, sem adição de co-iniciadores. A proporção de pó-para-líquido testada variou entre 2.5, 2.2 ou 1.9, e o monómero funcional utilizado na formulação foi, como supramencionado, ou o 10-MDP, ou o GPDM ou HEMA, originando os grupos descritos na Tabela 3.

Tabela 3. Grupos e composições das resinas compostas formuladas e testadas.

Sigla do Grupo	Composição
MDP_1.9	
MDP_2.2	Matriz orgânica: 75 wt% UDMA + 24 wt% PPGDMA + 10% MDP + 1% CQ
MDP_2.5	Fase inorgânica: vidros de bário ($\pm 7 \mu\text{m}$) e nanopartículas de sílica
GPDM_1.9	
GPDM_2.2	Matriz orgânica: 75 wt% UDMA + 24 wt% PPGDMA + 10% GPDM + 1% CQ
GPDM_2.5	Fase inorgânica: vidros de bário ($\pm 7 \mu\text{m}$) e nanopartículas de sílica
HEMA_1.9	
HEMA_2.2	Matriz orgânica: 75 wt% UDMA + 24 wt% PPGDMA + 10% HEMA + 1% CQ
HEMA_2.5	Fase inorgânica: vidros de bário ($\pm 7 \mu\text{m}$) e nanopartículas de sílica

2. Preparação das amostras

2.1 Formulação das resinas compostas auto-adesivas experimentais

Primeiramente, em potes opacos, foi misturada a fase monomérica base a temperatura ambiente. Nesta mistura, foi medido e adicionado 75 wt% de UDMA e 24wt% PPGDMA, como mencionado na Tabela 3. No fim, foi adicionado o pó de canforoquinona (1 wt%). Esta resina matricial foi misturada numa placa térmica com agitadores magnéticos, a temperatura ambiente, a 300 rpm, durante 48 h. Vale salientar que, todos os componentes utilizados para a confecção das resinas compostas *flowables*

auto-condicionantes experimentais foram mensurados em percentagem de mol (wt%), sendo que, foi adicionado 10 wt% de cada monómero funcional na formulação total. As medidas foram feitas em percentagem de mol, para que se possa ter a mesma quantidade molar dos monómeros, devido aos seus diferentes pesos. Se pusesse em percentagem em peso, teria o mesmo peso mas diferentes quantidades molares, logo mais monómeros HEMA e menos monómeros 10-MDP, por exemplo, devido aos monómeros possuírem diferentes pesos moleculares.

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 7 μm (a 90% w/v% em peso) e depois as partículas com as nanopartículas de sílica (a 10 w/v% em peso).

De seguida, todo o pó foi misturado a 1000 rpm durante 15 s com o misturador (DAC 515-200 SE, Flackteck SpeedMixer, Louisville, CO, USA) (Figura 5), até se obter a mistura de todas as partículas da fase inorgânica, de modo que as mesmas estejam compactadas e não existissem espaços entre elas, uma vez que as partículas de menor dimensão ocupam os espaços formados pelas que têm uma dimensão maior. Posteriormente, o líquido foi adicionado ao pó, na proporção definida em cima, consoante a formulação (2.5 ; 2.2 ou 1.9 de pó para líquido). Para misturar as duas fases distintas da resina composta (pó e líquido), o pote foi levado ao misturador (DAC 515-200 SE, Flackteck SpeedMixer, Louisville, CO, USA) (Figura 5) a 1500 rpm durante 45 s, formando uma mistura homogênea de resina composta experimental. 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 5. Misturador (DAC 515-200 SE, Flackteck SpeedMizer, Louisville, CO, USA).

2.2 Ensaio de viscosidade

O ensaio de viscosidade tem como objetivo avaliar a fluidez do material. Para as resinas compostas *flowables* auto-adesivas, é desejado uma baixa viscosidade quando em contato com o substrato dentinário, que favorecerá um íntimo contato com o substrato dentinário e, conseqüentemente, uma melhor adesão do material à dentina.

A viscosidade das formulações no estado não polimerizado foi testada recorrendo a um ensaio de fluidez num reómetro MCR 92, RhemCompass software (Anton Paar, Virgínia, EUA) (Figura 6), com uma geometria *cone-plate* (CP50), à temperatura ambiente. As curvas de viscosidade foram obtidas a uma taxa de cisalhamento de 0 a 100 s^{-1} , com uma frequência constante de 10 Hz. Cada medida foi efetuada em triplicado para confirmação.

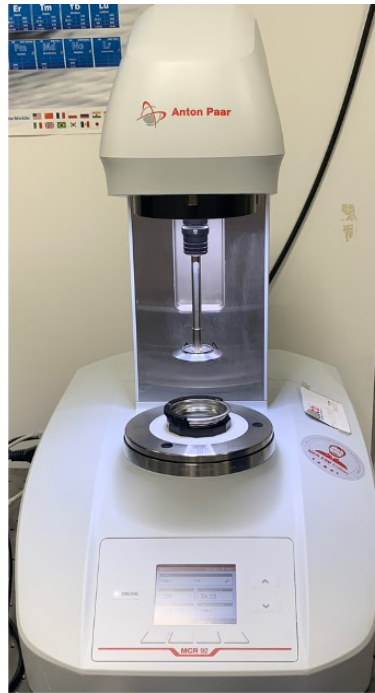


Figura 6. Reômetro MCR 92, RhemCompass software (Anton Paar, Virginia, EUA), com a geometria CP50 montada.

2.3 Preparação das amostras para o ensaio piloto do teste de arranhão (*scratch test*)

O teste de arranhão é um teste de resistência de ligação de película fina, um penetrador é aplicado na superfície revestida sob carga incremental e progressiva para gerar um arranhão. Este teste pode ser adequado para avaliar a ligação de uma fina camada do material de revestimento a um dente (Murase et al., 2020). Para este teste, cada dente foi cortado abaixo das cúspides oclusais, com um micrótomo de tecidos duros, Accutom-50 (Struers, Ballerup, Denmark), com um disco diamantado a baixa rotação (velocidade de 3200 rpm) sob constante refrigeração de água, de forma a expor a dentina coronária média, posteriormente, foram cortadas as raízes a fim de se formarem discos de dentina. Os discos de dentina ($n=3$) foram distribuídos de forma aleatória, seguindo uma sequência pré-determinada utilizando um algoritmo online. A dentina foi preparada com uma lixa de granulação SiC 600, sob água corrente, durante 60 s.

Em cada disco de dentina, as resinas foram colocadas num único incremento, para evitar a influência de múltiplas polimerizações, foi interposto uma folha de acetato para padronizar a espessura, e foram polimerizadas por 20 s, utilizando um fotopolimerizador LED com a irradiância calibrada, COXO modelo DB686 (Froshan COXO Medical

Instruments, Guangdong, China), com um comprimento de onda entre os 420 e os 480 nm e uma potência de irradiação na ponta, de 700 mW/cm^2 , medida a cada três utilizações com recurso de um radiómetro analógico Optilux Radiometer (SDS Kerr, Orange, EUA). Foi realizado o armazenamento dos dentes em água destilada durante 24 h a $37 \text{ }^\circ\text{C}$ na estufa, antes de iniciar os testes (Figura 7 A, B, C, D, E).



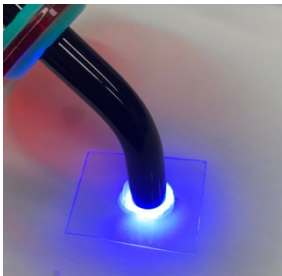
A - Micrótomo de tecidos duros, Accutom-50 (Struers, Ballerup, Denmark).



B - Os dentes foram fixados a um suporte de acrílico com recurso de cera aquecida e seccionados no sentido vertical, com um disco diamantado a baixa rotação (velocidade de 0,350 mm/s) sob constante refrigeração de água para obtenção dos discos de dentina.



C - Discos de dentinas prontos para aplicação das resinas compostas experimentais.



D - Uma fina camada de cada resina experimental foi colocada sobre o disco de dentina e fotopolimerizada.



E - Armazenamento dos discos de dentina a 37°C por 24hs, antes do experimento.

Figura 7 (A, B, C, D e E). Confeção dos discos de dentina para o ensaio de arranhão.

2.4 Teste de arranhão (scratch test)

Um penetrador de aço 360L de ponta bicuda foi pressionado contra a superfície das resinas compostas, recorrendo a um tribómetro (Tribometer TTR3, Anton Paar) (Figura 8). A amostra foi movida a uma velocidade constante de 0,0875 mm/min, e seis forças constantes foram testadas (0.25 N, 1 N, 5 N, 10N, 15N e 30 N), até que houvesse falha de adesão ao esmalte ou a dentina, determinando a força de adesão. Qualquer dano na superfície provocado pelo penetrador foi posteriormente avaliado por análise óptica. Foram realizados três testes para cada condição em cada tipo de resina composta.

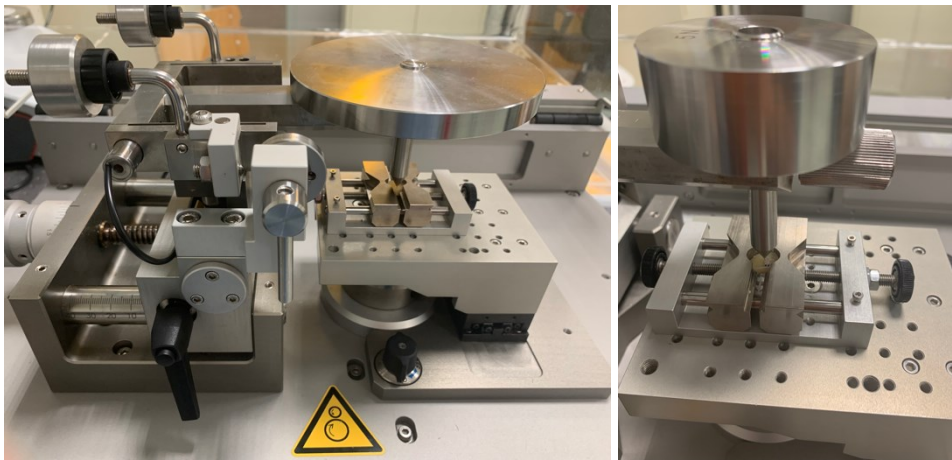


Figura 8. Tribómetro utilizado para o teste de raspagem (Tribometer TTR3, Anton Paar).

2.5 Análise da topografia e desgaste da superfície das resinas compostas

Um perfilómetro tridimensional (Optical Profilometer Profilm 3D, Filmetrics, KLA Corporation, California, USA) (Figura 9) foi utilizado para avaliar a perda média de volume e a profundidade da superfície da resina composta experimental após o desgaste induzido pelo teste de raspagem. Cada tipo de resina foi analisada em triplicado.



Figura 9. Perfilómetro tridimension (Optical Profilometer Profilom 3D, Filmetrics, KLA, Corporation, California, USA).

2.6 Análise estatística

Foram utilizados métodos de estatística descritiva e inferencial para quantificar as diferentes viscosidades e a maior força de ruptura da adesão dos diferentes materiais, utilizando um nível de significância de 5%. Após confirmação dos pressupostos de normalidade utilizando o teste de Shapiro-Wilk (Anexo II), realizou-se uma ANOVA *two-way* para comparar as médias obtidas em cada grupo experimental, utilizando um teste post-hoc de Bonferroni, para as comparações múltiplas. O software utilizado para este fim foi o SPSS Statistics v. 26.0 para Mac (IBM Corporation, Armonk, NY, EUA).

V. RESULTADOS

1. Resultados do ensaio de viscosidade (propriedades reológicas)

As resinas compostas auto-adesivas, nas suas diferentes formulações, mostraram contrastes que se devem à variação dos monómeros e proporções de pó para líquido do desenho experimental. Os valores de viscosidade a uma taxa de cisalhamento de 1 s^{-1} estão demonstrados na tabela 4.

No que toca aos testes de estatística inferencial realizados, a ANOVA two-way revelou que a variável **tipo de monómero** teve um impacto altamente significativo nas médias de viscosidade das resinas compostas (ANOVA two-way, $p < 0,001$, $\eta_p^2 = 0.93$), bem como a variável **proporção de pó para líquido da mistura** (ANOVA two-way, $p < 0,001$, $\eta_p^2 = 0.86$). É de sublinhar que a magnitude deste efeito foi superior no **tipo de monómero**, do que na **proporção de pó para líquido**. Os valores de viscosidade a uma taxa de cisalhamento de 1 s^{-1} estão demonstrados na Tabela 4.

Tabela 4. Valores de viscosidade das resinas compostas experimentais não fotopolimerizadas com a taxa de cisalhamento de 1 s^{-1} . As barras de erro são \pm o desvio padrão ($n=3$).

Resinas compostas auto-adesivas não polimerizadas	Viscosidade ($10^5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, at 1 s^{-1})
MDP_2.5	$2,86 \pm 0,82$
MDP_2.2	$1,30 \pm 0,73$
MDP_1.9	$1,12 \pm 0,11$
GPDM_2.5	$9,09 \pm 0,39$
GPDM_2.2	$4,84 \pm 0,35$
GPDM_1.9	$1,61 \pm 0,89$
HEMA_2.5	$8,40 \pm 0,10$
HEMA_2.2	$4,31 \pm 0,82$
HEMA_1.9	$1,40 \pm 0,11$

Com base nos resultados obtidos nos testes de Bonferroni ($p < 0,05$), quando considerado o fator monómero (Tabela 5), o HEMA não apresentou diferença estatisticamente significativa do monómero GPDM, enquanto o monómero MDP apresentou diferença estatisticamente significativa dos outros dois monómeros. Quando

considerado o fator rácio (proporção pó/líquido), houve diferença estatisticamente significativa para todos os rácios estudados (Tabela 6).

Tabela 5. Valores do teste de Bonferroni com média significativa ao nível de $p < 0,05$.

MONÓMERO FUNCIONAL		Significance value (p)
HEMA	MDP	<,001
	GPDM	1,000
MDP	HEMA	<,001
	GPDM	<,001
GPDM	HEMA	1,000
	MDP	<,001

Tabela 6. Valores do teste de Bonferroni com média significativa ao nível da Tabela 4.

RÁCIO PÓ/LÍQUIDO		Significance value (p)
2.5	2.2	<,001
	1.9	<,001
2.2	2.5	<,001
	1.9	<,001
1.9	2.5	<,001
	2.2	<,001

Todas as formulações demonstraram ser fluidos não-Newtonianos, e apresentaram um comportamento semelhante em relação à resistência ao cisalhamento, a sua viscosidade não é constante e diminui com o aumento da taxa de cisalhamento (fluxo *shear-thinning*) (Figura 10).

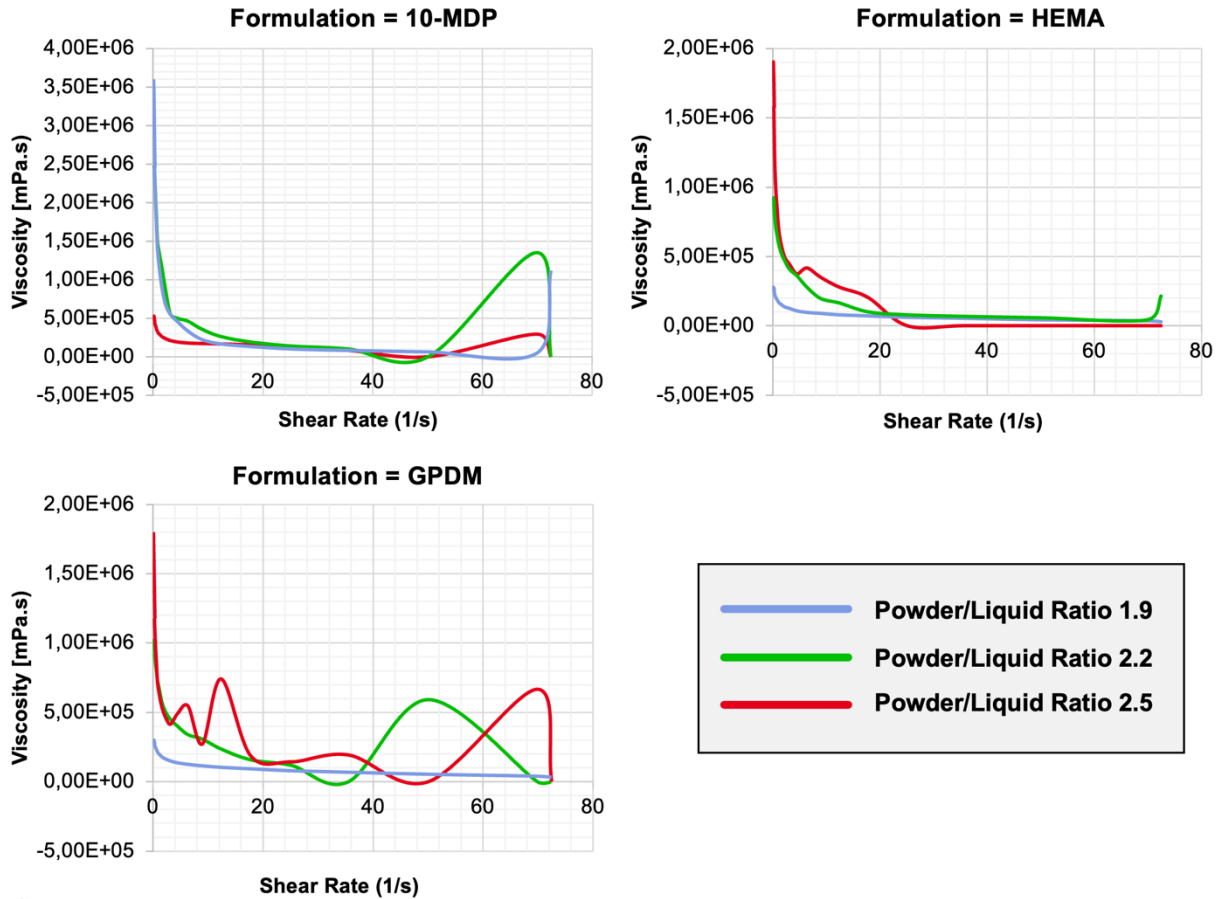


Figura 10. Curvas de viscosidade para as resinas compostas não polimerizadas em relação à taxa de cisalhamento (0 a 100 s⁻¹).

Os resultados divergiram consoante o monómero funcional utilizado, pode observar-se também, maiores valores de viscosidade para os rácios de 1.9, diminuindo gradualmente até ao rácio de 2.5. Sendo que, o monómero MDP, no rácio de 2.5, apresentou alta resistência ao cisalhamento, não completando a curva de viscosidade avaliada. Entre os monómeros utilizados, o monómero MDP em todos os rácios apresentou maior viscosidade. Os monómeros HEMA e GPDM, apresentaram comportamentos semelhantes em todas as proporções avaliadas, e são estatisticamente semelhantes ($p=1,0$) (Tabela 5), apesar deles apresentarem comportamento semelhantes, existe diferença do comportamento da resina de acordo com o rácio utilizado (Tabela 6).

2. Resultados do teste de arranhão (Scratch test)

Como explicado anteriormente, as resinas auto-adesivas experimentais foram sujeitas a um teste de arranhão, onde um penetrador de aço riscou as amostras utilizando forças constantes (0.25 N, 1 N, 5 N, 10N, 15 N e 30 N). Em nenhuma das resinas auto-adesivas, em nenhum dos rácios, foram observados arranhões significativos para as forças de 0.25 N, 1 N e 5 N. Sendo que, a que menos sofreu desgaste, quando comparada com todas as outras formulações, foram as resinas auto-adesivas formuladas com o monómero MDP no rácio 2.5, representadas na Figura 11.

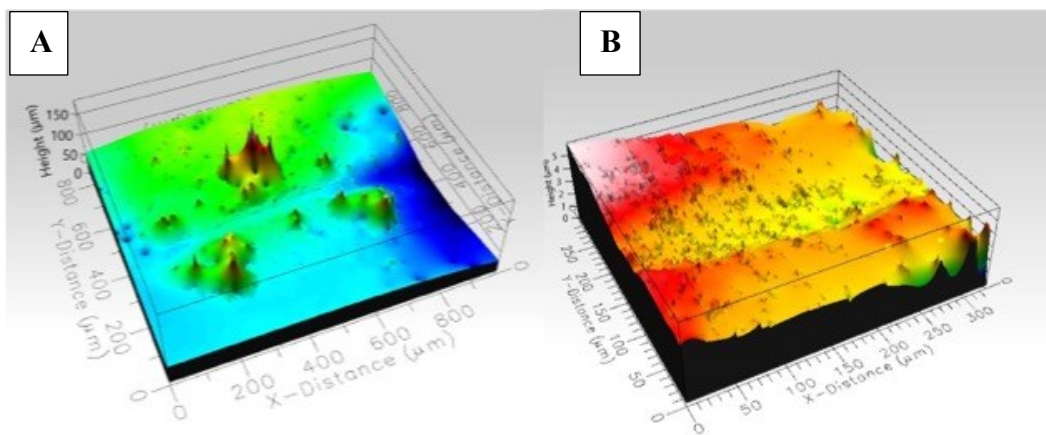


Figura 11. Resina composta auto-adesiva formulada com o monómero MDP, com o rácio de 2.5, e com as forças de 0.25 N (A) e 5 N (B), respectivamente.

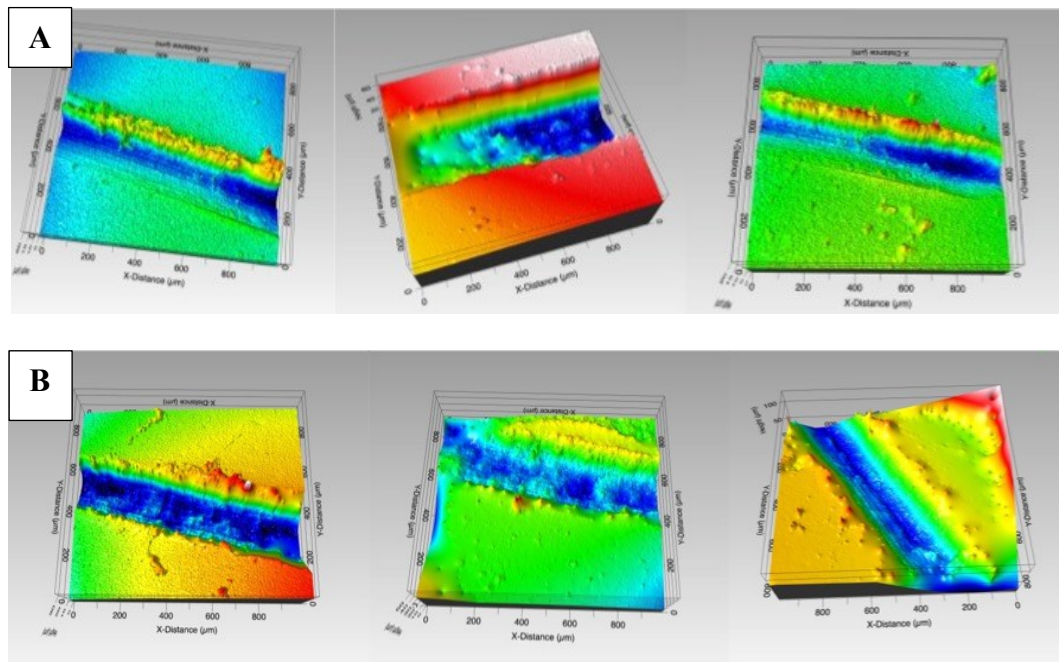


Figura 12. Resina composta auto-adesiva formulada com o monómero GPDm, com os rácios de 1,9, 2,2 e 2,5, respectivamente com as forças de 15N (A) e 30 N (B).

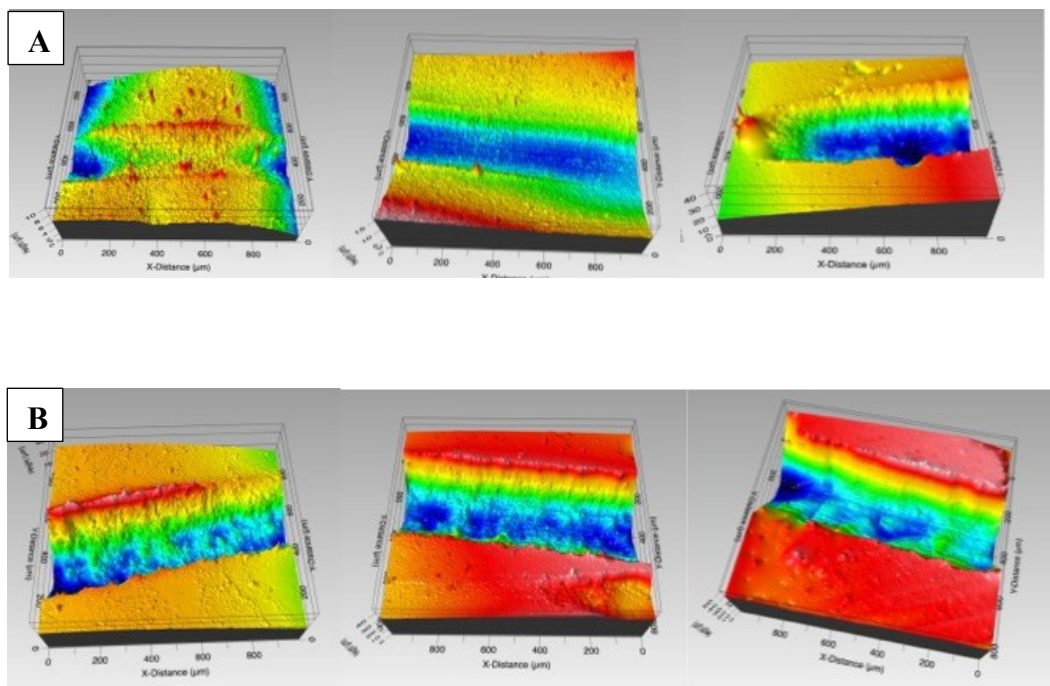


Figura 13. Resina composta auto-adesiva formulada com o monómero MDP, com rácio de 1,9, 2,2 e 2,5, respectivamente com as forças de 15 N (A) e 30 N (B).

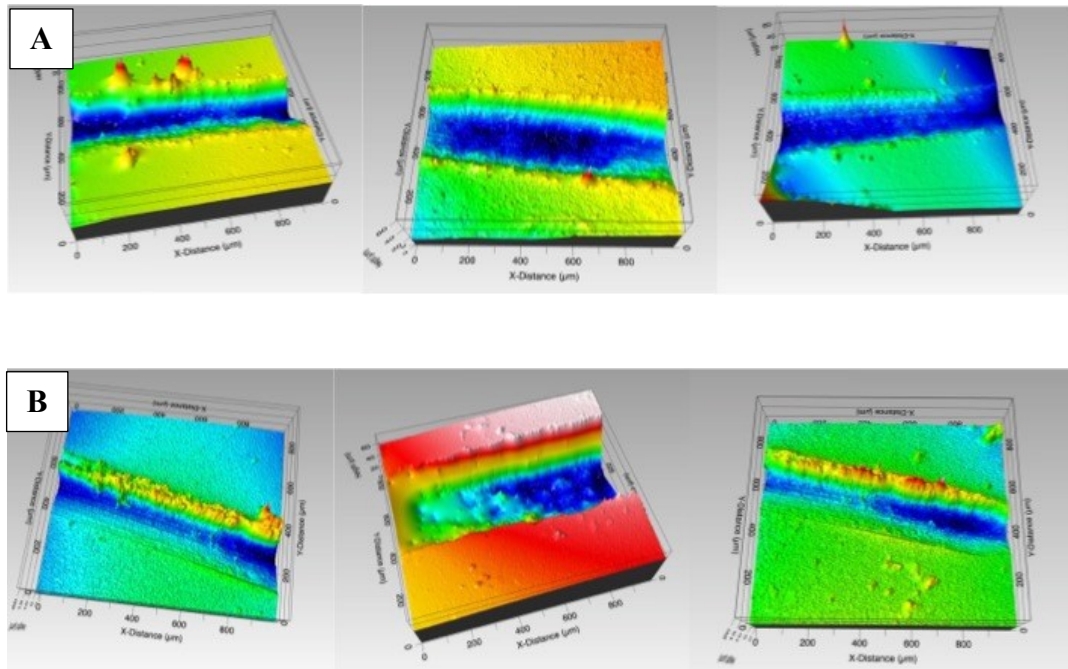


Figura 14. Resina composta auto-adesiva formulada com o rácio de 1.9, 2.2 e 2.5, respectivamente com as forças de 15N (A) e 30N (B).

Na tabela 7 encontram-se os valores do perfil de altura dos riscos para todas as formulações e para as forças 15 N e 30 N, obtidos a partir da análise óptica dos riscos de desgaste (demonstrados nas figuras 12, 13 e 14).

Tabela 7. Perfil da altura dos riscos de desgaste para todas as formulações estudadas, nas forças aplicadas 15 N e 30 N.

Carga	Formulação		
	GPDM 1.9	GPDM 2.2	GPDM 2.5
15 N	8.52 μm	16.38 μm	30.91 μm
30 N	18.05 μm	42.65 μm	87.55 μm
	Formulação		
	HEMA 1.9	HEMA 2.2	HEMA 2.5
15 N	23.56 μm	26.71 μm	36.17 μm
30 N	29.79 μm	47.63 μm	66.34 μm
	Formulação		
	MDP 1.9	MDP 2.2	MDP 2.5
15 N	2.91 μm	16.64 μm	29.29 μm
30 N	23 μm	31.01 μm	32.79 μm

Com o aumento da força, verificou-se um desgaste cada vez mais significativo em todas as formulações. Adicionalmente, o desgaste também variou com o rácio pó-líquido testado. A única exceção foi na amostra HEMA 2.5 (15 N). Para a força de 15 N a

formulação HEMA demonstrou os maiores níveis de desgaste para os rácios 1.9 e 2.2. No entanto, com o aumento da força para 30 N a resina GPDM passou a ser a resina com o registo de maior desgaste. Não obstante, ambas as resinas compostas auto-adesivas formuladas com os monómeros GDPM e HEMA para o rácio 2.5 demonstraram o maior nível de desgaste, com os maiores valores de perfil de altura do risco (Tabela 7). Embora não seja possível calcular a força de ruptura da adesão das resinas a partir do perfil de altura do risco de desgaste, por este não ter havido variação de força na mesma amostra, verificou-se a separação total/parcial das resinas à dentina para o rácio 2.5 (30 N) nos monómeros HEMA e GPDM.

Por sua vez as resinas auto-adesivas formuladas com o monómero MDP para todos os rácios testados, demonstraram a maior resistência ao desgaste e não tiveram falhas de destaque total do filme, em contraste com o HEMA e GPDM, evidenciando que este monómero teve propriedades adesivas distintas.

VI. DISCUSSÃO

O presente estudo teve como objetivo determinar as propriedades reológicas de diferentes resinas compostas auto-adesivas *flowable* experimentais, formuladas com diferentes monómeros funcionais. Além disso, avaliou e caracterizou a força de descolamento adesivo à dentina, através de um ensaio de *scratch test*, destas resinas experimentais. Os resultados obtidos levaram a que as três hipóteses nulas fossem rejeitadas, sendo que os valores de viscosidade e a força da ruptura da adesão variaram de acordo com o monómeros e os rácios avaliados.

As resinas compostas geralmente requerem uma etapa separada de condicionamento ácido e aplicação de um sistema adesivo para permitir a união aos tecidos duros dentários. Como esta etapa de condicionamento pode ser demorada e sensível à técnica (Meerbeek et al., 2005), as resinas compostas auto-adesivas foram desenvolvidos nos últimos anos (Delgado, Jamal, et al., 2021). Estes materiais contêm auto-condicionantes e/ou monómeros autoadesivos que são capazes de condicionar superfícies de esmalte e dentina ou se ligar quimicamente à hidroxiapatite (Poitevin et al., 2013). Imediatamente após a aplicação, estas resinas compostas apresentam já resistências adesivas muito baixas, quando comparada aos materiais à base de resina convencionais que foram aplicados com um sistema adesivo convencional (Goracci et al., 2013).

Neste contexto, foram formuladas 9 resinas compostas experimentais *flowables* auto-adesivas sendo que, para cada resina experimental, variou-se o monómero funcional nela presente e o rácio pó/líquido. Ora, neste estudo, foram testados os monómeros 10-MDP, GPDM e HEMA. O objetivo seria ver qual o factor mais importante: a viscosidade, ou o monómero. O monómero HEMA é hidrofílico então, supõe-se que ele aumenta a adesividade ao substrato dentinário pela maior molhabilidade conferida na dentina (Poorzandpoush et al., 2019). Enquanto o monómero GPDM apresentam uma cadeia espaçadora bastante curta e uma alta hidrofiliicidade, que resulta em um forte efeito de condicionamento e uma melhor molhabilidade a dentina, mas também um potencial de ligação química relativamente baixo à hidroxiapatite, em comparação com outros monómeros adesivos (Wang et al., 2017). Por fim, o monómero 10-MDP, também tem um grupo fosfato, mas contém cadeias espaçadoras mais longas e hidrofóbicas em comparação com o monómero GPDM. Além disso o monómero MDP forma sais estáveis

de 10-MDP-Ca que levam a uma forte ligação química com a hidroxiapatite (Wang et al., 2017).

Como já mencionado, uma das maiores limitações das resinas compostas *flowables* é a adesão destes materiais à dentina. Assim, uma das estratégias para melhorar a adesão pode passar pelo aumento da área de contato dos materiais com a superfície cavitária a ser restaurada, por meio da redução de sua viscosidade. Uma das estratégias para redução das viscosidades, pode ser com a diminuição das cargas inorgânicas da mistura (Laurie St-Pierre et al., 2017). Desta forma, no presente estudo, foram avaliadas a viscosidade e a força de descolamento adesivo das resinas experimentais com diferentes monómeros (GPDM, MDP e HEMA) em diferentes rácios de pó/líquido, sendo as proporções estudadas de 1.9, 2.2 e 2.5, justificando a sua pertinência.

Como supramencionado também, uma das características de manuseio mais importantes dos compósitos *flowables* é a facilidade de fluxo fácil, devido à sua baixa viscosidade, e a tendência de queda após a aplicação. Quando o material é extruído através de uma agulha de seringa, para adaptação adequada à parede da cavidade no dente, é vantajoso que a sua viscosidade diminua, facilitando o fluir através das rugosidades da cavidade. Isto tem a finalidade de melhorar os pontos de contacto e permitir um contacto íntimo com a melhor adesão possível. Após a aplicação na superfície do dente, é necessário que o material não escorra mais e mantenha a forma imediatamente após a aplicação. Portanto, a mudança de viscosidade devido ao cisalhamento durante a extrusão e a tendência de queda após a colocação são fatores muito importantes que exercem um efeito considerável nas propriedades de manuseio de compósitos fluidos (Lee et al., 2010).

Com os resultados do presente estudo, as duas primeiras hipóteses nulas, que se referem a variação do monómero funcional e do rácio pó/líquido nas resinas experimentais auto-adesivas não afetarem significativamente as propriedades reológicas destes materiais, foram rejeitadas. As resinas compostas auto-adesivas experimentais apresentaram um comportamento não-Newtoniano, ou seja, à medida que a força da taxa de cisalhamento aumentava, a viscosidade diminuía. O mesmo foi observado no estudo de Beun et al. (2009), onde os autores investigaram o comportamento reológico de resinas compostas experimentais fluidas e avaliaram a influência de cada componente, tanto orgânico quanto inorgânico, em suas propriedades viscoelásticas, testando modelos de formulações experimentais. Os resultados mostraram que de todas as misturas estudadas, as que possuíam na composição o Bis-GMA/TEGDMA demonstraram um

comportamento Newtoniano, enquanto as resinas compostas experimentais flowables demonstraram serem fluidos não-Newtonianos, de cisalhamento fino. Os mesmos autores relataram que as propriedades viscoelásticas complexas destas resinas compostas devem-se às interações entre o *microfiller* e às moléculas de monómero. A modificação das propriedades químicas e físicas da superfície das partículas poderia melhorar as suas propriedades de fluxo e, portanto, os seus desempenhos de manuseio clínico. Os autores observaram ainda que a viscosidade dos materiais aumentaram a medida que aumentou o teor de partículas de carga. Ou seja, a adição de cargas inorgânicas muda totalmente a forma como os materiais não polimerizados irão fluir (Beun et al., 2009; Lee et al., 2003). Segundo Leinfelder et al. (1998), em geral, a viscosidade dos compósitos é afetada pelo tipo e proporção dos componentes da matriz de resina, pelo tamanho e forma da carga inorgânica e pelo conteúdo da carga. Em particular, o entrelaçamento entre as partículas de carga e as interações de interface entre as partículas de carga e a matriz de resina desempenham um papel importante na manifestação das propriedades viscoelásticas (Lee et al., 2010). O mesmo foi observado no presente estudo, sendo que, as maiores viscosidades foram observadas para os rácios de 1.9 e menor viscosidade para os rácios de 2.5, para todos os monómeros avaliados, como seria expectável.

No resultado do presente estudo, também houve variação da viscosidade quando consoante ao monómero funcional incluído na composição da resina composta. Sabe-se que, de acordo com Beun et al. (2009), uma viscosidade da matriz orgânica que varie entre 1 Pa s e 2 Pa s, tem um bom desempenho clínico e, automaticamente, boas propriedades mecânicas (Beun et al., 2009). Sendo assim, os resultados do ensaio de viscosidade mostraram que todas as resinas compostas autoadesivas *flowables* formuladas com o MDP, em todos os rácios selecionados, apresentaram viscosidade aceitável entre essa variação (1,12 até 2,86 mPa s). No que toca aos outros monómeros funcionais, o GDPM no rácio 1.9 (1,61 mPa s) e o HEMA no rácio de 1.9 (1,40 mPa s), apresentaram viscosidade entre o valor considerado para bom desempenho clínico, de acordo com Beun et al., (2009).

Ainda enquanto a viscosidade, de acordo com os resultados do presente estudo, pode-se dizer que, as resinas experimentais formuladas com o monómero MDP foram menos viscosas, sendo estatisticamente diferentes quando comparado com as formulações do GPDM e HEMA, enquanto estes dois outros monómeros não apresentaram diferenças estatisticamente significantes entre eles em relação a viscosidade. Uma vez que a viscosidade está correlacionada com a estrutura molecular dos monómeros (Moszner &

Salz, 2001), o monômero 10-MDP é uma molécula caracterizada por dois grupos funcionais: um grupo fosfato que o torna ligável ao mineral apatita e um grupo metacrilato copolimerizável, separados por uma grande cadeia intermediária. Essa estrutura confere a hidrofobicidade desejada e também estabilidade à degradação quando comparada a outros monômeros funcionais que possuem cadeias intermediárias mais curtas ou outros grupos químicos, como 4-META ou Fenil-P (Feitosa et al., 2014). Segundo Delgado et al. (2021) o 10-MDP tem solubilidade muito maior quando em contato com os monômeros UDMA/PPGDMA e esta em um peso molecular maior do que 20% do peso molecular da resina composta, devido a sua cadeia intermediária ser mais longa, sendo possível que essa solubilidade tenha interferido na viscosidade do mesmo. Apesar de que, no presente estudo, o monômero MDP constitui 10% do peso molecular da resina experimental. Além disso, o MDP pode ter um efeito complexo na viscosidade versus tempo e nas taxas de difusão molecular devido a possíveis interações dos grupos fosfato. Essas interações podem ocorrer entre as moléculas de MDP, causando agregação no núcleo da matriz e nas superfícies das partículas hidrofílicas (Yoshihara et al., 2019).

Na atual investigação, o teste de arranhão foi utilizado, como um teste rápido de rastreio, para determinar as propriedades auto-adesivas, das resinas experimentais, às diferentes formulações sobre a superfície da dentina. Investigações já realizadas avaliaram as resistências adesivas de resinas compostas *flowables* utilizando ensaios de tração e cisalhamento. Estes ensaios, no entanto, não refletem com precisão a falha adesiva entre o agente de união e a superfície do dente, por mostrarem vários modos de falha adesivas, sendo ineficazes em resistências adesivas muito baixas (Kusakabe et al., 2016).

De acordo com o que foi testado por Kusakabe et al. (2016), o teste de arranhão mede a força necessária para delaminar um adesivo de película fina da superfície e expressar a força de descolamento adesivo entre o agente de união e a superfície do dente. Este teste de arranhão é útil para avaliar a ligação entre uma fina camada de material e um determinado substrato. Neste estudo, os autores verificaram que os valores obtidos por este teste podem depender da dureza de penetração dos materiais na estrutura dentinária. Os autores comentaram ainda que os resultados obtidos pareciam estar relacionados com a resistência (microdureza) dos materiais utilizados. Relataram que um dos materiais auto-adesivos (*Fusio Liquid Dentin*) obteve um valor de dureza maior do que os outros dois compósitos avaliados e, teorizaram ainda, que a proporção ou composição da carga incluída foi responsável por algumas diferenças.

No presente estudo, a hipótese nula de que a variação do monómero funcional e suas proporções, nas resinas experimentais auto-adesivas, não afetaria as propriedades adesivas destes materiais, foi rejeitada. No teste de arranhão, as pistas de desgastes foram observadas em todas as formulações testadas, quando submetidos as forças de 15 N e 30 N. Para as resinas formuladas com os monómeros GPDM e HEMA, nos raios de 2.5, quando submetidos as forças de 30 N houve total destaque da resina, o que não aconteceu com as resinas formuladas com o monómero MDP, mesmo no raios de 2.5. Este fator provavelmente deve-se ao fato de que o monómero MDP pode criar um sal de cálcio dentro de um tempo clinicamente realista e essa ligação química mostra estabilidade mesmo após a ultrasonicação (Yoshida et al., 2004). Além disso, os sais de cálcio formados são hidroliticamente estáveis, levando a durabilidade da ligação à longo prazo por meio de nanocamadas automontadas na interface MDP/HAp (Yoshida et al., 2012). Enquanto os monómeros GPDM, estudos sobre a reação do monómero GPDM com hidroxiapatita dentinária são limitados. No entanto, parece que o monómero GPDM pode condicionar o esmalte e a dentina (Khalil Yousef et al., 2015) e a acidez, contudo, não é suficiente para modificar a *smear layer* e permitir a penetração da resina no substrato dentário. Consequentemente, a retenção micromecânica é menor e, subsequentemente, uma menor resistência adesiva é alcançada por estas resinas compostas auto-adesivas (Yazici et al., 2013).

Enquanto que o monómero HEMA, de acordo com Poorzandpoush et al. (2019), por ser hidrofílico, é capaz de melhorar a adesão da resina por ser atraído à sua humidade intrínseca. Assim, podendo efetivamente aumentar a força desta ligação. Contudo, no presente estudo, os resultados da resistência ao descolamento das resinas formuladas com HEMA e GPDM foram inferiores à resina formulada com o monómero MDP, por terem se descolado completamente quando submetidos à força máxima testada, de 30 N.

As maiores viscosidades foram observadas para as resinas experimentais feitas com o monómero GPDM e HEMA, enquanto que o MDP teve uma menor viscosidade. Estes resultados podem ter contribuído também para uma melhor adesão à dentina por parte do MDP, incrementado a sua molhabilidade e contacto íntimo no substrato, vantajoso para a resistência adesivas. Visto que, a viscosidade relativamente alta torna o umedecimento do substrato de ligação ainda mais difícil (Vichi et al., 2013) e limita a difusão dos monómeros na rede de fibras de colágeno (Miyazaki et al., 1995).

De acordo com Fu et al. (2013) a alta viscosidade, a menor molhabilidade e a penetração limitada das resinas compostas auto-adesivos podem resultar em menor

resistência adesiva. Já Iaculli et al. (2021), numa revisão sistemática e meta-análise, puderam concluir que os compósitos auto-adesivos podem ser usados como uma alternativa aos cimentos de ionômero de vidro em odontopediatria, embora os materiais convencionais apresentem melhores valores de resistência de união ao cisalhamento *in vitro*. Ou seja, sabendo da necessidade de novos compostos auto-adesivos com uma boa adesão a estrutura dentinária, que reduza o tempo clínico e que seja menos sensível a técnica, é altamente desejável o contínuo desenvolvimento de novas resinas compostas auto-adesivas *flowables* para obter-se resultados de adesão a estrutura dentinária semelhante as resinas compostas convencionais.

No presente estudo, a análise da viscosidade dos materiais não polimerizados foi realizado, contudo, para melhor perceber a capacidade de molhabilidade destes materiais a estrutura dentinária, um teste que avalie o ângulo de contato para avaliar a hidrofobicidade/hidrofilicidade dos materiais é necessário. Além disso, o teste de arranhão para verificação da força de ruptura de adesão foi realizado com 24 horas após polimerização, estudos que avaliem esta força de ruptura de adesão à longo prazo são necessários. De acordo com Suryawanshi & Behera (2022), ao desenvolver uma nova resina composta para uso nos tecidos dentários, é essencial estudar os vários fatores que podem afetar as propriedades mecânicas destes materiais.

VII. CONCLUSÃO

Segundo os resultados obtidos na presente investigação e considerando todas as limitações inerentes aos estudos laboratoriais, é possível concluir que:

- Os monómeros funcionais presentes na formulação das resinas compostas experimentais, assim como a variação dos rácios de pó/líquido (2.5, 2.2 e 1.9), podem interferir na viscosidade das resinas auto-adesivas experimentais, sendo as resinas experimentais formuladas com o monómero MDP as mais viscosas. Nos diferentes rácios avaliados, as resinas experimentais com os rácios de 1.9 eram menos viscosas.
- A resistência ao deslocamento adesivo, à estrutura dentinária apresentou uma correlação com monómero utilizado na resina composta experimental, assim como os rácios de pó/líquido. Indicando que a resina composta experimental confeccionada com o monómero MDP foi a que apresentou melhores propriedades adesivas.

VIII. RELEVÂNCIA CLÍNICA

As resinas compostas auto-adesivas são ainda muito pouco investigadas. A necessidade de que estes materiais tenham um melhor desempenho clínico é muito desejada em áreas como odontopediatria, odontogeriatría ou em contextos como zonas de guerra ou onde os recursos são limitados, reforçando ainda mais a necessidade de melhorar e estudar estes materiais.

Este estudo, é uma investigação inovadora que teve como objetivo a formulação de novas resinas auto-adesivas, com diferentes monómeros e rácios de pó-líquido. Dado que a viscosidade destas resinas é um fator determinante para uma boa adesão destes materiais a dentina, esta foi um dos fatores investigados. Assim como, à adesão destas novas formulações a dentina, sendo que, uma boa adesão a dentina é o maior desafio dos investigadores quanto a estes materiais.

IX. PERSPETIVAS FUTURAS

Tendo em conta o trabalho de investigação desenvolvido, será relevante no futuro:

- Expandir a avaliação e fiabilidade de um ensaio laboratorial para testar a adesão de materiais com baixa resistência adesiva.
- Testar a influência da viscosidade nas propriedades de manuseio, utilizando um desenho fatorial, com posterior avaliação por diferentes clínicos.

X. BIBLIOGRAFIA

1. Al Sunbul, H., Silikas, N., & Watts, D. C. (2016). Polymerization shrinkage kinetics and shrinkage-stress in dental resin-composites. *Dental Materials*, *32*(8), 998–1006. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2016.05.006>
2. Alshabib, A., Alshehri, A., Jurado, C. A., Alrahlah, A., Almazrou, A., Albuhayri, M., Alnujajm, A., Almuhanha, A., Fischer, N. G., & Algamaiah, H. (2023). Mechanical Stability of Self-Adhesive/Ion-Releasing Resin Composites. *Coatings*, *13*(1), 201. <https://doi.org/10.3390/coatings13010201>
3. Anusavice, K. J., Shen, C., & Rawls, H. R. (2013). *Phillip's Science of Dental Materials: Kenneth J. Anusavice, PhD, DMD ; Chiayi Shen, PhD ; H. Ralph Rawls, PhD* (Edition 12). Elsevier.
4. Baroudi, K., & Rodrigues, J., C. (2015). Flowable Resin Composites: A Systematic Review and Clinical Considerations. *Journal of Clinical and Diagnostic Research*, *9*(6): ZE18-24. <https://doi.org/10.7860/JCDR/2015/12294.6129>
5. Beun, S., Bailly, C., Dabin, A., Vreven, J., Devaux, J., & Leloup, G. (2009). Rheological properties of experimental Bis-GMA/TEGDMA flowable resin composites with various macrofiller/microfiller ratio. *Dental Materials*, *25*(2), 198–205. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2008.06.001>
6. Buonocore, M. G. (1955). A Simple Method of Increasing the Adhesion of Acrylic Filling Materials to Enamel Surfaces. *Journal of Dental Research*, *34*(6), 849–853. <https://doi.org/10.1177/00220345550340060801>
7. Carrilho, E., Cardoso, M., Marques Ferreira, M., Marto, C., Paula, A., & Coelho, A. (2019). 10-MDP Based Dental Adhesives: Adhesive Interface Characterization and Adhesive Stability—A Systematic Review. *Materials*, *12*(5), 790. <https://doi.org/10.3390/ma12050790>
8. Darvell, B. W. (2018). Rheology. Em *Materials Science for Dentistry* (p. 92–120). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101035-8.50004-3>
9. David, C., Cardoso De Cardoso, G., Isolan, C. P., Piva, E., Moraes, R. R., & Cuevas-Suarez, C. E. (2022). Bond strength of self-adhesive flowable composite resins to dental tissues: A systematic review and meta-analysis of in vitro studies. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, *128*(5), 876–885. <https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2021.02.020>

10. Delgado, A. H. S., Almuusa, A., Eshmawi, Y., Xia, W., Ashley, P., & Young, A. M. (2019). Novel self-bonding composites: Resin-dentin interfacial chemistry. *Annals of Medicine*, 51(sup1), 97–97. <https://doi.org/10.1080/07853890.2018.1562698>
11. Delgado, A. H. S., Jamal, H., Young, A., & Ashley, P. (2021). Scoping review of trials evaluating adhesive strategies in pediatric dentistry: Where do simplified strategies lie? *BMC Oral Health*, 21(1), 33. <https://doi.org/10.1186/s12903-021-01395-5>
12. Delgado, A. H. S., Owji, N., Ashley, P., & Young, A. M. (2021). 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>
13. Drummond, J. L. (2008). Degradation, Fatigue, and Failure of Resin Dental Composite Materials. *Journal of Dental Research*, 87(8), 710–719. <https://doi.org/10.1177/154405910808700802>
14. Farooq, A., Bilgrami, A., Faraz, S. A., Qazi, F. U. R., Maqsood, A., Altamash, S., Arora, S., Halim, M. S., Ahmed, N., Das, G., & Heboyan, A. (2023). Comparative evaluation of Sapindus Mukorossi extract with 17% EDTA on smear layer removal in various parts of the tooth root. *Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials*, 21, 228080002311662. <https://doi.org/10.1177/22808000231166210>
15. 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>
16. Ferracane, J. L., Hilton, T. J., Stansbury, J. W., Watts, D. C., Silikas, N., Ilie, N., Heintze, S., Cadenaro, M., & Hickel, R. (2017). Academy of Dental Materials guidance—Resin composites: Part II—Technique sensitivity (handling, polymerization, dimensional changes). *Dental Materials*, 33(11), 1171–1191. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2017.08.188>
17. Fleming, G. J. (2014). Advances in Dental Materials. *Primary Dental Journal*, 3(2), 54–61. <https://doi.org/10.1308/205016814812143950>
18. Fu, J., Kakuda, S., Pan, F., Hoshika, S., Ting, S., Fukuoka, A., Bao, Y., Ikeda, T., Nakaoki, Y., Selimovic, D., Sano, H., & K. Sidhu, S. (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>
19. Goracci, C., Margvelashvili, M., Giovannetti, A., Vichi, A., & Ferrari, M. (2013). Shear bond strength of orthodontic brackets bonded with a new self-adhering flowable resin composite. *Clinical Oral Investigations*, 17(2), 609–617. <https://doi.org/10.1007/s00784-012-0729-x>
 20. 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), 6694. <https://doi.org/10.3390/ma14216694>
 21. 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>
 22. Kaisarly, D., Meierhofer, D., El Gezawi, M., Rösch, P., & Kunzelmann, K. H. (2021). Effects of flowable liners on the shrinkage vectors of bulk-fill composites. *Clinical Oral Investigations*, 25(8), 4927–4940. <https://doi.org/10.1007/s00784-021-03801-2>
 23. Khalil Yousef, M., Abo El Naga, A., Ramadan, R., Fayez, C., & Alshawwa, L. (2015). Does the use of a novel self-adhesive flowable composite reduce nanoleakage? *Clinical, Cosmetic and Investigational Dentistry*, 55. <https://doi.org/10.2147/CCIDE.S80462>
 24. Khangura, S., Seal, K., Estefandiari, S., & et al. ([s.d.]). *Composite Resin Versus Amalgam for Dental Restorations: A Health Technology Assessment*. Canadian Agency for Drugs and Technologies in Health, Health Technology Assessment Report, No. 147, 2018.
 25. Korkmaz, Y., Gurgan, S., Firat, E., & Nathanson, D. (2010). Shear Bond Strength of Three Different Nano-Restorative Materials to Dentin. *Operative Dentistry*, 35(1), 50–57. <https://doi.org/10.2341/09-051-L>
 26. Kunz, P. V. M., Wambier, L. M., Kaizer, M. D. R., Correr, G. M., Reis, A., & Gonzaga, C. C. (2022). Is the clinical performance of composite resin restorations in posterior teeth similar if restored with incremental or bulk-filling techniques? A systematic review and meta-analysis. *Clinical Oral Investigations*, 26(3), 2281–2297. <https://doi.org/10.1007/s00784-021-04337-1>

27. Kusakabe, S., Rawls, H. R., & Hotta, M. (2016). Relationship between thin-film bond strength as measured by a scratch test, and indentation hardness for bonding agents. *Dental Materials*, 32(3), e55–e62. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2015.11.006>
28. L. St-Pierre, L. Chen, F. Qian, & V. Ma (2017). Effect of adhesive filler content on marginal adaptation of class II composite resin restorations. *Journal of Operative and Esthetic Dentistry*, 2(1), 1–7. <https://doi.org/10.14312/2398-029X.2017-1>
29. Latta, M. A., Tsujimoto, A., Takamizawa, T., & Barkmeier, W. W. (2020). In Vitro Wear Resistance of Self-Adhesive Restorative Materials. *The Journal of Adhesive Dentistry*, 22(1), 59–64. <https://doi.org/10.3290/j.jad.a43998>
30. Lee, I., Chang, J., & Ferracane, J. (2008). Slumping resistance and viscoelasticity prior to setting of dental composites. *Dental Materials*, 24(12), 1586–1593. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2008.03.014>
31. Lee, I.-B., Min, S.-H., Kim, S.-Y., & Ferracane, J. (2010). Slumping tendency and rheological properties of flowable composites. *Dental Materials*, 26(5), 443–448. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2010.01.003>
32. Lee, I.-B., Son, H.-H., & Um, C.-M. (2003). Rheologic properties of flowable, conventional hybrid, and condensable composite resins. *Dental Materials*, 19(4), 298–307. [https://doi.org/10.1016/S0109-5641\(02\)00058-1](https://doi.org/10.1016/S0109-5641(02)00058-1)
33. Leinfelder, K. F., Radz, G. M., & Nash, R. W. (1998). A report on a new condensable composite resin. *Compendium of Continuing Education in Dentistry (Jamesburg, N.J.: 1995)*, 19(3), 230–232, 234, 236–237.
34. Lutz, F., & Phillips, R. W. (1983). A classification and evaluation of composite resin systems. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 50(4), 480–488. [https://doi.org/10.1016/0022-3913\(83\)90566-8](https://doi.org/10.1016/0022-3913(83)90566-8)
35. Maas, M. S., Alania, Y., Natale, L. C., Rodrigues, M. C., Watts, D. C., & Braga, R. R. (2017). Trends in restorative composites research: What is in the future? *Brazilian Oral Research*, 31(suppl 1). <https://doi.org/10.1590/1807-3107bor-2017.vol31.0055>
36. Magne, P. (2006). Composite resins and bonded porcelain: The postamalgam era? *Journal of the California Dental Association*, 34(2), 135–147.
37. Magne, P., Mahallati, R., Bazos, P., & So, W.-S. (2008). Direct Dentin Bonding Technique Sensitivity When Using Air/Suction Drying Steps. *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry*, 20(2), 130–138. <https://doi.org/10.1111/j.1708-8240.2008.00164.x>

38. Meerbeek, B. V., Landuyt, K. V., Munck, J. D., Hashimoto, M., Peumans, M., Lambrechts, P., Yoshida, Y., Inoue, S., & Suzuki, K. (2005). Technique-Sensitivity of Contemporary Adhesives. *Dental Materials Journal*, 24(1), 1–13. <https://doi.org/10.4012/dmj.24.1>
39. Milosevic, M. (2016). Polymerization Mechanics of Dental Composites – Advantages and Disadvantages. *Procedia Engineering*, 149, 313–320. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.672>
40. Mitra, S. B., Wu, D., & Holmes, B. N. (2003). An application of nanotechnology in advanced dental materials. *The Journal of the American Dental Association*, 134(10), 1382–1390. <https://doi.org/10.14219/jada.archive.2003.0054>
41. Miyazaki, M., Ando, S., Hinoura, K., Onose, H., & Moore, B. K. (1995). Influence of filler addition to bonding agents on shear bond strength to bovine dentin. *Dental Materials*, 11(4), 234–238. [https://doi.org/10.1016/0109-5641\(95\)80055-7](https://doi.org/10.1016/0109-5641(95)80055-7)
42. Moraschini, V., Fai, C. K., Alto, R. M., & Dos Santos, G. O. (2015). Amalgam and resin composite longevity of posterior restorations: A systematic review and meta-analysis. *Journal of Dentistry*, 43(9), 1043–1050. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2015.06.005>
43. Moszner, N., & Hirt, T. (2012). New polymer-chemical developments in clinical dental polymer materials: Enamel-dentin adhesives and restorative composites. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 50(21), 4369–4402. <https://doi.org/10.1002/pola.26260>
44. Moszner, N., & Salz, U. (2001). New developments of polymeric dental composites. *Progress in Polymer Science*, 26(4), 535–576. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(01\)00005-3](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00005-3)
45. Murase, Y., Kotake, H., Kusakabe, S., Okuyama, K., Tamaki, Y., & Hotta, M. (2020). Use of new scratch test and tensile test for evaluation of bond strength of selfadhesive flowable resin composite for repair of artificial tooth erosion. *Dental Materials Journal*, 39(3), 435–443. <https://doi.org/10.4012/dmj.2019-009>
46. Osorio, R., Cabello, I., Medina-Castillo, A. L., Osorio, E., & Toledano, M. (2016). Zinc-modified nanopolymers improve the quality of resin–dentin bonded interfaces. *Clinical Oral Investigations*, 20(9), 2411–2420. <https://doi.org/10.1007/s00784-016-1738-y>
47. Ozel Bektas, O., Eren, D., Akin, E. G., & Akin, H. (2013). Evaluation of a self-adhering flowable composite in terms of micro-shear bond strength and

- microleakage. *Acta Odontologica Scandinavica*, 71(3–4), 541–546. <https://doi.org/10.3109/00016357.2012.696697>
48. 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>
49. Peterson, J., Rizk, M., Hoch, M., & Wiegand, A. (2018a). Bonding performance of self-adhesive flowable composites to enamel, dentin and a nano-hybrid composite. *Odontology*, 106(2), 171–180. <https://doi.org/10.1007/s10266-017-0324-3>
50. Peterson, J., Rizk, M., Hoch, M., & Wiegand, A. (2018b). Bonding performance of self-adhesive flowable composites to enamel, dentin and a nano-hybrid composite. *Odontology*, 106(2), 171–180. <https://doi.org/10.1007/s10266-017-0324-3>
51. Peumans, M., De Munck, J., Van Landuyt, K., & Van Meerbeek, B. (2015). Thirteen-year randomized controlled clinical trial of a two-step self-etch adhesive in non-carious cervical lesions. *Dental Materials*, 31(3), 308–314. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2015.01.005>
52. 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>
53. Poorzandpoush, K., Shahrabi, M., Heidari, A., & Sadat Hosseinipour, Z. (2019). Shear Bond Strength of Self-Adhesive Flowable Composite, Conventional Flowable Composite and Resin-Modified Glass Ionomer Cement to Primary Dentin. *Frontiers in Dentistry*. <https://doi.org/10.18502/fid.v16i1.1111>
54. Rasines Alcaraz, M. G., Veitz-Keenan, A., Sahrman, P., Schmidlin, P. R., Davis, D., & Iheozor-Ejiofor, Z. (2014). Direct composite resin fillings versus amalgam fillings for permanent or adult posterior teeth. *Cochrane Database of Systematic Reviews*. 31;(3):CD005620. <https://doi.org/10.1002/14651858.CD005620.pub2>
55. 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), 4963. <https://doi.org/10.3390/ma15144963>

56. Seoane, H. (2022). A influência do envelhecimento na estabilidade química, cor e polimerização de materiais restauradores auto-adesivos: estudo exploratório. Instituto Universitário Egas Moniz.
57. Suryawanshi, A., & Behera, N. (2022). Dental composite resin: A review of major mechanical properties, measurements and its influencing factors. *Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik*, 53(5), 617–635. <https://doi.org/10.1002/mawe.202100326>
58. Türkmen, C., Sazak-Oveçoğlu, H., Günday, M., Güngör, G., Durkan, M., & Oksüz, M. (2010). Shear bond strength of composite bonded with three adhesives to Er,Cr:YSGG laser-prepared enamel. *Quintessence International (Berlin, Germany: 1985)*, 41(6), e119-124.
59. Van Canneyt, K., & Verdonck, P. (2014). Mechanics of Biofluids in Living Body. Em *Comprehensive Biomedical Physics* (p. 39–53). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53632-7.01003-0>
60. Van Landuyt, K. L., Snauwaert, J., De Munck, J., Peumans, M., Yoshida, Y., Poitevin, A., Coutinho, E., Suzuki, K., Lambrechts, P., & Van Meerbeek, B. (2007). Systematic review of the chemical composition of contemporary dental adhesives. *Biomaterials*, 28(26), 3757–3785. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.04.044>
61. Van Meerbeek, B., Yoshihara, K., Van Landuyt, K., 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. *The Journal of Adhesive Dentistry*, 22(1), 7–34. <https://doi.org/10.3290/j.jad.a43994>
62. Van Meerbeek, B., Yoshihara, K., Yoshida, Y., Mine, A., J., D. M., & K.L., V. 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>
63. 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>
64. 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>

65. World Health Organization. (2022). *Global oral health status report: Towards universal health coverage for oral health by 2030* (Geneva).
66. Yahia, A., Mantellato, S., & Flatt, R. J. (2016). Concrete rheology. Em *Science and Technology of Concrete Admixtures* (p. 97–127). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100693-1.00007-2>
67. Yazici, A. R., Agarwal, I., Campillo-Funollet, M., Munoz-Viveros, C., Antonson, S. A., Antonson, D. E., & Mang, T. (2013). Effect of laser preparation on bond strength of a self-adhesive flowable resin. *Lasers in Medical Science*, 28(1), 343–347. <https://doi.org/10.1007/s10103-012-1158-4>
68. Yoshida, Y., Nagakane, K., Fukuda, R., Nakayama, Y., Okazaki, M., Shintani, H., Inoue, S., Tagawa, Y., Suzuki, K., De Munck, J., & Van Meerbeek, B. (2004). Comparative Study on Adhesive Performance of Functional Monomers. *Journal of Dental Research*, 83(6), 454–458. <https://doi.org/10.1177/154405910408300604>
69. Yoshida, Y., Yoshihara, K., Nagaoka, N., Hayakawa, S., Torii, Y., Ogawa, T., Osaka, A., & Meerbeek, B. V. (2012). Self-assembled Nano-layering at the Adhesive Interface. *Journal of Dental Research*, 91(4), 376–381. <https://doi.org/10.1177/0022034512437375>
70. Yoshihara, K., Nagaoka, N., Yoshida, Y., Van Meerbeek, B., & Hayakawa, S. (2019). Atomic level observation and structural analysis of phosphoric-acid ester interaction at dentin. *Acta Biomaterialia*, 97, 544–556. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.08.029>

Anexo I
ANEXOS

AUTORIZAÇÃO PARA REALIZAÇÃO DO TRABALHOP DE PROJETO FINAL DO
MESTRADO INTEGRADO EM MEDICINA DENTÁRIA
NO LABORATORIO DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS E
NANOTECNOLOGIAS (NANOMATLAB)
E NO LABORATÓRIO DE INVESTIGAÇÃO EM BIOMATERIAIS
(BIOMATLAB)
DO INSTITUTO SUPERIOR TECNICO

Declara-se que a aluna **Carolina de Andrade Lima Chaves**,

Encontra-se autorizada a usar as instalações do Laboratório de Materiais Nanoestruturados e Nanotecnologias (NANOMATLAB) do Departamento de Engenharia Mecânica do Instituto Superior Técnico, e do Laboratório de Investigação em Biomateriais (BIOMATLAB) do Departamento de Engenharia Química do mesmo Instituto para a realização da investigação intitulada: “Determinação do impacto da variação da viscosidade em resinas compostas auto-adesivas experimentais: adesão e propriedades reológicas”.

Lisboa, 3 de Novembro de 2022



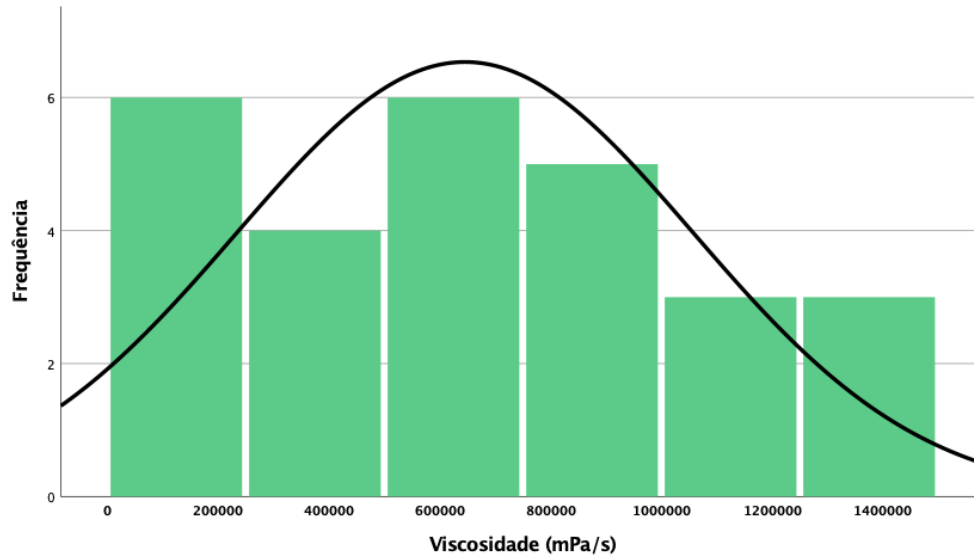
Ana Paula Serro
Professora Associada
do Departamento de Engenharia Química
do Instituto Superior Técnico
e Coordenadora do Grupo BIOMAT

BIOMAT
RESEARCH GROUP

Determinação do Impacto da Variação da Viscosidade em Resinas Compostas Auto-adesivas Experimentais: Adesão e Propriedades Reológicas

Anexo II

Teste de normalidade para os resultados de viscosidade



Histograma com os valores de viscosidade, seguindo uma distribuição aproximadamente normal.