



INSTITUTO UNIVERSITÁRIO EGAS MONIZ

MESTRADO INTEGRADO EM MEDICINA DENTÁRIA

**A INFLUÊNCIA DO ENVELHECIMENTO NA ESTABILIDADE
QUÍMICA, COR E POLIMERIZAÇÃO DE MATERIAIS
RESTAURADORES AUTO-ADESIVOS: ESTUDO
EXPLORATÓRIO**

Trabalho submetido por
Helena Isabel Soares Jorge Seoane
para a obtenção do grau de Mestre em Medicina Dentária

novembro de 2022



INSTITUTO UNIVERSITÁRIO EGAS MONIZ

MESTRADO INTEGRADO EM MEDICINA DENTÁRIA

**A INFLUÊNCIA DO ENVELHECIMENTO NA ESTABILIDADE
QUÍMICA, COR E POLIMERIZAÇÃO DE MATERIAIS
RESTAURADORES AUTO-ADESIVOS: ESTUDO
EXPLORATÓRIO**

Trabalho submetido por
Helena Isabel Soares Jorge Seoane
para a obtenção do grau de Mestre em Medicina Dentária

Trabalho orientado por
Prof. Doutor António Sales Delgado

novembro de 2022

DEDICATÓRIA

Por ti e para ti mana,

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto Universitário Egas Moniz, a minha casa nestes últimos 5 anos.

Ao Prof. Doutor António Delgado, muito obrigada pelo apoio e motivação constante. Graças a si, e apesar de todas as adversidades, consegui efetuar este trabalho, do qual me orgulho muito e que espelha todos os seus ensinamentos. Foi sem dúvida a melhor pessoa que me poderia ter acompanhado nesta jornada.

Ao Prof. Doutor Mário Polido, pela disponibilidade e acesso ao Laboratório de Biomateriais.

A vocês pai e avós. A vida não vos concedeu a hipótese de poder estar presente nesta etapa, mas sei, com certeza, que estão muito orgulhosos.

À minha mana Alda, a quem estarei eternamente grata. Graças a ti cheguei aqui. Não existem palavras que cheguem para exprimir o meu apreço por tudo o que fizeste por mim. És a minha inspiração. Desde sempre, agora e para sempre.

Aos meus irmãos Anabela e Felipe, obrigada por tudo o que fizeram e têm feito por mim.

Aos meus sobrinhos Santiago, André e Leonor, de quem eu gosto muito.

Ao meu colega de Box João Araújo. Um especial obrigado por teres sido um grande amigo, tanto nos momentos bons, como nos menos bons. Obrigada por me ajudares a ser uma melhor pessoa e profissional. Foste sem dúvida quem mais me marcou neste percurso.

À minha querida amiga Tatiana Stroynova, que me é tão especial.

Aos meus grandes amigos Maria Ribeiro e Antonio Carmona, *sabéis que os quiero mucho*.

Aos meus amigos do IEL, Mateu Pinto Coelho e André Martinez, por me terem proporcionado momentos tão bem passados.

A todos os que me viram entrar e se mantiveram após 5 anos. Em especial, Guilherme Veríssimo, Luísa Lima, Bernardo Costa e Duarte Cataludo.

Às amigas mais recentes que o IUEM me proporcionou, e que eu tanto valorizo. Tatiana Coimbra, Nelya Hetsko e Iryna Potomska.

Um grande agradecimento aos professores Ana Vieira, Bruno Vargas Pinto, Cecília Rozan e Alzira Cavacas, por todo o conhecimento transmitido e apoio neste percurso académico.

RESUMO

Objetivos: Verificar, após envelhecimento acelerado, as alterações na estabilidade química, estabilidade de cor e polimerização de uma resina composta *flowable* auto-adesiva, em comparação com uma resina composta universal comercial.

Materiais e métodos: Foram confeccionados 30 discos (em anéis metálicos; 10x1 mm), a partir das resinas compostas Filtek™ Z250 (3M™ ESPE™, St. Paul, Minesota, EUA), grupo de controlo, e Constic™ (DMG, Hamburgo, Alemanha), uma resina auto-adesiva comercial. Armazenaram-se durante 2 meses, numa estufa a 60°C (Memmert INE 400, Alemanha), de modo a simular um envelhecimento acelerado usando um modelo de *Arrhenius*. Ambas as resinas foram testadas em 5 momentos temporais (tempo zero, 1 dia, 1 semana, 1 mês e 2 meses). Foi estudada a cinética de polimerização ($n=3$), pondo os discos não polimerizados em contacto com o cristal de ATR (técnica de reflexão total atenuada), adquirindo espectros contínuos de FTIR (Spectrum One, Perkin-Elmer, Beaconsfield, Reino Unido), durante 20 min, utilizando a região de 700-4000 cm^{-1} , a uma resolução de 4 cm^{-1} . Obteve-se espectros antes, durante e depois de 20 s de fotopolimerização. Com os dados espectrais, avaliou-se a estabilidade química, taxa de conversão extrapolada ($D_{C,\text{max}}$) e a taxa de polimerização ($R_{p,\text{max}}$), em tempo real. Para avaliar a estabilidade de cor, nos mesmos tempos de estudo ($n=3$), utilizou-se o espectrofotómetro SpectroShade™ Micro (MHT Optic Research, Suíça) registando a cada medição os três parâmetros de cor CIELAB (L^* , a^* e b^*).

Resultados: Com base nos espectros de ATR-FTIR, nenhuma das resinas pareceu sofrer significativas alterações químicas, após 2 meses de envelhecimento acelerado. Houve um impacto significativo do envelhecimento sobre a média de taxa de conversão ($p<0,001$). De forma similar, também se notou uma redução nas taxas de polimerização máxima, medidas para ambas as resinas (ANOVA; $Z=203,722$; $p<0,001$). A ANOVA *two-way* confirmou que o tipo de resina composta não teve influência sobre a estabilidade de cor ($F=0,94$; $p=0,34$), enquanto que a variável tempo teve sim um impacto significativo sobre a variação de cor (ΔE) (ANOVA *two-way*, $F=4,6$; $p=0,013$).

Conclusão: A técnica de ATR-FTIR mostrou-se indicada para avaliar a estabilidade química das resinas convencionais e auto-adesivas. Nas resinas compostas auto-adesivas verificaram-se alterações dos níveis de absorvância mas sem grandes alterações químicas. A presença de um monómero ácido não pareceu contribuir para a uma maior degradação das resinas. A alteração de cor foi potenciada pelo envelhecimento.

Palavras-chave: FTIR, estabilidade química, estabilidade de cor, auto-adesiva

ABSTRACT

Objectives: To determine, after accelerated aging, the changes in chemical stability, colour stability and polymerization kinetics of a flowable self-adhesive resin composite, compared to a conventional commercial universal composite resin.

Materials and Methods: 30 discs (in metal circlips; 10x1 mm) were made from Filtek™ Z250 resin composites (3M™ ESPE™, St. Paul, Minnesota, USA), the control group, and Constic™ (DMG, Hamburg, Germany), a commercial self-adhesive composite. They were stored for 2 months in a 60°C incubator (Memmert INE 400, Germany) in order to simulate accelerated ageing, using an Arrhenius model. Both composites were tested at 5 time intervals (time zero, 1 day, 1 week, 1 month and 2 months). The polymerization kinetics ($n=3$) was studied by placing the unpolymerized discs in contact with the ATR crystal (attenuated total reflection technique), acquiring continuous FTIR spectra (Spectrum One, Perkin-Elmer, Beaconsfield, UK), for 20 min, using the region of 700-4000 cm^{-1} , at a resolution of 4 cm^{-1} . Spectra were obtained before, during and after 20 s of photopolymerisation. With the spectral data, chemical stability, extrapolated conversion rate ($D_{C,\text{max}}$) and polymerization rate ($R_{p,\text{max}}$) were evaluated in real time. To evaluate colour stability, at the same study times ($n=3$), a SpectroShade™ Micro spectrophotometer (MHT Optic Research, Switzerland) was used recording at each measurement the three CIELAB colour parameters (L^* , a^* and b^*).

Results: Based on the ATR-FTIR spectra, none of the composites appeared to undergo significant chemical changes after 2 months of accelerated ageing. There was a significant impact of aging on the mean $D_{C,\text{max}}$ ($p<0.001$). Similarly, a reduction in $R_{p,\text{max}}$, measured for both composites, was also noted (ANOVA; $Z=203.722$; $p<0.001$). The two-way ANOVA confirmed that the type of resin composite had no influence on the colour stability ($F=0.94$; $p=0.34$), while the time variable did have a significant impact on colour variation (ΔE) (ANOVA two-way, $F=4.6$; $p=0.013$).

Conclusion: ATR-FTIR seems to be indicated to study the chemical stability of conventional and self-adhesive resin composites. Regarding self-adhesive composites changes in absorbance levels were noted, without major chemical changes in functional groups. The presence of an acidic monomer does not seem to potentiate the degradation of these composites. Changes in colour stability were potentiated by the ageing factor.

Keywords: FTIR, colour stability, chemical stability, self-adhesive

INDICE GERAL

I. INTRODUÇÃO	17
1. POLÍMEROS USADOS EM MEDICINA DENTÁRIA	17
1.1. MONÓMEROS	17
1.2. MATERIAIS RESTAURADORES DIRETOS POLIMÉRICOS	21
1.3. SISTEMAS ADESIVOS	22
1.4. RESINAS COMPOSTAS	24
1.5. RESINAS COMPOSTAS AUTO-ADESIVAS	26
2. LIMITAÇÕES DAS RESINAS COMPOSTAS ATUAIS	27
2.1. POLIMERIZAÇÃO	27
2.2. ESTABILIDADE DE COR	29
2.3. ESTABILIDADE QUÍMICA E DEGRADAÇÃO	29
2.4. TOXICIDADE	30
2.5. E NAS RESINAS AUTO-ADESIVAS?	31
3. ESPECTROSCOPIA DE INFRA-VERMELHOS POR TRANSFORMADA DE <i>FOURIER</i> E ESTUDOS DE ESTABILIDADE DE COR	32
3.1. CONCEITO DE FTIR	32
3.2. APLICAÇÃO DE FTIR EM MEDICINA DENTÁRIA	32
3.3. MEDIÇÃO DE ESTABILIDADE DE COR	33
4. ENQUADRAMENTO	35
II. OBJETIVOS	37
III. HIPÓTESES DE ESTUDO	37
IV. MATERIAIS E MÉTODOS	39
1. PROTOCOLO EXPERIMENTAL	39
1.1. MATERIAIS UTILIZADOS	39
1.2. MÉTODOS	39
1.3. ANÁLISE ESTATÍSTICA	46

V. RESULTADOS	47
1. ESTABILIDADE QUÍMICA.....	47
1.1. COMPARAÇÃO ESPECTRO INICIAL <i>VERSUS</i> FINAL DE ATR-FTIR	47
1.2. TAXA DE CONVERSÃO E TAXA DE POLIMERIZAÇÃO	50
2. ESTABILIDADE DE COR.....	53
VI. DISCUSSÃO	55
1.1. JUSTIFICATIVA E ESTABILIDADE QUÍMICA.....	55
1.2. CINÉTICA DE POLIMERIZAÇÃO	58
1.3. ESTABILIDADE DE COR	60
1.4. LIMITAÇÕES DO ESTUDO	63
VII. CONCLUSÃO	65
1.1. RELEVÂNCIA CLÍNICA	66
1.2. PERSPETIVAS FUTURAS.....	67
VIII. BIBLIOGRAFIA	69

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química dos monómeros funcionais Fenil-P, MDP e 4-META (Adaptado de Tagami e Seki, n.d).....	18
Figura 2. Estrutura química dos dimetacrilatos Bis-GMA, UDMA e TEGDMA (Adaptado de Zafar et al., 2015).	20
Figura 3. Técnicas adesivas (Adaptado de Sezinando, 2014).	23
Figura 4. Composição geral das RC (Adaptado de Schrickler, 2017)	23
Figura 5. Ilustração da polimerização (Adaptado de Tilbrook et al., 2003).....	27
Figura 6. Coordenadas $L^*a^*b^*$ (Adaptado de Joiner, 2004),.....	34
Figura 7. Imagem da RC 3M™ Filtek™ Z250 e da RC Constic™.....	39
Figura 8. Imagem da estufa (Memmert INE 400, Alemanha) a 60 °C.....	41
Figura 9. Preparação da amostra para a obtenção do espectro contínuo por FTIR....	42
Figura 10. Fotopolimerizador de luz LED sem fios (DB-686-1B - Coxo, Foshan, China)	42
Figura 11. Passos para a confeção de discos de RC.	44
Figura 12. Espectrofotómetro SpectroShade Micro (MHT, Niederhasli, Suíça).	45
Figura 13 A/B. Espectros da RC auto-adesiva Constic™ antes (T0) e após envelhecimento acelerado. Espectro A – RC não polimerizada, e espectros B – após polimerização.	47
Figura 14 A/B. Espectros da RC Filtek™ Z250 antes (T0) e após envelhecimento acelerado. Espectro A – RC não polimerizada, e espectros B – após polimerização....	48
Figura 15. Gráfico de barras para a taxa de conversão, que mostra as médias de taxa de conversão máxima, em percentagem. As barras de erro é o erro padrão da média (Bonferroni, $p>0,05$).	51
Figura 16. Gráfico de barras para a taxa de polimerização, que mostra as médias de taxa de polimerização máxima, em percentagem. As barras de erro representadas são o erro padrão da média (Bonferroni, $p<0,05$). Letras diferentes representam diferenças estatisticamente significativas. Na RC Constic™ é possível inferirem-se diferenças de T0, T1D e T1W para T1M e T2M. Para a RC Filtek™ Z250, verificaram-se diferenças de T0 para T1M e T0 para T2M. Também de T1D e T1W para T1M.....	51
Figura 17. Gráfico de barras para a variação de cor, que mostra as médias de R_p,max , em percentagem. As barras de erro representadas são o erro padrão da média. Letras diferentes representam diferenças estatisticamente significativas. Na diferença de T0	

para T2M verificaram-se diferenças estatisticamente significativas (Bonferroni, $p < 0,05$).

..... 53

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. <i>Tabela das RC utilizadas e respectivas composições químicas, fabricantes, lotes e validades.</i>	39
Tabela 2. <i>Tabela com os grupos funcionais relevantes e números de onda respectivos</i>	50
Tabela 3. <i>Tabela com os valores de estatística descritiva para $D_{C,max}$ e $R_{p,max}$ das RC Constic™ e Filtek™Z250 em cada estadio temporal, médias e erro padrão (entre parêntesis). Diferenças estatisticamente significativas podem ser verificadas, na mesma coluna, sempre que as letras em sobrescrito não forem coincidentes (Bonferroni, $p<0,05$).</i>	52

Lista de Equações

Equação 1. *Equação de Arrhenius*

Equação 2. *Equação para calcular a taxa de envelhecimento acelerado (r)*

Equação 3. *Equação utilizada para calcular a taxa de conversão ($D_{C,max}$)*

Equação 4. *Equação utilizada para calcular ΔE*

Lista de Siglas

10-MDP ou MDP - 10- metacrilóiloxidecildihidroeno fosfato

4-MET - 4-metacrilóxiétil trimelitato

4-META- 4- metacrilóxiétil-trimelitato-anidrido

ADM- *Academy of Dental Materials*

ATR - Técnica de reflexão total atenuada (*Attenuated Total Reflectance*)

Bis-GMA – Bisfenol-A-glicidil-dimetacrilato

CIE - Comissão Internacional de Iluminação (*Commission Internationale de l'Eclairage*)

CIELAB - Comissão Internacional de Iluminação L* a*b* (*Commission Internationale de l'Eclairage L* a* b**)

Fenil-P - 2-metacrilóxiétil fenil hidroeno fosfato

FTIR - Espectroscopia de Infra-vermelhos por Transformada de *Fourier* (*Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*)

GPDM - Dimetacrilato de glicerofosfato

H₃PO₄ - Ácido ortofosfórico

HAp - Hidroxiapatite

HEMA - 2-hidroxiétilmetacrilato

ISO - *International Standards Organization*

LED - *Light Emitting Diode*

MD - Medicina Dentária

MMA - Metil metacrilato

RC - Resinas compostas

SA- Sistemas adesivos

TEGDMA - Trietilenoglicol-dimetacrilato

UDMA - Dimetacrilato de uretano

Lista de símbolos e unidades

Δa - Delta a

Δb - Delta b

ΔE - Delta E

ΔL - Delta L

A - Fator pré-exponencial de *Arrhenius*

cm⁻¹ - Centímetros recíprocos

D_{C,max} - Taxa de conversão extrapolada

E - Energia

E_a - Energia de ativação

K - Constante

N/A - Não disponível

Q₁₀ - Coeficiente de taxa de reação

r - Taxa de envelhecimento acelerado

R_{p,max} - Taxa de polimerização

TA - Temperatura ambiente

TE - Temperatura de envelhecimento

T - Temperatura

vol% - Percentagem volúmica

I. INTRODUÇÃO

1. POLÍMEROS USADOS EM MEDICINA DENTÁRIA

Na Medicina Dentária (MD) contemporânea, para substituir o tecido dentário perdido, dá-se preferência a materiais conservadores e idealmente biomiméticos. O biomimetismo é uma disciplina que tem por objetivo o estudo dos mecanismos e estruturas presentes na natureza, com a finalidade de conceber, geralmente, novos biomateriais (Zafar et al., 2020). Neste sentido, materiais de resina, que mimetizam algumas propriedades do dente natural à base de monómeros de metacrilato são os mais usados, atualmente, como materiais restauradores diretos. Este é o caso das resinas compostas (RC) e dos sistemas adesivos (SA) (Pratap et al., 2019). Estes materiais, a certa medida, conseguem mimetizar os tecidos mineralizados do dente nas suas propriedades óticas, mas também mecânicas.

Os monómeros utilizados em MD são geralmente soluções líquidas e viscosas, que sofrem um processo de endurecimento, passando de um estado de gel a sólidos quando se dá a polimerização – conversão de várias unidades repetidas de monómeros, em longas cadeias poliméricas. Assim, os polímeros definem-se como macromoléculas compostas por uma repetição de unidades, que podem ser iguais ou diferentes, ligados entre si (Anusavice, Shen & Rawls, 2013; Peutzfeldt, 1997; Rokaya et al., 2018). Atualmente, os polímeros desempenham um papel importante nas diferentes áreas da MD, estando presentes nas próteses dentárias, materiais restauradores, adesivos dentários, coroas provisórias, entre muitos outros (Deb, 1998).

Os polímeros têm boas propriedades físicas e químicas, revelando um desempenho mecânico e biológico muito satisfatório, baixo custo de produção, e facilidade de processamento (Rokaya et al., 2018). Isto permite que estes materiais possam ser adaptados para uma vasta gama de aplicações em MD, pois consoante a sua estrutura química, este terá diferentes propriedades e indicações clínicas (Xu et al., 2017).

1.1. MONÓMEROS

De modo a explicar os polímeros usados com materiais restauradores diretos, é necessário rever a sua composição química, nomeadamente os monómeros que os constituem. Como anteriormente mencionado, as RC e os SA são materiais à base de resina geralmente constituídos por monómeros de metacrilato (Xu et al., 2017). Existem vários tipos de monómeros de metacrilato usados em RC e SA. Os monómeros convencionais podem ser

generalizados em dois tipos: monometacrilatos, sem capacidade de reticulação e polimetacrilatos, com capacidade de reticulação. Os primeiros, têm normalmente um grupo polimerizável, já os de reticulação têm dois (grupo vinil ou $-C=C-$), ou mais. Os monometacrilatos formam polímeros lineares na polimerização, já os monómeros de reticulação formam polímeros com ligações cruzadas entre as diferentes cadeias formadas. Em comparação com os polímeros lineares, estes últimos demonstraram possuir uma melhor resistência mecânica (Van Landuyt et al., 2007).

Para além de um grupo metacrilato, os monómeros poderão apresentar também um grupo químico particular, designado como grupo funcional, que irá conferir funções específicas ao monómero. Assim, ganham o nome de monómeros funcionais (Van Landuyt et al., 2007). Dando exemplos específicos, o monómero 10-metacrililoxididecildihidrogeno fosfato (MDP ou 10-MDP), o 4- metacriloxietil-trimelitato-anidrido (4-META) ou 2-metacriloxietil fenil hidrogeno fosfato (Fenil-P) são monómeros funcionais com grupos ácidos. Estes monómeros são monometacrilatos, pois contêm um grupo metacrilato (Fig. 1) (Nikaido et al., 2011; Yoshida et al., 2004).

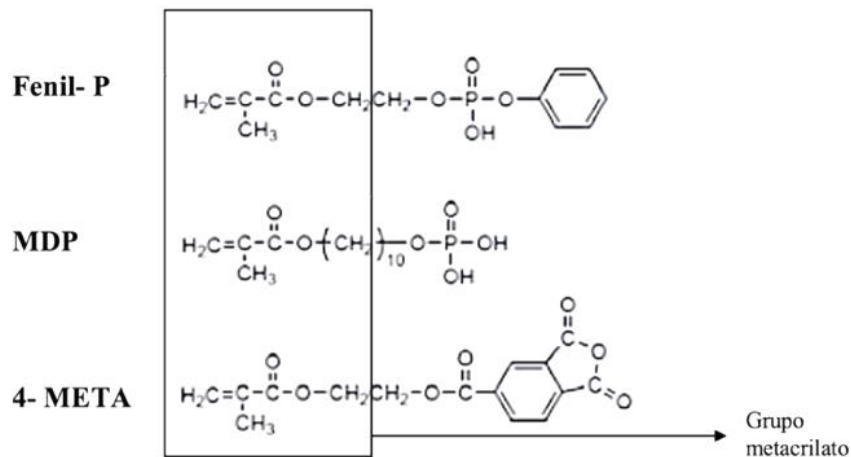


Figura 1. Estrutura química dos monómeros funcionais Fenil-P, MDP e 4-META

(Adaptado de Tagami e Seki, n.d).

Os grupos carboxílicos (4-META) e fosfato (10-MDP e Fenil-P) destes monómeros funcionais têm a capacidade de se ligarem ao cálcio presente na hidroxiapatite [Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂] (HAp) através de ligações iônicas (Giannini et al., 2015; Yoshihara et al., 2013). A HAp é a forma mineral mais abundante no dente humano (Teruel et al.,

2015). Esta propriedade torna-os atrativos no planeamento de materiais com tecnologia auto-adesiva (Van Landuyt et al., 2007).

O monómero Fenil-P foi introduzido em 1976, pela empresa japonesa Kuraray. Anos depois, a sua estrutura molecular foi melhorada, dando origem ao monómero 10-MDP. Após o seu sucesso como componente de um cimento dentário, incorporou-se o monómero MDP nos SA, criando assim uma adesão química ao substrato dentário (Kuraray, 2018).

Considerando o monómero 10-MDP, este é essencialmente um promotor de adesão devido ao grupo do dihidrogenofosfato, capaz de ionizar na presença de água dissociando-se em dois protões, capaz de desmineralizar ou promover a formação de um sal. No que toca à longevidade clínica e estabilidade da ligação formada, o 10-MDP é considerado o *gold standard* atual dos monómeros adesivos (Roh, Shin & Hong, 2020; Van Landuyt et al., 2007). Estruturalmente, a longa cadeia carboxílica torna este monómero bastante hidrofóbico, como consequência, o 10-MDP é relativamente estável em hidrólise. A hidrólise é uma reação química que consiste na clivagem, por a água, das ligações covalentes dos ésteres (Schuurmans et al., 2021). Os monómeros hidrofílicos e iónicos são vulneráveis à hidrólise, devido à presença de ligações de ésteres. Cujos tipos de ligação se encontra presente na maioria nos monómeros convencionais (Liu et al., 2011).

Já o monómero 4-META surgiu no Japão em 1979. O seu anidrido 4-metacriloxietil trimelitato (4-MET), começou por ser bastante utilizado como promotor de adesão e mais tarde como monómero com habilidade desmineralizante. A sua popularidade deve-se em parte ao seu fácil método de síntese e ao facto de estar livre de patente. Os dois grupos carboxílicos ligados ao grupo aromático fornecem propriedades ácidas e, portanto, desmineralizantes, formando assim uma ligação iónica com cálcio presente na HAp (Fig. 1) (Chang et al., 2002; Van Meerbeek et al., 2020).

Considerado agora os dimetacrilatos, estes monómeros constituem a matriz orgânica das RC, mas também dos SA, sendo os monómeros de corpo (incluídos em maior percentagem). Os exemplos mais comuns são: Bisfenol-A dimetacrilato de glicidil (Bis-GMA), dimetacrilato de uretano (UDMA), e o dimetacrilato de trietilenoglicol (TEGDMA) (Fig. 2) (Soh, Sellinger & Yap, 2006; Xu et al., 2017).

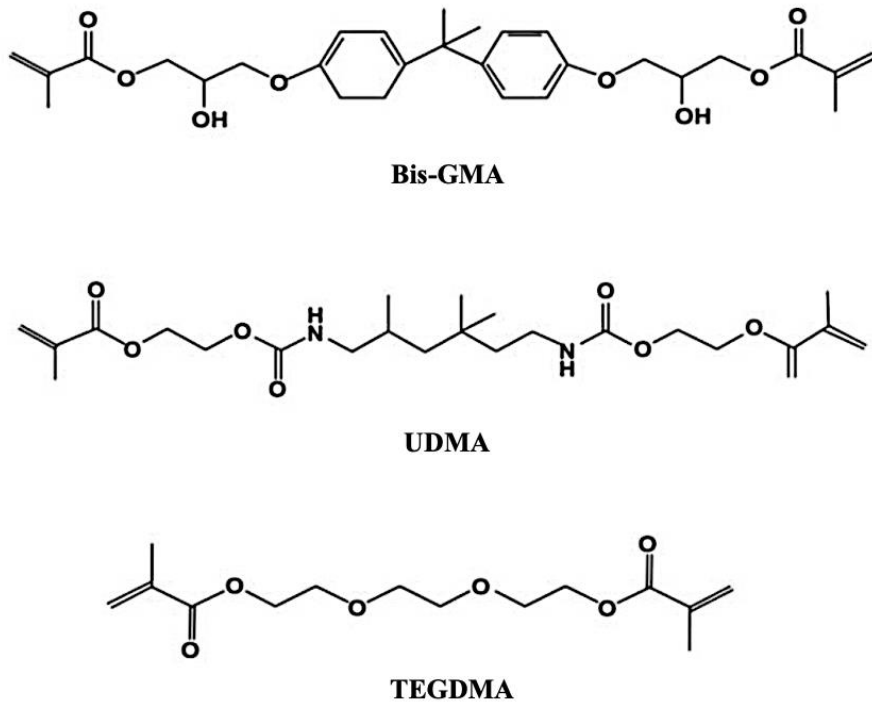


Figura 2. Estrutura química dos dimetacrilatos Bis-GMA, UDMA e TEGDMA

(Adaptado de Zafar et al., 2015).

O início da dentisteria moderna foi marcado pela descoberta da formulação do monómero Bisfenol-A-glicidil-dimetacrilato (Bis-GMA), patenteada por Bowen, no início da década de 1960. Este é o dimetacrilato mais comumente utilizado. O seu grande peso molecular e baixa concentração de ligações duplas proporcionam baixa volatilidade, baixa contração de polimerização e rápida polimerização (Barszczewska-Rybarek, 2019; Xu et al., 2017). Contudo, o monómero Bis-GMA, possui uma alta viscosidade, complicando a sua manipulação. Posto isto, é típico utilizarem-se diluentes como o trietilenoglicol-dimetacrilato (TEGDMA) e, para reduzir a viscosidade. O TEGDMA, que é menos viscoso e tem excelentes características de polimerização, é frequentemente utilizado como diluente das RC à base de dimetacrilato de uretano (UDMA) e Bis-GMA. Como o UDMA tem um peso molecular mais elevado e menos ligações duplas por unidade de peso, geralmente sofre menos contração do que o TEGDMA. Portanto, o TEGDMA tem vindo a ser substituído pelo UDMA (Chen, 2010; Ferracane, 1994; Puckett et al., 2007; Xu et al., 2017).

1.2. MATERIAIS RESTAURADORES DIRETOS POLIMÉRICOS

Os polímeros representam a base da MD restauradora moderna. A interação dos materiais poliméricos com o tecido dentário, está presente no dia a dia clínico. De facto, a própria dentina, na sua porção orgânica, é maioritariamente constituída por fibras de colagénio, que representa um polímero natural (Thomé et al., 2015).

Em dentisteria moderna, os materiais restauradores usados, podem ser classificados como materiais diretos e indiretos. Os materiais diretos são aplicáveis pelo clínico diretamente na estrutura dentária, geralmente numa só consulta. Já os indiretos, por norma, são materiais preparados num laboratório por indicação do clínico, e poderão necessitar de duas ou mais consultas (ADA Council on Scientific Affairs, 2003). No que concerne ao ramo da dentisteria, alguns exemplos de materiais restauradores diretos à base de polímeros são: o ionómero de vidro, o ionómero de vidro modificado por resina, as RC e os SA (Anusavice, Shen & Rawls, 2013; Puckett et al., 2007; Van Foreest, 1998). Em diante, pretende-se dar especial ênfase aos dois últimos materiais mencionados.

As RC são o material restaurador mais utilizado para restabelecer a forma, função e estética do tecido dentário perdido (Hilton et al., 2013). Estas são formadas por quatro componentes principais: uma matriz orgânica composta pelos diferentes monómeros já abordados; partículas de carga inorgânica como o quartzo, sílica coloidal ou outros vidros; moléculas iniciadoras da polimerização; e os organossilanos, que promovem a ligação das partículas de carga à matriz (Anusavice, Shen & Rawls, 2013; Alla et al., 2013; Thomé et al., 2015).

Em comparação com a amálgama, as RC possibilitam uma maior conservação da estrutura dentária, pois não dependem de um preparo cavitário retentivo para uma boa adesão, mas sim dos SA atuais (Cadenaro et al., 2019). Já os SA são soluções solvatadas de diferentes monómeros de resina, hidrofílicos e hidrofóbicos, que podem existir num frasco único ou separados, dependendo da estratégia adesiva. Estes materiais e a sua química permitem-nos atuar como um tratamento de superfície ao esmalte e à dentina conferindo-lhes recetividade aos materiais restauradores que são colocados posteriormente. Estes contêm na sua composição monómeros, poderão ter partículas de carga, iniciadores e estabilizadores (Sezinando, 2014; Xu et al., 2017).

Ao longo dos anos, as RC e os SA têm sido o foco de muita investigação, justificando a sua natural evolução ao longo dos últimos anos (Thomé et al., 2015). Com a compreensão da sua composição, evolução, complexidade e diferenças entre a grande variedade de materiais atualmente disponíveis, o Médico Dentista poderá ter um maior discernimento sobre qual aplicar na sua prática clínica (Rueggeberg, 2002).

1.3. SISTEMAS ADESIVOS

Após a abordagem dos monómeros que estão incorporados nos SA, é também importante compreender que tipos de SA existem, quais as diferentes composições, aplicações e interações com a estrutura dentária. O objetivo da utilização dos SA é conseguir uma ótima adesão e, por conseguinte, selamento, entre o material restaurador e o substrato dentário (Perdigão, Reis, & Loguercio, 2013).

No entanto, é necessário considerar a composição do dente, a fim de se compreender como influenciam os SA (Fig. 3) (Sofan et al., 2017). O esmalte constitui uma estrutura cristalina altamente mineralizada, constituído na sua maioria por prismas de HAp (cerca de 96% em peso). A dentina é um tecido que forma a maior porção da estrutura dentária. Tal como o esmalte, é composta principalmente por HAp mas em menor quantidade (cerca de 70% em peso). Já a sua porção orgânica é maioritariamente colagénio tipo I (aproximadamente 20%). Comparativamente, a adesão é muito mais eficaz no esmalte, que é composto principalmente de HAp e tem um baixo teor de água. Já a dentina tem uma natureza húmida e orgânica (Boushell & Sturdevant, 2013; Perdigão, Reis, & Loguercio, 2013; Perdigão, Swift, & Walter 2014; Thomé et al., 2015).

Na década de 1950, Buonocore introduziu um conceito revolucionário que provou melhorar a adesão ao esmalte, tornando-o no pioneiro da MD minimamente invasiva. A técnica baseava-se em efetuar um tratamento prévio da superfície com ácido ortofosfórico. Este feito, foi possível através da adesão micromecânica, que consiste na infiltração por capilaridade dos monómeros de resina, nas microporosidades do esmalte geradas pelo condicionamento ácido (Nakabayashi, Nakamura & Yasuda, 1991; Perdigão, Reis, & Loguercio, 2013; Sezinando, 2014; Sofan et al., 2017).

Sempre que a estrutura é preparada com um instrumento rotatório ou manual, os componentes orgânicos e inorgânicos residuais formam a *smear layer* (camada de detritos) na superfície. A *smear layer* penetra nos túbulos dentinários formando os *smear*

plugs (“rolhas” de detritos). A remoção da *smear layer* e dos *smear plugs* com soluções ácidas resultam num aumento do fluxo de fluido sobre a superfície dentinária exposta. Este fluido pode interferir com a adesão, porque as RC hidrofóbicas não aderem a substratos hidrofílicos (Boushell & Sturdevant, 2013).

No início dos anos 90, a introdução dos SA *etch-and-rinse* (condicionar e lavar) de três passos representou uma revolução na MD adesiva. No final dos anos 90, procurou-se simplificar o processo de adesão, através da redução dos passos clínicos. Por isso, foram introduzidos os SA *self-etch* (auto-condicionantes) de dois passos ou de um passo, caso o frasco misturasse os componentes hidrofílicos e hidrofóbicos. Mais recentemente surgiram os SA universais (Nakabayashi, Nakamura & Yasuda, 1991; Sezinando, 2014; Sofan et al., 2017). Para uma melhor compreensão da aplicação dos SA, é possível classificá-los mediante as suas etapas clínicas (Fig. 3).

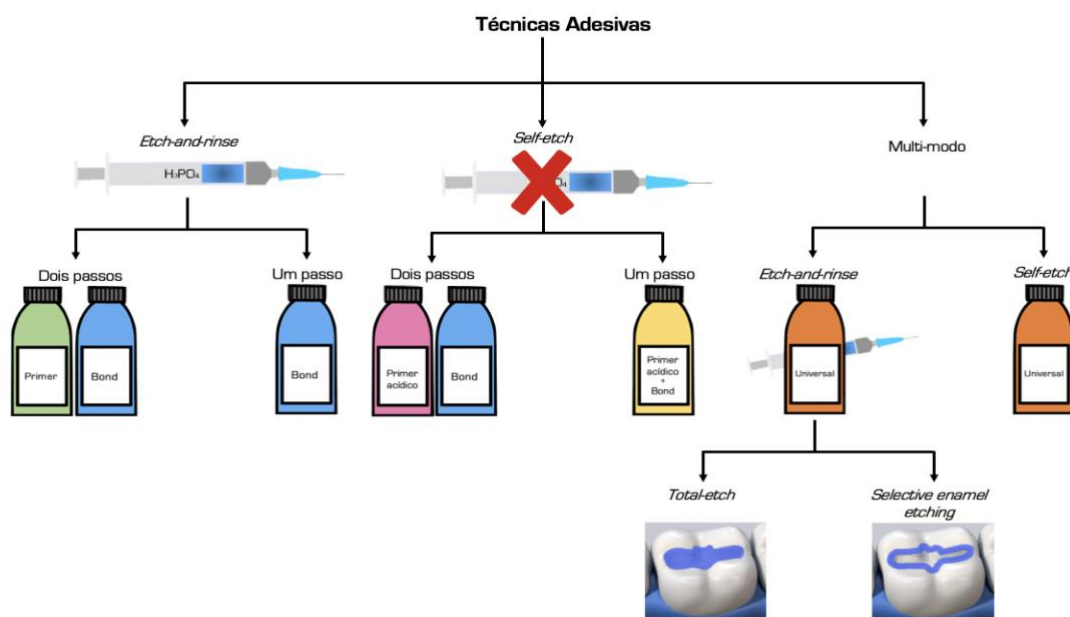


Figura 3. Técnicas adesivas

(Adaptado de Sezinando, 2014).

Assim, as técnicas adesivas contemporâneas dependem de como os sistemas adesivos interagem com a *smear layer* - dissolvendo-a ou tornando-a permeável (Sezinando, 2014).

Os SA *etch-and-rinse* caracterizam-se pelo inicial condicionamento ácido, responsável pela total remoção da *smear layer* e dos *smear plugs*. Sendo possível utilizar uma técnica de 2 ou de 3 passos (Sezinando, 2014; Sofan et al., 2017). Já a técnica *self-etch* foi introduzida dado à sensibilidade à humidade dentinária que a técnica *etch-and-rinse* pressupunha, e com o intuito de reduzir o tempo de trabalho clínico. Esta técnica incorpora a *smear layer* na adesão e não tem um passo de condicionamento ácido prévio. Pode existir como 1 ou 2 passos (Sezinando, 2014; Sofan et al., 2017).

Os sistemas adesivos universais, ou multi-modo, podem ser utilizados com a técnica *self-etch* ou *etch-and-rinse*. Ou inclusive uma combinação de ambos, *self-etch* na dentina e *etch-and-rinse* no esmalte, conhecido como *selective enamel etching* (condicionamento seletivo do esmalte). Assim, conseguimos garantir a desmineralização necessária no esmalte sem comprometer a adesão à dentina, evitando o *overetching* (Sofan et al., 2017).

Os adesivos universais diferem dos *self-etch* na sua composição monomérica. Um dos monómeros popularmente encontrado nos SA universais é o 10-MDP (Sofan et al., 2017; Van Meerbeek et al., 2020).

1.4. RESINAS COMPOSTAS

Assim como o prévio condicionamento ácido da estrutura dentária, as RC também representaram um dos grandes avanços na MD. O termo RC, ou compósito, refere-se à combinação de dois ou mais materiais com diferente composição, neste caso uma matriz orgânica (matriz) e outra inorgânica (partículas de carga), como anteriormente explicado (Moszner & Hirt, 2012; Portela et al., 2010). A sua composição geral está representada na Figura 4.

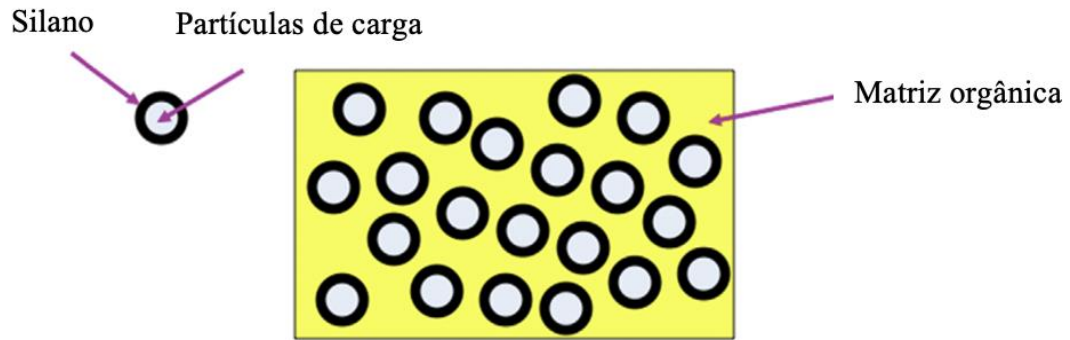


Figura 4. Composição geral das RC

(Adaptado de Schricker, 2017).

Os constituintes mais comuns que compõem a matriz orgânica são dimetacrilatos como o Bis-GMA, UDMA, TEGDMA ou o monometacrilato 2-hidroxietilmetacrilato (HEMA) (Kowalska, Sokolowski & Bociong, 2021). Devido à alta viscosidade do Bis-GMA, os fabricantes adicionam tipicamente monómeros de menor peso molecular e mais fluídos, como o TEGDMA. Com uma menor viscosidade, torna-se mais fácil a incorporação de partículas de carga na matriz, diminuindo assim a contração de polimerização (Hilton, Ferracane & Broome, 2013; Portela et al., 2010). As partículas de carga são geralmente um tipo de vidro radiopaco (silicatos), vidros de bário ou óxido de zircônio, adicionada à matriz para melhorar as propriedades físicas do material (Kowalska, Sokolowski & Bociong, 2021). As cargas, ao diminuir a quantidade de matriz resinosa, melhoram a translucidez; reduzem o coeficiente de expansão térmica, a contração de polimerização e conferem dureza e maior resistência ao desgaste (Kowalska, Sokolowski & Bociong, 2021; Thomé et al., 2015). Com a evolução da composição das RC, o tamanho das partículas de carga incorporadas, têm tido menores dimensões. Ao ter partículas inorgânicas menores, possibilitam um melhor acabamento, as restaurações são mais uniformes; e há uma menor biodegradação do material, contração de polimerização, alteração de cor e infiltração bacteriana (Ferracane, 2011; Hilton, Ferracane & Broome, 2013). Assim, é possível classificar os diferentes tipos de RC, desde a sua introdução, as macroparticuladas (também chamadas de convencionais), microparticuladas, híbridas (incluindo micro-híbridas e nanohíbridas), e as nanoparticuladas (Thomé *et al*, 2015; Kowalska, Sokolowski & Bociong, 2021; Moszner & Hirt, 2012). Por outro lado, outro método de classificação das RC, menos utilizado, baseia-se na sua consistência, sendo

exemplo, as *flowable* (fluidas) e convencionais ou convencional (com maior viscosidade), que permitem a escultura (Moszner & Hirt, 2012).

Os componentes inorgânicos unem-se à matriz orgânica, mediante o seu revestimento por moléculas de silano. Após a polimerização, a porção orgânica dos grupos de metacrilato formam uma rede tridimensional (Zimmerli et al., 2010). Estes materiais restauradores são tipicamente fotopolimerizáveis, e têm na sua composição fotoiniciadores presentes na matriz, sendo possível salientar os sistemas de canforquinona-aminas aromáticas. A polimerização ocorre quando estes são ativados pela luz azul (Xu et al., 2017).

1.1. RESINAS COMPOSTAS AUTO-ADESIVAS

A verdade é que a utilização dos SA, apesar de bem estabelecida e protocolada, envolve múltiplas etapas, aumentando a probabilidade de erro em cada uma, é bastante sensível à técnica e ainda muito propensa à degradação ao longo do tempo (Van Meerbeek et al., 2005). Com a natural evolução, e de forma a minimizar a probabilidade de erro e o tempo envolvido, procuraram-se melhorias na formulação e simplificação destes materiais (Vichi et al., 2013). Nos últimos anos, as RC auto-adesivas foram desenvolvidas não só para simplificar os procedimentos clínicos, mas também para, eventualmente, eliminar a etapa mais sensível do procedimento restaurador: a aplicação do sistema adesivo (Ferracane, 2011; Pfeifer, 2017).

Em comparação com uma RC convencional, as RC auto-adesivas são resinas *flowable* que beneficiam da adição de um monómero funcional ácido, que apenas existe na composição de SA. Para além disso, por serem *flowable*, podem ser utilizadas para penetrar em pequenas cavidades classe I e II, de fossas e fissuras do dente, evitando a necessidade de remover estrutura dentária adicional (Jordehi, Shahabi & Akbari, 2019; Moszner & Hirt, 2012).

Para a adesão direta ao esmalte e à dentina (tal como nos SA *self-etch*), estes materiais contêm monómeros funcionais responsáveis pela adesão. Alguns monómeros funcionais foram desenvolvidos e adicionados à sua composição para servirem de promotores de adesão à HAp (Pfeifer, 2017; Makishi et al., 2015). Para além do 10-MDP, monómeros funcionais como o 4-META, ou o dimetacrilato de glicerofosfato (GPDM), também têm

sido incorporados na sua composição. Este monómero funcional exibe propriedades acídicas, condiciona a estrutura dentária, liga-se ao cálcio, e tem dois grupos de metacrilato funcionais, que podem polimerizar com outros monómeros de metacrilato (Jordehi, Shahabi & Akbari, 2019). Contudo, a literatura comprovou que o 10-MDP é o monómero *gold-standard* da adesão, pois, as publicações relativas à interação do GPDM com a HAp são escassas (Wang, *et al.*, 2017).

Graças aos seus monómeros acídicos, estas RC condicionam parcialmente o substrato dentário e teoricamente incorporariam a *smear layer*, formando a camada híbrida (Vichi *et al.*, 2013). Tal não acontece, como exemplificado em alguns estudos *in vitro* (Delgado *et al.*, 2019; Inglês *et al.*, 2022).

2. LIMITAÇÕES DAS RESINAS COMPOSTAS ATUAIS

2.1. POLIMERIZAÇÃO

Os monómeros das RC e dos SA convertem-se em polímeros através de uma reação de polimerização por adição de radicais livres (Fig. 5) (Anusavice, Shen & Rawls, 2013). O ótimo desempenho destes materiais restauradores diretos, está relacionado com a sua polimerização, que normalmente é acompanhada de uma redução volumétrica do mesmo. Um polímero ocupa menos volume do que os monómeros, que contraem e aproximam-se durante a reação. Este fenómeno que não pode ser evitado, é conhecido como contração da polimerização. Durante a polimerização, a distância entre cadeias de monómeros é reduzida quando as fracas forças *Van der Waals* são convertidas em ligações covalentes (Anusavice, Shen & Rawls, 2013; Soares *et al.*, 2017).

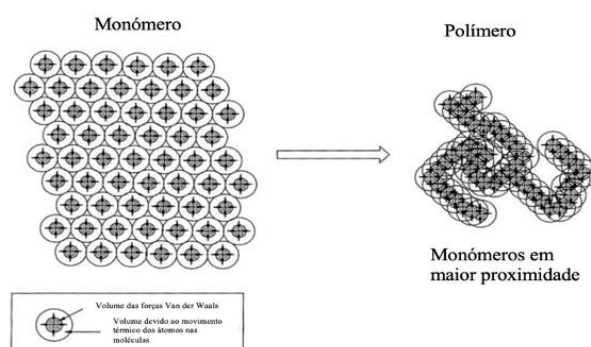


Figura 5. Ilustração da polimerização

(Adaptado de Tilbrook *et al.*, 2003).

A contração de polimerização pressupõe um problema clínico, pois pode resultar em fissuras internas e marginais, permitindo a infiltração de bacteriana e a subsequente formação de lesões de cárie secundária. Tal desadaptação, também pode levar à fratura da restauração (Hilton, Ferracane, & Broome, 2013).

A polimerização adequada transforma os monómeros numa estrutura polimérica complexa. As RC e os SA iniciam o processo de polimerização ao absorver a luz numa gama específica de comprimento de onda, dependendo do fotoiniciador em questão, mas geralmente de cerca de 400 e 500 nm; uma vez ativada a canforoquinona (fotoiniciador), esta reage com a amina aromática, caso existente, para produzir radicais livres (Abed et al., 2015; Chen, 2010; Ferracane, 2011). O número de ligações duplas de carbono (C=C) presentes nos monómeros, que são convertidos em ligações simples (C-C) para formar as cadeias de polímeros durante o processo de polimerização, é chamada taxa de conversão ($D_{C,max}$) e geralmente é expressa em percentagem. Clinicamente, é impossível distinguir as diferenças na $D_{C,max}$ (Cadenaro et al., 2019; Hilton, Ferracane, & Broome, 2013). Além disso, não existe uma conversão total (100%) dos monómeros em polímeros, uma vez que a reação de polimerização é inevitavelmente incompleta (Abed, Sabry & Alrobeigy, 2015; Khanna, 2021).

Apesar do sofisticado desenvolvimento e cuidado na produção, as alterações irreversíveis das propriedades originais são inevitáveis e isto limita a longevidade da restauração. Tal deterioração ao longo do tempo é referida como envelhecimento (Szczesio-Wlodarczyk et al., 2020). Tem-se vindo a comprovar que, a ineficiente polimerização destes materiais poliméricos, traduz-se em eventos prejudiciais, tais como, menor resistência na interface resina-dentina, solubilização de monómeros (eventual toxicidade), hidrolisação e biodegradação enzimática (Delgado & Young, 2021a; Spencer et al., 2010). Portanto, para um melhor prognóstico clínico destes materiais, é essencial determinar o tempo de vida útil do polímero. Na maioria dos casos, a vida útil do polímero é estimada através da utilização do envelhecimento acelerado com o aumento de fatores ambientais, por exemplo, temperatura. Por isso procuram-se constantemente melhorias para reduzir o risco de fracasso do tratamento (Szczesio-Wlodarczyk et al., 2020).

2.2. ESTABILIDADE DE COR

As propriedades físicas e mecânicas das RC são diretamente influenciadas $D_{C,max}$ alcançado durante a polimerização. Uma baixa $D_{C,max}$ proporciona às RC propriedades mecânicas inferiores, bem como menor estabilidade de cor e consequente libertação e degradação de monómeros (Abed, Sabry & Alrobeigy, 2015). A estabilidade da cor é uma propriedade importante a considerar ao executar uma restauração estética. Esta é definida como a capacidade de um material resistir às alterações de cor, sendo influenciada pelo ambiente, composição e fatores sensíveis da técnica (Mathias et al., 2015; Sulaiman et al., 2021). Apesar do grande desenvolvimento nos últimos anos das formulações de RC, a sua alteração de cor continua a ser um dos maiores problemas a longo prazo (Mathias et al., 2015; Ren et al., 2012).

Esta alteração é devido a fatores extrínsecos e intrínsecos. Os intrínsecos, mais relevantes para o âmbito deste trabalho, são determinados pelos monómeros, fotoiniciadores e matriz inorgânica. Estes materiais quando polimerizados corretamente, sofrem alterações de cor imperceptíveis derivado de causas intrínsecas (Ren et al., 2012). Também a hidrofiliabilidade das RC está relacionada com a a estabilidade de cor a longo prazo, sendo parte dos fatores intrínsecos (Mathias et al., 2015). As RC com maior absorção de água e hidrofílicas, tais como as *flowable*, são mais suscetíveis à alteração de cor, pois os pigmentos são absorvidos juntamente com a água (Mathias et al., 2015; Kim et al., 2013).

O Médico Dentista deve intervir na prevenção ou redução da alteração de cor mediante a adequada técnica de realização das restaurações, controlo das mesmas e, na instrução pacientes enquanto à sua higiene oral e hábitos que possam interferir na estabilidade de cor do material (Mathias et al., 2015).

2.3. ESTABILIDADE QUÍMICA E DEGRADAÇÃO

A perceção das cores está relacionada com a reflexão da luz, que é afetada por alterações na matriz orgânica, amins e iniciadores nas RC após o envelhecimento (Delgado, 2021). Por isso, é importante avaliar as alterações químicas que os materiais restauradores sofrem com o tempo. A estabilidade química é a capacidade que um material tem em

preservar as mesmas propriedades e características, que possuía no momento do fabrico, durante o período de armazenamento (D'Alpino et al., 2014).

Desde a data de fabrico o material sofre alterações nas suas propriedades físicas e mecânicas, porém estas podem não ser necessariamente perceptíveis clinicamente, mas podem influenciar a longevidade das restaurações (D'Alpino et al., 2014). A composição de cada um dos materiais influencia as propriedades funcionais dos mesmos. Como as RC são essencialmente de natureza polimérica, o seu desempenho laboratorial e clínico ao longo do tempo, está intimamente relacionado com o perfil de degradação da sua estrutura e configuração (D'Alpino et al., 2014; Drummond, 2008).

A hidrólise, é considerada como uma das principais razões para a degradação da RC no meio intra-oral, pois resulta numa redução da força das ligações e do complexo restaurador (Santos et al., 2013). Para além da degradação hidrolítica dos polímeros, esta pode ser também mecânica ou enzimática. A degradação química é definida como um processo de cisão da cadeia, no qual as cadeias são clivadas em oligómeros e, posteriormente, em monómeros (Mousavinasab, 2011). Os monómeros funcionais presentes nas RC auto-adesivas tais como o 10-MDP, 4-META ou GPDM poderão acelerar a degradação da RC devido à sua natureza acídica. Quando o conteúdo dos monómeros acídicos e de água são aumentados, passa a haver uma maior hidrofília, levando a uma maior taxa de sorção de solvente, e conseqüentemente, menor estabilidade hidrolítica (Tay et al., 2001; Han et al., 2007), justificando a sua necessidade de investigação.

2.4. TOXICIDADE

A hidrólise e degradação dos componentes da RC pode resultar em efeitos tóxicos e danificação dos tecidos moles, tais como tecidos mucosos ou pulpares, através da libertação de monómeros não reagidos, radicais livres e fotoiniciadores (Delgado, 2021; Ferracane, 1994; Zhang et al., 2016).

Após a fotopolimerização, os monómeros residuais podem ser libertados das restaurações diretas para a saliva ou outros fluidos corporais em contacto. Acredita-se que a eluição dos monómeros residuais contribui para a degradação das RC. A quantidade de

monómeros eluídos é frequentemente associada à $D_{C,max}$ (Zhang et al., 2016). Pois, com uma maior extensão da reação de polimerização, maior será esta taxa e menos monómeros residuais estarão disponíveis para serem eluídos (Ferracane, 1994; Leprince et al., 2013).

Deste modo, o prognóstico clínico das restaurações RC está comprometido. Pois como efeito subsequente da eluição e degradação dos componentes da RC, existe uma influência no seu desempenho clínico, no aspecto estético das restaurações, biocompatibilidade do material e ocorrem alterações dimensionais (Ferracane, 1994; Lima et al., 2018).

2.5. E NAS RESINAS AUTO-ADESIVAS?

Enquanto às RC auto-adesivas, a contração de polimerização, a baixa conversão de monómeros e a adesão à dentina, têm sido objeto de estudo na área da MD. Por isto, o prognóstico destas restaurações, continua a ser uma preocupação (Makishi et al., 2015).

Alguns estudos *in vitro* e *in vivo* efetuados demonstraram que, este material, apesar de promissor, ainda apresenta fracos resultados (Peterson et al., 2018; Makishi et al., 2015; Sabbagh et al., 2017). Em particular, a menor quantidade de partículas de carga na sua composição, origina uma menor resistência mecânica, níveis de módulo de elasticidade mais baixos e maior contração de polimerização, quando comparadas com as RC convencionais (Jordehi, Shahabi e Akbari., 2019; Vichi et al., 2013). Pelo que, por enquanto, não tem indicação para ser um material restaurador oclusal (grandes classe I e II de *Black* sujeitas a *stress* mastigatório) dos dentes posteriores, devido às elevadas forças oclusais a que estariam submetidos (Vichi et al., 2013).

Os monómeros hidrofílicos destes materiais auto-adesivos, em comparação com as RC convencionais, têm uma maior tendência à absorção de água, levando à expansão da matriz e desintegração polimérica. Consequentemente, as propriedades mecânicas são largamente afetadas (Peterson et al., 2018).

No que toca à adesão, devido à pouca eficácia adesiva das RC auto-adesivas, os fabricantes sugeriram o prévio condicionamento ácido com ácido ortofosfórico (H_3PO_4), melhorando assim a resistência à microinfiltração destes materiais, pelo menos *in vitro*.

Contudo, não iria de encontro ao seu inicial propósito (eliminar as etapas clínicas processo adesivo) (Pfeifer, 2017; Sabbagh et al., 2017). Posto isto, ainda não foram superadas as dificuldades relacionadas com a fraca molhabilidade destes materiais, viscosidade e consequente efeito detrimental na adesão, portanto, ainda é necessário melhorar as formulações existentes no mercado (Delgado, 2021; Peterson et al., 2018; Valizadeh et al., 2020). Mais ainda, estudos do seu perfil de degradação e estabilidade constituem uma lacuna na evidência atual.

3. ESPECTROSCOPIA DE INFRA-VERMELHOS POR TRANSFORMADA DE *FOURIER* E ESTUDOS DE ESTABILIDADE DE COR

3.1. CONCEITO DE FTIR

A espectroscopia é definida como o estudo da interação entre a radiação electromagnética e a matéria. Por norma, as transições vibracionais ocorrem em torno dos números de onda 400-4000 cm^{-1} , o que significa que as técnicas de espectroscopia para transições vibracionais incluem Espectroscopia de Infra-Vermelhos e Raman (Delgado & Young, 2021a).

A Espectroscopia de Infra-vermelhos por Transformada de *Fourier* (FTIR) é uma técnica não invasiva e quimicamente específica que pode ser utilizada para estudar uma vasta gama de aplicações biomédicas. Em particular, a utilização da imagem FTIR na técnica de reflexão total atenuada (ATR) (Golden Gate ATR, Specac Ltd., Orpington, Reino Unido) tem atraído muita atenção devido à pequena, mas bem controlada, profundidade de penetração e o correspondente comprimento de percurso de luz infravermelha para a amostra. Isto permitiu o estudo de amostras contendo grandes quantidades de água, bem como alcançar uma maior resolução espacial proporcionada pelo elevado índice de refração do acessório ATR. Esta é uma técnica em que o material é posicionado diretamente no topo de um cristal (neste caso um diamante) e o feixe de infra-vermelhos penetra através do cristal na superfície inferior do material, e reflete de volta para deteção (Chan & Kazarian, 2016; Delgado & Young, 2021b; Scherzer, 2002).

3.2. APLICAÇÃO DE FTIR EM MEDICINA DENTÁRIA

Recentemente, a FTIR tem sido utilizada para avaliar a composição química de materiais dentários (Delgado & Young, 2021a). É um método simples, fácil e suficientemente

sensível para identificar diferentes grupos e ligações químicas. É principalmente útil para monitorizar alterações durante reações, usando a aquisição espectral contínua, permitindo compreender que grupos químicos mudam (Ferracane et al., 2017). Enquanto às RC, é importante ter em conta a $D_{C,max}$, pois é uma característica muito importante do material, uma vez que está significativamente correlacionada com as suas propriedades mecânicas, contração de polimerização, resistência ao desgaste e eluição de monómeros. Posto isto, a $D_{C,max}$ é frequentemente medida para avaliar a eficiência da polimerização, através da análise das ligações duplas remanescentes no espectro de FTIR (Leprince et al., 2013). Assim, é o método ideal para avaliar mudanças químicas do mesmo material ao longo do tempo, sendo que já foi usado na literatura com esse fim, em investigação de materiais (Young, 2002; Hofko et al., 2018).

3.3. MEDIÇÃO DE ESTABILIDADE DE COR

Em 1976, a Comissão Internacional de Iluminação (CIE), de forma a obter uma padronização, definiu uma classificação de cor, o CIELAB (Comissão Internacional de Iluminação $L^* a^* b^*$). Esta baseia-se na percepção da cor baseada em três recetores de cor (vermelho, verde e azul) do olho. O espaço de cor do CIELAB representa um espaço de cor uniforme, com distâncias iguais correspondentes a diferenças de cor percebidas iguais (Fig. 6).

Os espectrofotómetros têm sido utilizados para a medição da cor de uma vasta gama de materiais e substratos, e foi considerado o aparelho mais preciso para medir a estabilidade de cor de materiais dentários (Kim-Pusateri et al., 2007; Sikri, 2010). Contudo, a utilização generalizada do espectrofotómetro na investigação dentária e em ambientes clínicos foi limitada pelo facto de o equipamento ser complexo e dispendioso (Joiner, 2004).

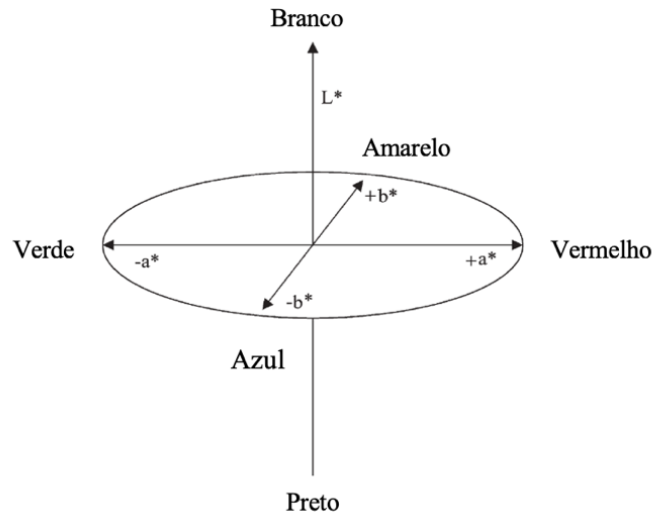


Figura 6. Coordenadas $L^*a^*b^*$

(Adaptado de Joiner, 2004).

Neste espaço tridimensional, os três eixos são L^* ; a^* e b^* . Sendo o valor L^* zero preto e o L^* 100 branco. O valor a^* é uma medida da cor vermelha (positivo a^*) ou do verde (negativo a^*). O valor b^* é uma medida de amarelo (positivo b^*) ou de azulado (negativo b^*). As coordenadas a^* e b^* aproximam-se do zero para cores neutras (branco, cinzento) e aumentam de magnitude para cores mais saturadas ou intensas. A vantagem deste sistema é que as diferenças de cor podem ser expressas em unidades que podem ser relacionadas com a percepção visual e significado clínico (Joiner, 2004).

4. ENQUADRAMENTO

Posto tudo o que foi abordado até aqui, este estudo surge como uma necessidade, uma vez que os estudos sobre esta classe de RC são ainda escassos (Poitevin et al., 2013) e existem inúmeras questões por serem respondidas.

A vida útil das RC é um tema de elevado interesse e relevo, uma vez que alguns componentes das formulações atuais, nomeadamente monómeros funcionais, devido à sua natureza acídica, podem não ser estáveis e podem sofrer degradação ao longo do tempo (D'Alpino et al., 2014). A introdução destes monómeros em RC para fins auto-adesivos foi justificado para garantir adesão aos substratos de uma forma mais fácil e cómoda, para o clínico e paciente. Contudo, o impacto destes monómeros em certas propriedades como a estabilidade química, perfil de polimerização e estabilidade de cor após envelhecimento é ainda desconhecido. Como estes monómeros estão frequentemente presentes na composição das RC auto-adesivas, e existe um escasso número de estudos comparativos entre os monómeros funcionais, torna-se pertinente efetuar investigações que permitam formular materiais auto-adesivos, com o intuito de alcançar uma prática clínica mais previsível e segura (Delgado & Young, 2021b; Salerno et al., 2011). Por isso, é importante comparar materiais auto-adesivos (que ainda necessitam de otimização), com outros materiais que apresentam um desempenho fiável. Recorrendo à espectroscopia de FTIR em combinação com a utilização do espectrofotómetro, é possível efetuar o estudo da estabilidade química, cor e polimerização de novos materiais dentários. Deste modo, é possível avaliar a sua viabilidade, *in vitro*, abrindo portas para a melhoria da tecnologia auto-adesiva, sendo este o foco do presente estudo.

A influência do envelhecimento na estabilidade química, cor e polimerização de materiais restauradores auto-adesivos: estudo exploratório

II. OBJETIVOS

Este estudo visa determinar após envelhecimento acelerado, as alterações na estabilidade química, estabilidade de cor e perfil de polimerização da RC comercial auto-adesiva *flowable* – Constic™ (DMG, Hamburgo, Alemanha), em comparação com uma RC convencional - Filtek™ Z250 (3M™ ESPE, St. Paul, Minnesota, EUA).

III. HIPÓTESES DE ESTUDO

Hipótese Nula 0.1: De forma qualitativa, não existem alterações significativas nos espectros químicos da RC auto-adesiva, quando comparada à RC convencional, ao longo de 2 meses de envelhecimento artificial.

Hipótese Alternativa 1.1: Existem alterações significativas na composição química da RC auto-adesiva, quando comparada à RC convencional, ao longo de 2 meses de envelhecimento artificial.

Hipótese Nula 0.2: Não existem alterações significativas na $D_{C,max}$ e $R_{p,max}$ da RC auto-adesiva, quando comparada à RC convencional, ao longo de 2 meses de envelhecimento artificial.

Hipótese Alternativa 1.2: Existem alterações significativas na $D_{C,max}$ e $R_{p,max}$ da RC auto-adesiva, quando comparada à RC convencional, ao longo de 2 meses de envelhecimento artificial.

Hipótese Nula 0.3: Não existem alterações significativas na estabilidade de cor da RC auto-adesiva, quando comparada à RC convencional, após 2 meses de envelhecimento artificial.

Hipótese Alternativa 1.3: Existem alterações significativas na estabilidade de cor da RC auto-adesiva, quando comparada à RC convencional, após 2 meses de envelhecimento artificial.

IV. MATERIAIS E MÉTODOS

1. PROTOCOLO EXPERIMENTAL

1.1. MATERIAIS UTILIZADOS

O presente estudo laboratorial foi realizado no Laboratório de Biomateriais do Instituto Universitário Egas Moniz (ANEXO I).

Os materiais utilizados foram duas RC comerciais: 3M™ Filtek™ Z250 (3M™ ESPE, St. Paul, Minesota, EUA) como grupo de controlo, e três RC auto-adesiva *flowable* Constic™ (DMG, Hamburgo, Alemanha) (Fig. 7).



Figura 7. Imagem da RC 3M™ Filtek™ Z250 e da RC Constic™.

Os materiais utilizados no presente estudo foram os listados na Tabela 1.

Tabela 1. Tabela das RC utilizadas e respetivas composições químicas, fabricantes, lotes e validades.

MATERIAL	COMPOSIÇÃO	FABRICANTE	LOTE	VALIDADE
3M™ FILTEK™ Z250	Matriz orgânica: UDMA (1%–10%) Bis-EMA* (1%–10%) Bis-GMA (1%–10%) TEGDMA (1%–5%)	3M™ ESPE	NC86111	13-12-2023
	Matriz inorgânica: Nanopartículas de sílica, zircónia e óxido de alumínio	St Paul, Minesota, EUA		
	Teor da matriz inorgânica: 60 vol%			
CONSTIC™	Matriz orgânica: Bis-GMA (15-35%) TEGDMA (<45%) 10-MDP (N/A%)	DMG	237836	25-08-2025
	Matriz inorgânica: Aluminossilicatos de bário	Hamburgo, Alemanha		
	Teor da matriz inorgânica: 43 vol%			

*Bisfenol-A dimetacrilato etoxilado

1.2. MÉTODOS

Devido à natureza das RC ser essencialmente polimérica, o seu prognóstico clínico está intimamente condicionado à sua degradação química (Santos et al., 2013). Posto isto, a abordagem eleita para a simular um envelhecimento acelerado foi mediante a utilização modelo de *Arrhenius*, representado na Equação 1 (Plota & Masek, 2020).

$$k = k(T) = A \cdot e^{\frac{-E_a}{TA}}$$

Equação 1. *Equação de Arrhenius.*

A relação entre a constante (k) de taxa reação e a temperatura (T) é descrita pela Equação de *Arrhenius*. O grau de degradação dos polímeros é medido pela deterioração das suas propriedades. Dependendo da temperatura, a taxa de deterioração destas propriedades, ou seja, a taxa de reação de degradação, varia. Um aumento da temperatura resulta geralmente num aumento da taxa de reação, que está associado a um aumento da constante (k) (Plota & Masek, 2020). De acordo com Clark (1991), o protocolo de envelhecimento acelerado pode ser calculado por meio de uma fórmula matemática (Equação 2):

$$r = Q_{10}^{((TA-TE)/10)}$$

Equação 2. *Equação para calcular a taxa de envelhecimento acelerado (r).*

Assim, para cada 10°C de aumento da temperatura acima da temperatura ambiente, a taxa de reação duplica. Mais especificamente, a TA (temperatura ambiente) foi equivalente a 22°C, a TE (temperatura de envelhecimento) a 60°C, e o Q₁₀ representa o coeficiente de taxa de reação.

Desta forma, como a TA foi equivalente a 22°C, corresponde a 2^{3,8} (60-22=38; 38/10=3,8). Assim, a taxa de envelhecimento acelerado foi baseada num aumento de 38°C da temperatura de armazenamento, que é de 3,8 ao quadrado (r=3,8²=14,44). Finalmente, para estimar o equivalente ao tempo de envelhecimento à temperatura ambiente, (r) foi multiplicado pelo tempo de armazenamento em semanas (14,44x8=115,52). O valor obtido de 115,52 semanas representa aproximadamente 2,2 anos de envelhecimento.

Em suma, as RC foram armazenadas a 60°C numa estufa (Mettmert INE 400, Alemanha), durante um total de 60 dias, de onde foram retiradas e testadas em 5 momentos temporais – controlo (T0), passado 1 dia (T1D), 1 semana (T1S), 1 mês (T1M) e 2 meses (T2M), originando 5 grupos distintos. Foram confeccionados 15 discos, no total, de cada RC ($n=3$), utilizando anéis metálicos padronizados, de 1 mm de espessura x 10 mm de diâmetro interno, a fim de se testar a estabilidade química e cinética de polimerização de cor em técnica de ATR-FTIR. Para tal, foi utilizado o software *TimeBase* (*Spectrum TimeBase* v.3.1.4, Perkin-Elmer, MA, EUA), que permite a recolha de espectros, de forma contínua, durante um período de tempo definido. Também foi testada a estabilidade de cor em cada momento temporal com o espectrofotómetro SpectroShade Micro (MHT, Niederhasli, Suíça).

1.2.1 ENSAIOS DE ESTABILIDADE QUÍMICA E POLIMERIZAÇÃO

Em cada momento temporal, as RC foram retiradas da estufa (Fig. 8) e imediatamente testadas.



Figura 8. Imagem da estufa (Mettmert INE 400, Alemanha) a 60 °C.

Foram dispensadas amostras de cada uma das RC para os anéis metálicos, com as dimensões mencionadas em cima, postos diretamente na plataforma de ATR, previamente desinfetada com álcool 70%, replicando três vezes o método ($n=3$). Com esta técnica foi avaliada a estabilidade química das amostras (comparando-as ao espectro inicial do controlo – tempo zero) e parâmetros cinética de polimerização.

De antemão, efetua-se a calibração do aparelho e prévia seleção dos parâmetros e magnitudes de estudo à temperatura ambiente. Sendo estes, 20 min de recolha de dados,

utilizando a região de 700-4000 cm^{-1} , a uma resolução de 4 cm^{-1} . As amostras contidas nos anéis metálicos estiveram diretamente em contacto com o cristal de diamante de ATR (*Attenuated total reflectance*), adquirindo espectros contínuos de FTIR (Spectrum One, Perkin-Elmer, Beaconsfield, Reino Unido), à temperatura ambiente, acompanhando o antes, o durante e o após a reação de polimerização. Foram obtidos espectros antes, durante e depois de 20 s de exposição de luz azul (Fig.9).

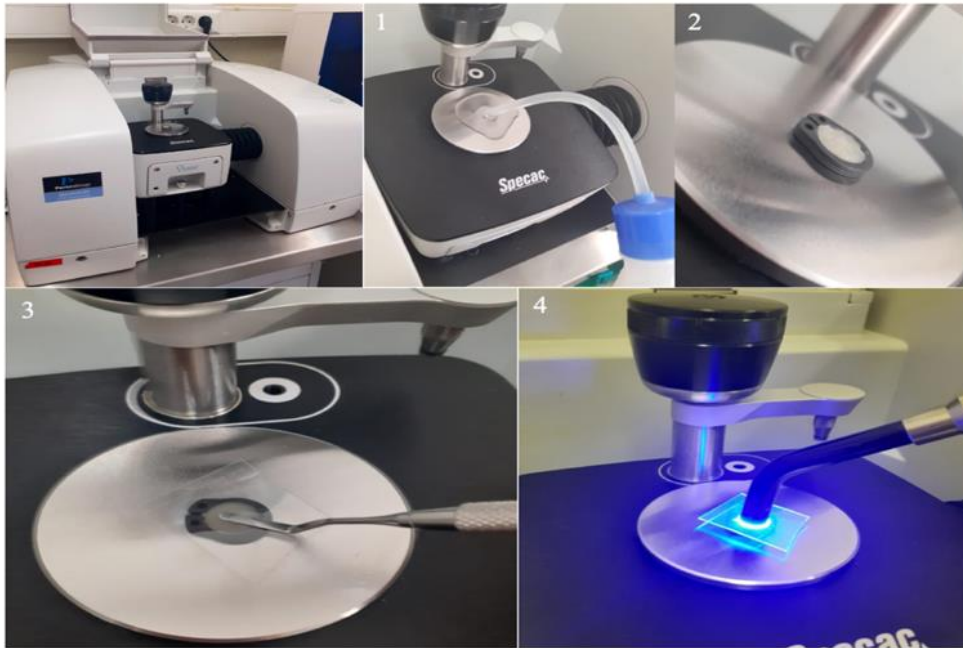


Figura 9. Preparação da amostra para a obtenção do espectro contínuo por FTIR

A superfície superior das amostras, foi irradiada com um fotopolimerizador de luz azul LED (*Light Emitting Diode*) sem fios (DB-686-1B - Coxo, Foshan, China) (Fig.10), com uma potência de saída de 1200 mW/cm^2 , e emissão espectral variando entre 420 a 480 nm.



Figura 10. Fotopolimerizador de luz LED sem fios (DB-686-1B - Coxo, Foshan, China)

Colocou-se uma folha de acetato sobre a amostra, para permitir uma compactação com recurso a espátula angulada (removendo quaisquer bolhas de ar) e também, para que houvesse uma distância equivalente em todos os ciclos de polimerização, permitindo que este fosse um estudo padronizado. A seguir à colocação do material, a fotopolimerização foi iniciada 20 ± 5 s após o início da aquisição espectral. A irradiância do mesmo, foi monitorizada a cada 3 utilizações, com auxílio do radiómetro Optilux, nº de série 115651 (Demetron Research Corporation, Danbury, EUA). Os discos foram posteriormente removidos da superfície ATR com recurso a um porta-grampos e os excessos removidos com uma lâmina 15. Procedeu-se à posterior desinfeção com álcool 70% e repetiu-se o mesmo protocolo para cada momento temporal e RC.

Com base nos dados espectrais obtidos após realização da aquisição ATR-FTIR, foram calculados parâmetros de cinética de polimerização. Os parâmetros determinados nesta tese incluem a taxa de conversão dos monómeros, final extrapolada $D_{C,max}$ (%) e taxa de polimerização ($R_{p,max}$). Estes dados foram calculados de forma similar a Delgado & Young (2021a), através da análise de espectros que são obtidos de forma contínua através da técnica ATR-FTIR, à medida que a conversão muda com o tempo.

A $D_{C,max}$ foi calculada através da Equação 3. Em que, (h_0) e (h_t) representam a altura do pico de alongamento C-O do grupo metacrilato, antes e após a polimerização, subtraído a uma base do espectro que não sofreu mudanças durante a reação (neste caso, 1336 cm^{-1}).

$$D_{C,max} = \frac{100(h_0 - h_t)}{h_0}$$

Equação 3. Equação utilizada para calcular a taxa de conversão ($D_{C,max}$).

A $R_{p,max}$ indica a rapidez de formação do polímero e é calculada com base nas diferenças entre os valores $D_{C,max}$ medidos em relação ao tempo (%/s) (Araújo-Neto et al., 2021).

1.2.2 ENSAIOS DE ESTABILIDADE DE COR

A estabilidade de cor foi testada também em discos de RC ($n=3$), utilizando o espectrofotômetro comercial Spectroshade Micro (MHT, Niederhasli, Suíça). Estes 3 discos confeccionados foram medidos em cada um dos momentos temporais descritos em cima. Para preparar os discos, a RC foi dispensada nos mesmos anéis metálicos, interpostos entre duas folhas de acetato sob uma placa de vidro, tal como é possível observar na Figura 11.

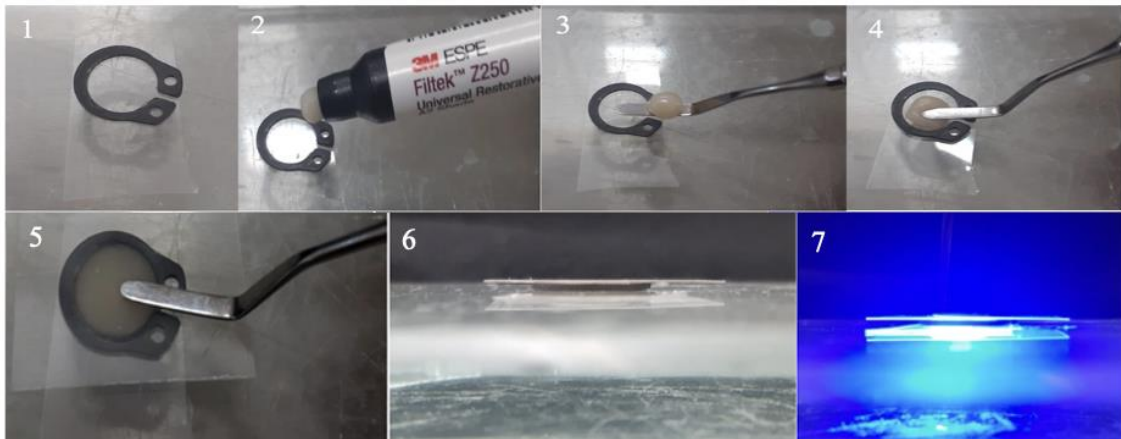


Figura 11. Passos para a confecção de discos de RC.

Após compactar com uma espátula angulada, foram efetuados 4 ciclos de polimerização, de 20 s cada, em contacto direto com a folha de acetato como indicado na norma ISO (*International Standards Organization*) em vigor 4049:2019. O fotopolimerizador usado foi o mesmo, seguindo os parâmetros supramencionados.

Os discos foram removidos dos anéis com recurso a um porta-grampos e os excessos removidos com uma lâmina 15. Antes da utilização do Spectroshade Micro (Fig. 12) e a cada 3 medições, foi feita uma calibração, selecionando o programa de calibração no próprio *software*. Após verificar que este operava de forma adequada a leitura dos discos de RC, efetuou-se a medição de cor de todas as amostras, registrando os três parâmetros de cor CIELAB (L^* , a^* e b^*). A sequência foi repetida para cada momento temporal de acordo com a norma ISO 7491:2000.



Figura 12. Espectrofotômetro SpectroShade Micro (MHT, Niederhasli, Suíça).

Para verificar a existência de alteração na cor, fez-se uma análise colorimétrica, através do cálculo de delta E (ΔE) com a seguinte equação:

$$\Delta E_{Lab} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

Equação 4. Equação utilizada para calcular ΔE

ΔL representa a diferença entre a medição final e a inicial do parâmetro “L” da cor, e o mesmo conceito se aplica a Δa e Δb pois é a diferença entre a medição final e a medição inicial do parâmetro “a” e “b” da cor, correspondentemente. Os valores L^* , a^* , b^* , presentes na equação 4, necessários para determinar o valor de ΔE , foram recolhidos através das medições espectrofométricas. Neste estudo foram consideradas as diferenças dos valores ΔE obtidos em cada espaço temporal em comparação com o T0.

Sendo que ΔL é definido pela diferença entre a medição final e a medição inicial do parâmetro “L” da cor. Δa é definido pela diferença entre a medição final e a medição inicial do parâmetro “a” da cor e Δb é definido pela diferença entre a medição final e a medição inicial do parâmetro “b” da cor (Mokrzycki & Tatol, 2011).

Segundo Hussain et al. (2021), Patil et al. (2020) e Valizadeh et al. (2020) é possível classificar os valores de ΔE da seguinte forma:

- $\Delta E < 1$ - A alteração de cor não seria perceptível pela visão humana e clinicamente seria aceitável;
- $1 < \Delta E < 3,3$ - Seria perceptível a alteração de cor e clinicamente aceitável;
- $\Delta E > 3,3$ - Seria perceptível a alteração e inaceitável clinicamente.

1.3. ANÁLISE ESTATÍSTICA

Foram utilizados métodos de estatística descritiva e inferencial para quantificar e a $D_{C,max}$ final, $R_{p,max}$, e a estabilidade de cor entre os diferentes materiais e momentos temporais, utilizando um nível de significância de 5%. Após confirmação dos pressupostos de normalidade utilizando o teste de *Shapiro-Wilk*, realizou-se uma ANOVA *two-way* de medições repetidas para comparar as médias de $D_{C,max}$ e $R_{p,max}$ obtidas para as duas RC, utilizando um teste *post-hoc* de *Bonferroni*, para as comparações múltiplas. De forma parecida, as médias de estabilidade de cor, na forma de variação ΔE , foram comparadas com recurso a uma ANOVA *two-way/Bonferroni*. O software utilizado para este fim foi o SPSS *Statistics* v. 26.0 para Mac (IBM Corporation, Armonk, NY, EUA).

V. RESULTADOS

1. ESTABILIDADE QUÍMICA

1.1. COMPARAÇÃO ESPECTRO INICIAL *VERSUS* FINAL DE ATR-FTIR

Os espectros iniciais e finais, para todos os tempos estudados, e para as duas RC comerciais analisadas, foram divididos em não polimerizados e após polimerização (Figura 13 A/B – Constic™ e Figura 14 A/B – Filtek™ Z250).

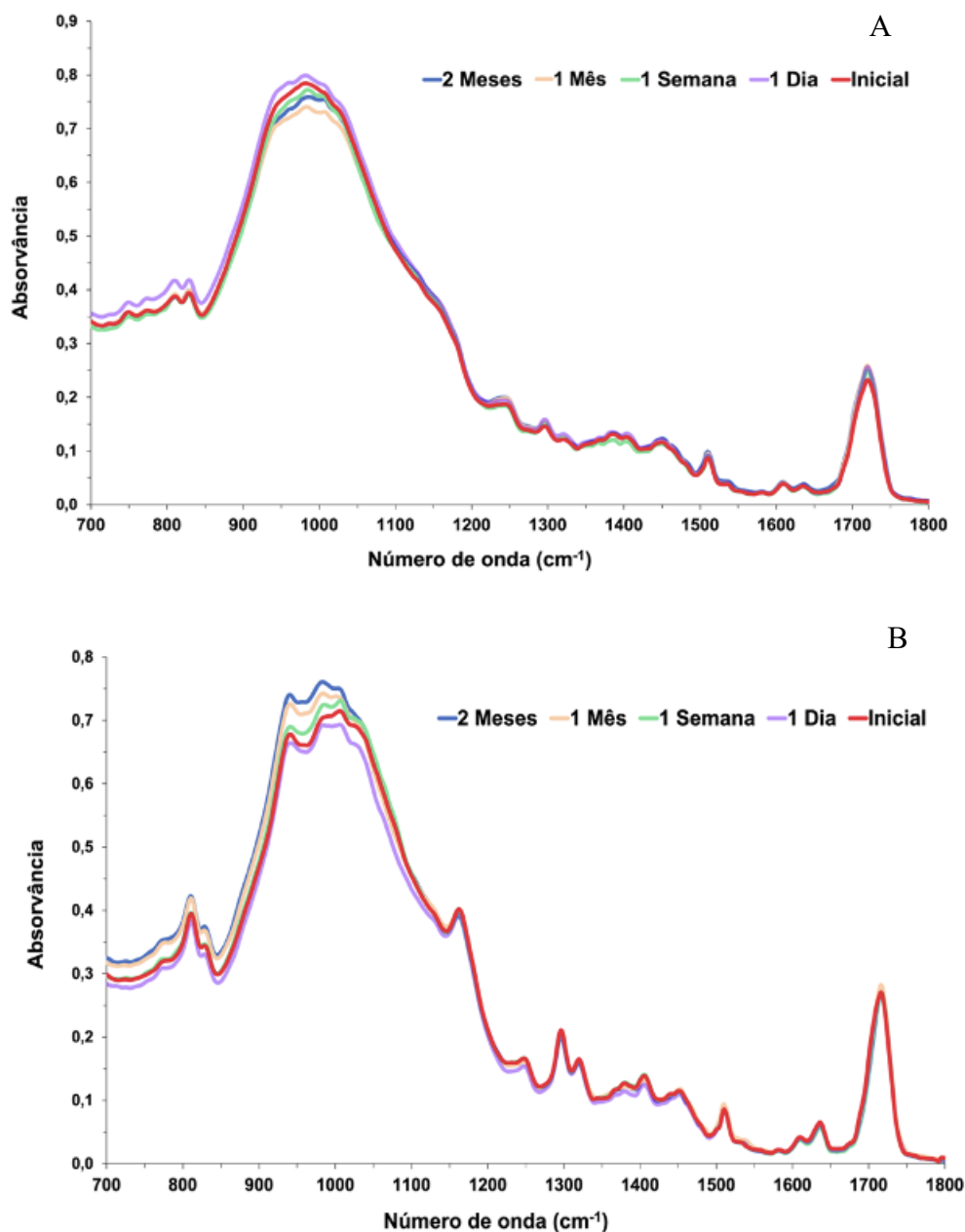


Figura 13 A/B. Espectros da RC auto-adesiva Constic™ antes (T_0) e após envelhecimento acelerado. Espectro A – RC não polimerizada, e espectros B – após polimerização.

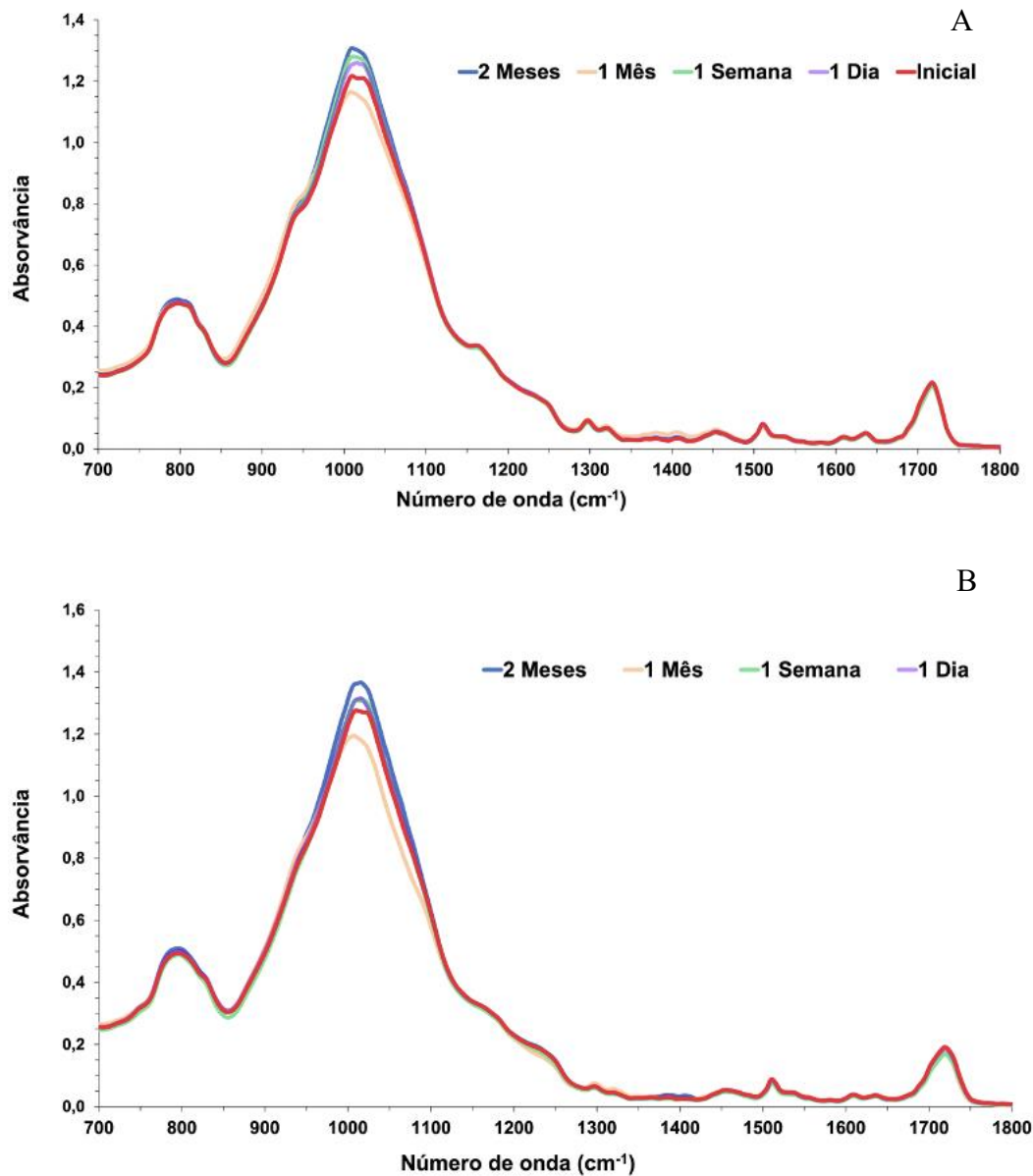


Figura 14 A/B. Espectros da RC Filtek™ Z250 antes (T_0) e após envelhecimento acelerado. Espectro A – RC não polimerizada, e espectros B – após polimerização.

É possível notar-se algumas alterações na absorvância das RC estudadas, com o decorrer do tempo, sobretudo um aumento de absorvância, do espectro inicial para o espectro final. A tabela 2 em diante, faculta a informação sobre os grupos funcionais e respectivos números de onda.

Relativamente à RC Constic™ (composta pelos grupos funcionais Bis-GMA, TEGDMA e 10-MDP), as seguintes alterações foram verificadas:

- Os níveis de absorvância dos grupos aromáticos C=C e C=O, correspondentes a Bis-GMA, aumentaram nos picos 1510 cm⁻¹ e 1610 cm⁻¹.
- Os níveis de absorvância derivada da ligação C-O-C do dimetacrilato TEGDMA aumentaram no pico 1120 cm⁻¹.
- No que toca ao 10-MDP, por volta da região 950 cm⁻¹- 1250 cm⁻¹ é onde ocorre o alongamento das vibrações dos grupos fosfato (P-O e P-O-C), e é possível ver um aumento dos níveis de absorvância nessa região.

Enquanto à RC auto-adesiva Filtek™ Z250 (composta pelos grupos funcionais Bis-GMA, UDMA, Bis-EMA e TEGDMA), as seguintes alterações foram verificadas:

- Os níveis de absorvância dos grupos aromáticos C=C e C=O, correspondentes a Bis-GMA, aumentaram ligeiramente nos picos 1510 cm⁻¹ e 1610 cm⁻¹.
- Os níveis de absorvância, das regiões típicas das ligações com Nitrogénio (UDMA), aumentaram. Refletindo-se nos picos 1140 cm⁻¹ e 1530 cm⁻¹.
- Os valores de absorvância aumentaram na região de 1120 cm⁻¹, derivada da ligação C-O-C do monómero funcional TEGDMA.

Enquanto aos espectros de partículas de carga:

- Houve um aumento de absorvância localizado na região 992 cm⁻¹ que pode resultar das sobreposições de ligação Si-O e vibração de ligação B-O no vidro aluminoborosilicato de bário no caso da RC auto-adesiva.
- Também houve um aumento nas regiões 1060 -1080 cm⁻¹ da RC Filtek™, devido ao estiramento assimétrico Si-O de partículas de sílica.
- Em ambas, o aumento da absorvância na região de 1200 cm⁻¹ relaciona-se com a ligação Si-CH₂ das partículas silanizadas.

Isto acontece tanto para os espectros não polimerizados como para os polimerizados. De uma forma qualitativa é possível inferir que nenhuma das RC pareceu sofrer alterações significativas no período escolhido de envelhecimento acelerado, a 60°C, uma vez que as mudanças representadas são mínimas.

Tabela 2. Tabela com os grupos funcionais relevantes e números de onda respetivos

Picos presentes em metacrilatos		Picos de absorvância característicos		
Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional respetivo	Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional respetivo	Composto
1700-1720	Estiramento C=O	1610	Estiramento aromático C=O	Bis-GMA
1640	Estiramento C=O	1530	Dobramento N-H	UDMA
1450	Dobramento CH ₃	1510	Oscilação C=C	Bis-GMA
1320, 1300	Estiramento C-O	1240	Estiramento C-N	UDMA
1160	Estiramento C-O-C	1140	Estiramento C-N	UDMA
1040	Estiramento C-O	1120	Estiramento C-O-C	TEGDMA
940	Dobramento CH ₂ -C	1000	Estiramento P-O-C	10-MDP
815	Estiramento C-C-O	780	Oscilação N-H	UDMA

1.1. TAXA DE CONVERSÃO E TAXA DE POLIMERIZAÇÃO

Foi possível notar uma redução na taxa de conversão, para ambas as RC, com o decorrer do envelhecimento artificial. Esta variação mostrou ser estatisticamente significativa pelo modelo de ANOVA de medições repetidas com esfericidade considerada (ANOVA medições repetidas; $Z=4,787$, $p=0,01$). Contudo, nas comparações múltiplas pareadas, não se verificaram diferenças estatisticamente significativas. As $D_{C,max}$ da RC auto-adesiva Constic™ foram, em média, superiores à Filtek™ Z250. A RC teve impacto significativo sobre a média de $D_{C,max}$ ($p<0,001$). Os gráficos representados nas Figuras 15 e 16, mostra os resultados da $D_{C,max}$ e $R_{p,max}$ a cada tempo, separados pelo tipo de RC.

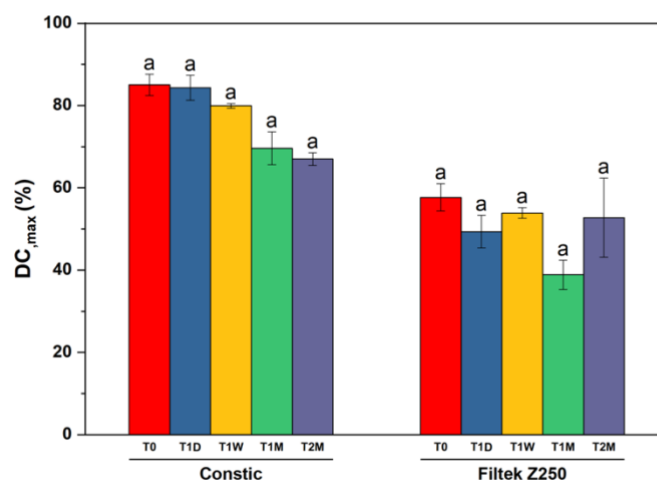


Figura 15. Gráfico de barras para a taxa de conversão, que mostra as médias de taxa de conversão máxima, em percentagem. As barras de erro é o erro padrão da média (Bonferroni, $p > 0,05$).

De forma similar, também se notou uma redução nas $R_{p,max}$, medidas para ambas as RC (ANOVA de medições repetidas; $Z=203,722$; $p < 0,001$). Contudo, a maior redução foi verificada após envelhecimento acelerado de 1 mês, para ambas as RC. Também se notou o impacto da variação da RC, sendo que a auto-adesiva Constic™ seguiu a mesma tendência verificada na $R_{p,max}$.

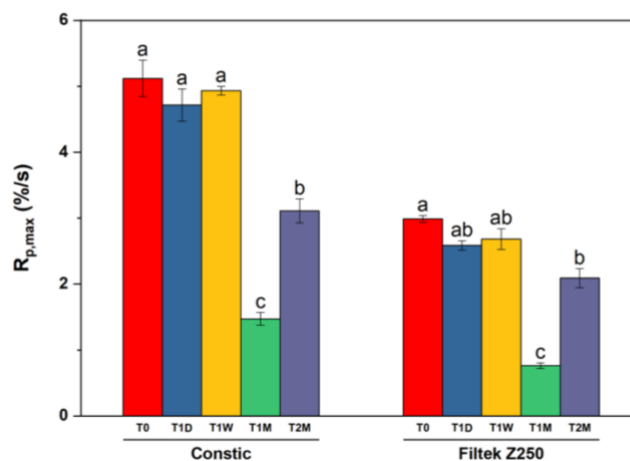


Figura 16. Gráfico de barras para a taxa de polimerização, que mostra as médias de taxa de polimerização máxima, em percentagem. As barras de erro representadas são o erro padrão da média (Bonferroni, $p < 0,05$). Letras diferentes representam diferenças estatisticamente significativas. Na RC Constic™ é possível inferirem-se diferenças de T0, T1D e T1W para T1M e T2M. Para a RC Filtek™ Z250, verificaram-se diferenças de T0 para T1M e T0 para T2M. Também de T1D e T1W para T1M.

De modo a organizar todos os resultados obtidos, incluiu-se a estatística descritiva em uma só tabela (Tabela 3). Nesta, é possível contemplar os valores da estatística do teste padrão e média relativamente aos parâmetros $D_{C,max}$ e $R_{p,max}$, para as RC Constic™ e Filtek™ Z250 em cada estadio temporal.

Tabela 3. Tabela com os valores de estatística descritiva para $D_{C,max}$ e $R_{p,max}$ das RC Constic™ e Filtek™Z250 em cada estadio temporal, médias e erro padrão (entre parêntesis). Diferenças estatisticamente significativas podem ser verificadas, na mesma coluna, sempre que as letras em sobrescrito não forem coincidentes (Bonferroni, $p < 0,05$).

Tempo \ RC	$D_{C,max}$		$R_{p,max}$	
	Constic™	Filtek™ Z250	Constic™	Filtek™ Z250
T0	85,0 (4,5) ^a	57,7 (5,7) ^a	5,1 (0,5) ^a	3 (0,1) ^a
T1D	84,3 (5,3) ^a	49,4 (6,9) ^a	4,7 (0,4) ^a	2,6 (0,1) ^{ab}
T1W	79,9 (0,9) ^a	53,9 (2,2) ^a	4,9 (0,1) ^a	2,7 (0,3) ^{ab}
T1M	69,6 (6,9) ^a	38,9 (6,1) ^a	1,5 (0,2) ^c	0,8 (0,1) ^c
T2M	67,0 (2,7) ^a	52,8 (16,6) ^a	3,1 (0,3) ^b	2,1 (0,3) ^b

2. ESTABILIDADE DE COR

A variação de cor foi medida através do ΔE . Para efeitos comparativos estabeleceu-se T0 como a cor inicial e calculou-se a diferença de T0 para cada estadio temporal. A ANOVA *two-way* confirmou que a RC não teve influência sobre a estabilidade de cor ($F=0,94$; $p=0,34$), enquanto que a variável tempo teve sim um impacto significativo sobre a variação de cor (ΔE) (ANOVA *two-way*, $F=4,6$; $p=0,013$). O gráfico representado na Figura 17, mostra os resultados a cada tempo, separados pelo tipo de RC.

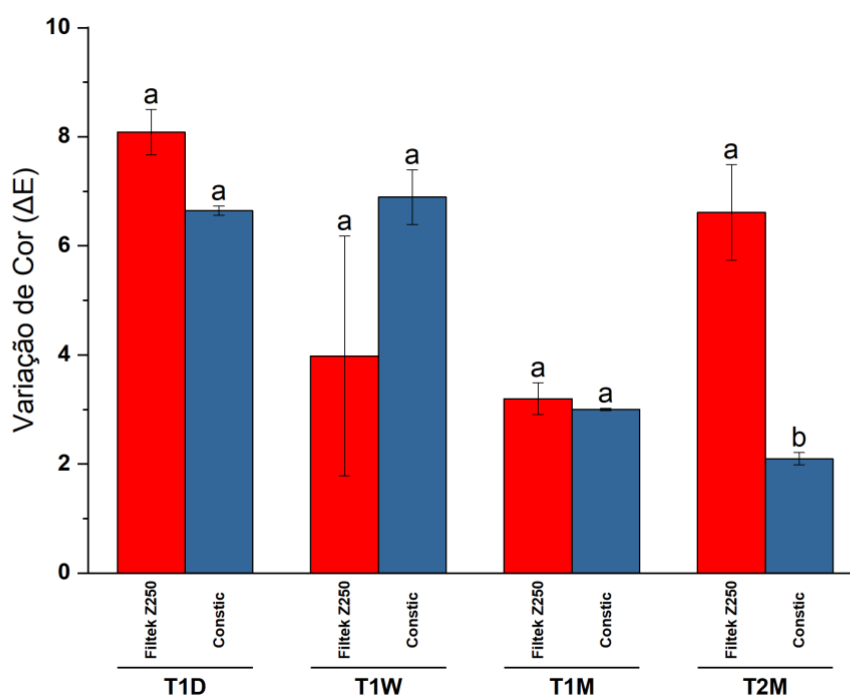


Figura 17. Gráfico de barras para a variação de cor, que mostra as médias de R_p,max , em percentagem. As barras de erro representadas são o erro padrão da média. Letras diferentes representam diferenças estatisticamente significativas. Na diferença de T0 para T2M verificaram-se diferenças estatisticamente significativas (Bonferroni, $p<0,05$).

VI. DISCUSSÃO

1.1. JUSTIFICATIVA E ESTABILIDADE QUÍMICA

O presente estudo teve como objetivo avaliar o perfil de degradação de uma RC auto-adesiva comercial em comparação a uma convencional após 2 meses de envelhecimento acelerado, através do estudo de estabilidade química e cinética de polimerização em técnica de ATR-FTIR, e também da sua estabilidade de cor.

Com base nos resultados obtidos, é possível afirmar que a hipótese nula 0.1 foi aceita, sendo que não houve alterações significativas nos espectros químicos da RC auto-adesiva, quando comparada à RC convencional, ao longo de 2 meses de envelhecimento artificial.

Atualmente os materiais poliméricos estão presentes em diversas áreas para além da MD, logo, a determinação da sua vida útil, a compreensão das suas alterações físicas e químicas é de extrema importância (Plota & Masek, 2020). Desta grande necessidade e interesse, surgiu uma ferramenta essencial, bastante fiável e amplamente utilizada, para a examinação da vida útil final do polímero, que avalia a sua estabilidade e degradação. Esta tem como base a equação de *Arrhenius* (Huy & Evrard, 1998; D'Alpino et al., 2014; Plota & Masek, 2020; Shah, Patni & Pandya, 1994). Neste modelo assume-se que o mecanismo de degradação a temperaturas elevadas é idêntico ao mecanismo de degradação em condições validade e armazenamento corrente. O envelhecimento do material em condições normais de funcionamento pode demorar muito tempo até verificar alterações e se obter resultados, pelo que os processos de degradação podem ser acelerados através de modelos (Plota & Masek, 2020). Dada a popularidade e prévia utilização deste modelo de envelhecimento acelerado, este foi o método eleito para emprego neste estudo (Huy & Evrard, 1998; Plota & Masek, 2020; Shah, Patni & Pandya, 1994). Graças ao modelo de *Arrhenius*, explicado em 1.2 (Métodos), em apenas 2 meses de investigação foi possível obterem-se resultados equivalentes a ~ 2,2 anos de envelhecimento. Devido às RC sofrerem alterações nas suas propriedades físicas e mecânicas desde a data de fabrico, têm o seu prognóstico clínico condicionado. O estudo das suas alterações poliméricas a longo prazo, traduz-se numa mais-valia, pois é possível prever o seu comportamento e perfil de degradação (D'Alpino et al., 2014; Plota & Masek, 2020). Tal como é possível ver refletido no presente estudo, e inclusive evidenciado por Plota & Masek (2020), os estudos que utilizam uma combinação de

análise térmica com outras técnicas, tais como análise por FTIR, têm-se revelado particularmente úteis.

Sendo assim, autores como Delgado & Young (2021a), Ferracane et al. (2017) e Young (2002), sugerem que técnica de espectroscopia de ATR-FTIR é a mais adequada para a caracterização química das RC. Esta é definível como a impressão digital química que permite a caracterização dos grupos funcionais químicos existentes nos materiais. Além de que é fácil de utilizar e é suficientemente sensível para identificar diferentes grupos químicos e sobretudo, as suas mudanças (Delgado & Young, 2021a; Ramírez-Hernández, Aguilar-Flores & Aparicio-Saguilán, 2019). Através da aquisição espectral contínua com a FTIR, é possível monitorizar as alterações durante as reações, possibilitando a compreensão das reações de grupos químicos (Delgado & Young, 2021b). A mesma tornou-se numa tecnologia estabelecida que encontrou um grande número de aplicações comerciais, nomeadamente para o estudo dos materiais restauradores dentários (Chan & Kazarian, 2016). Com esta técnica conseguiu-se comparar os espectros antes e após envelhecimento, determinando se as alterações eram ou não significativas.

Passando à análise dos resultados, ao comparar os espectros iniciais aos finais de ATR-FTIR é possível determinar que houve um ligeiro aumento da absorvância para alguns grupos químicos dos dois materiais estudados.

Com esta análise, foi possível determinar que a alteração nos valores de absorvância se devem nomeadamente a alterações de grupos químicos relacionados com as partículas de carga. Enquanto aos espectros de partículas de carga, estes revelaram uma forte banda localizada a 992 cm^{-1} que pode resultar das sobreposições de ligação Si-O e vibração de ligação B-O no vidro aluminoborosilicato de bário no caso da RC auto-adesiva. Enquanto que o aumento nas regiões $1060 - 1080\text{ cm}^{-1}$ da RC Filtek™, deve-se ao estiramento assimétrico Si-O de partículas de sílica. Já em ambas, o aumento da absorvância ocorreu na região de 1200 cm^{-1} está relacionada com a ligação Si-CH₂ das partículas silanizadas. Para explicar este acontecimento, a eventual degradação da matriz orgânica induzida por fenómenos de pré-polimerização, pode ter levado a uma maior evidência espectral das partículas de carga. Estas, ao estarem em maior concentração em contacto com o diamante ATR, pode ter havido uma influência na sua leitura. Por conseguinte, a leitura da absorvância destes compostos sofreu um aumento com o tempo (Delgado & Young, 2021b).

Os valores de absorvância, apesar de serem mais elevados após envelhecimento, em ambas as RC no seu estado polimerizado e não polimerizado, não aparentou ter uma discrepância qualitativamente significativa após o envelhecimento acelerado a 60°C, apesar desta análise ser qualitativa.

Relativamente à RC Filtek™ Z250 estabeleceu-se também um ligeiro aumento de absorvância nas ligações químicas dos grupos funcionais Bis-GMA, UDMA e TEGDMA, próprio dos dimetacrilatos. Já enquanto à RC auto-adesiva Constic™, alvo de estudo, refletiu-se nos espectros, um ligeiro aumento de absorvância nas ligações químicas dos grupos funcionais Bis-GMA, TEGDMA e 10-MDP. Assim como também concluído no estudo de Delgado & Young (2021b), a RC Constic™, tem como monómero principal Bis-GMA. É possível ver o aumento da absorvância no seu característico pico aromático na região de 1610 cm⁻¹. Contudo o pico 10-MDP, foi o que apresentou um valor mais acentuado, por volta da região 950 cm⁻¹- 1250 cm⁻¹, que é onde ocorre o alongamento das vibrações do grupo fosfato (P-O e P-O-C). Este grupo, em monómeros tais como 10-MDP dá um pico largo de cerca de 1000 cm⁻¹, contudo, devido à absorção de partículas de carga na mesma região, os picos poderiam não ser tão evidentes. A presença de monómeros ácidos na composição das RC auto-adesivas, em teoria, torna com o tempo o ambiente ácido, suscetibilizando as ligações ésteres à degradação, nestes monómeros. Assim os restantes monómeros presentes na composição da RC, são degradados, o que ocasiona a redução da validade e estabilidade de adesão (Delgado, 2021; Shibuya-Chiba et al., 2010). A hidrólise dos monómeros acídicos altera a composição química e as propriedades mecânicas do material (Halder, Delgado & Cordeiro, 2022). Tem sido relatado que a estabilidade de armazenamento dos adesivos à base de MDP apresenta degradação ao longo do tempo, mesmo tendo sido armazenado segundo as recomendações do fabricante (Shibuya-Chiba et al., 2010). Contrariamente do que seria esperar, o MDP não pareceu ter acelerado o processo de degradação da RC, uma vez que o perfil de degradação química pelo espectro de FTIR foi muito similar nas duas RC. Este monómero é sensível à degradação hidrolítica nos seus dois ésteres, sendo instável na água (Van Meerbeek et al., 2020). Porém, ao contrário dos SA, em cujas composições o MDP tem vindo a ser incluído, a sua incorporação nas RC apenas teve início com as novas formulações auto-adesivas. À diferença do SA, as RC não têm água ou outros solventes na sua composição, pelo que a sua degradação é significativamente menor, sendo misturas altamente hidrofóbicas.

1.2. CINÉTICA DE POLIMERIZAÇÃO

O estudo dos processos de degradação de polímeros tem sido alvo de interesse de muitos investigadores durante várias décadas (Huy & Evrard, 1998; D'Alpino et al., 2014; Plota & Masek, 2020; Shah, Patni & Pandya, 1994). Para este efeito, são utilizados métodos de análise térmica para estudar as reações químicas. Como resultado de submeter amostras de polímeros a temperaturas elevadas, é possível determinar a relação entre a temperatura e a degradação. Por extrapolação, é possível estimar, para uma determinada temperatura, o grau de degradação do material após um determinado tempo, ou o tempo necessário para atingir um determinado grau de degradação (Huy & Evrard, 1998; Plota & Masek, 2020). ATR-FTIR é por excelência, a técnica de eleição para a cinética de polimerização, sendo estes fatores importantes na determinação da sua longevidade e comportamento clínico (Delgado & Young, 2021a; Scherzer, 2002). Tal facto é comprovado também na norma vigente da *Academy of Dental Materials* (ADM), que a categoriza como uma técnica *gold standard* (Ferracane et al., 2017). A $D_{C,max}$ relaciona-se com a quantidade de ligações duplas insaturadas (geralmente C=C) convertidas em ligações simples saturadas (C-C-), durante a reação de polimerização, havendo quantificação de uma determinada percentagem de grupos metacrilato que reagiram. Os monómeros que apresentam boa flexibilidade são capazes de uma maior mobilidade no sistema inicialmente líquido, que vai gelificando. A sua flexibilidade facilita a teoria da colisão, que permite a polimerização quando um centro ativo encontra um grupo metacrilato não reagido (Delgado et al., 2021). Por outro lado, os monómeros mais rígidos como o Bis-GMA, pela sua restrição de mobilidade, apresentam $D_{C,max}$ inferiores (Chrószcz, Barszczewska-Rybarek e Wori, 2022). Como as RC são essencialmente de natureza polimérica, o seu desempenho está relacionado com degradação da sua estrutura ao longo do tempo, por isso torna-se pertinente efetuar estudos após envelhecimento (D'Alpino et al., 2014; Drummond, 2008).

A $D_{C,max}$ representa geralmente o grau de polimerização a RC e o valor varia normalmente entre 52% e 75% (Abed, Sabry & Alrobeigy, 2015; Alshali, Silikas & Satterthwaite, 2013). A $R_{p,max}$ das RC é diretamente proporcional à $D_{C,max}$, pois o incremento de um leva a um aumento do outro (Xu et al., 2020). No entanto, a diminuição da $D_{C,max}$, atribui propriedades mecânicas inferiores, menor estabilidade de cor, potenciando fenómenos de degradação e toxicidade. Portanto, a RC ideal deve exibir uma boa $R_{p,max}$ e valores altos

$D_{C,max}$. A FTIR é atualmente o método mais utilizado para refletir ambas as taxas (Kwaśny, Polkowski & Bombalska, 2022; Spencer et al., 2010; Xu et al., 2020; Zhang et al., 2016).

Para o estudo da cinética foi utilizada a técnica de Delgado & Young (2021a), pois teve-se em conta o pico de 1320 cm^{-1} que representa o alongamento C-O do grupo metacrilato das RC, em alternativa ao pico de 1640 cm^{-1} outrora o mais utilizado em diversos estudos (Halvorson, Erickson & Davidson, 2003; Philip, Jose & Kuriakose, 2021; Sarosi et al., 2021). Delgado & Young (2021a), concluíram que o pico de 1320 cm^{-1} é o mais adequado para avaliar a polimerização dos metacrilatos, já que os espectros na reação de polimerização mostraram interferência em torno da região $1500\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$. Já com a combinação dos picos $1320/1352\text{ cm}^{-1}$ foi confirmada uma proporcionalidade entre a altura do pico de metacrilato e a concentração, mostrando o coeficiente de variação mais baixo (8%). Consoante os diferentes materiais, os resultados $D_{C,max}$ são altamente dependentes da seleção dos picos. A partir destes dados, foi determinada a $D_{C,max}$ e a $R_{p,max}$. Estes foram calculados através da análise de espectros que são obtidos de forma contínua, durante 20 minutos, à medida que a $D_{C,max}$ aumenta com o tempo.

Consoante os resultados obtidos, é possível afirmar que a hipótese nula 0.2 foi aceite, sendo que não houve alterações significativas na $D_{C,max}$ e $R_{p,max}$ da RC auto-adesiva, quando comparada à RC convencional, ao longo de 2 meses de envelhecimento artificial.

As $D_{C,max}$ da RC auto-adesiva Constic™ foram, em média, superiores à Filtek™ Z250. A RC auto-adesiva teve impacto altamente significativo sobre a média de $D_{C,max}$ ($p < 0,001$). Também é possível notar mais diferenças na $R_{p,max}$ na RC Constic™ do que na RC Filtek™ Z250 ($p < 0,05$). Estas ocorrem, sobretudo, devido às diferenças nas suas viscosidades. Materiais com menor quantidade de partículas de carga, que é o caso das RC auto-adesivas, por serem *flowable*, têm inevitavelmente uma viscosidade inicial reduzida (Baroudi & Rodrigues, 2015). Os materiais com uma viscosidade inferior mostram um $R_{p,max}$ mais elevada do que aqueles com uma viscosidade mais elevada (Araujo et al., 2015). Com base no estudo de Araujo et al. (2015), os valores da $D_{C,max}$ registados também indicam que os materiais com uma viscosidade mais baixa mostraram uma $R_{p,max}$ mais elevada. Uma viscosidade inicial reduzida aumenta a capacidade de mobilidade dos monómeros no sistema, facilitando a eventual colisão entre centros ativos,

o que explica uma $D_{C,max}$ maior (Delgado et al., 2021). Tais resultados vão de encontro aos obtidos no presente estudo.

Apenas no ano passado foi quando, Delgado & Young (2021b) fizeram o primeiro estudo de avaliação da $D_{C,max}$ da RC Constic™, que se tenha conhecimento. Segundo os mesmos, como este material tem um propósito auto-adesivo, quando colocado em prática clínica, este deve atingir uma rápida $R_{p,max}$ com suficiente $D_{C,max}$. Enquanto aos seus resultados, a RC Constic™ foi a que obteve o maior valor de $D_{C,max}$, o que está de acordo com o seu perfil de polimerização, quando comparado com os outros materiais. Estes resultados são concordantes com os obtidos no presente estudo. A RC Constic™ obteve valores maiores na sua $D_{C,max}$ e $R_{p,max}$ quando comparada com a RC Filtek™Z250. Contudo, foi possível notar uma tendência decrescente na redução na $D_{C,max}$, para ambas as RC, com o decorrer do envelhecimento artificial. Este resultado indica que ambas as RC, após aproximadamente 2,2 anos de validade, demonstram aplicabilidade na prática clínica, pois as suas alterações cinéticas não tiveram influência significativa. Estes resultados, dentro das limitações do estudo, indiciam também que ambos os materiais poliméricos não sofreram grandes alterações químicas no período de estudo.

1.3. ESTABILIDADE DE COR

Embora parâmetros relacionados com a cor e subsequente estética possam ser avaliados de imediato, o estudo das suas propriedades, deve ser feito numa base a longo prazo (Paravina, Ontiveros & Powers, 2004). A percepção das cores está relacionada com a reflexão da luz, que é afetada por alterações intrínsecas na matriz orgânica, aminas e iniciadores presentes na RC e decorrentes do envelhecimento, e também alterações extrínsecas (Xu et al., 2017). Por isso é que o tempo de validade útil das RC é relevante, pois determinados componentes presentes na sua composição química podem não ser estáveis e podem sofrer degradação ao longo do tempo (Delgado, 2021).

Para testar a influência do envelhecimento nas propriedades óticas das RC avaliadas, a estabilidade da cor dos discos de amostra foi determinada. Recorreu-se à utilização um espectrofotómetro SpectroShade Micro, utilizando a escala CIELAB, anotando os valores $L^*a^*b^*$ e posteriormente calculou-se o valor ΔE , conforme explicado em 1.2 (Métodos).

Segundo os resultados obtidos, é possível afirmar que a hipótese nula 0.3 foi parcialmente aceite, pois não houve alterações significativas na estabilidade de cor da RC auto-adesiva,

quando comparada à RC convencional, após 2 meses de envelhecimento artificial, segundo os resultados da ANOVA. Ainda assim, após 2 meses de envelhecimento, a estabilidade de cor da RC auto-adesiva foi menor do que a RC convencional.

Hashemikamangar, Farmani & Rohaninasab (2020), também efetuaram um estudo de envelhecimento acelerado utilizando o método de *Arrhenius* e determinaram que afeta a estabilidade de cor das RC. Outros autores como Paravina, Ontiveros & Powers (2004), também viram uma relação causal entre o envelhecimento e as alterações de cor significativas nas RC. Tais conclusões são concordantes com o padrão obtido no presente estudo, em que houve algumas variações de cor, dependendo do momento temporal.

Em comparação, é possível verificar que os valores ΔE da RC auto-adesiva decresceram, significativamente ao longo do tempo, e, após 2 meses esta RC pareceu mais estável que a convencional. Karaarslan et al. (2013), mesmo não tendo encontrada uma forte correlação, sugerem que, as RC com um elevado teor de partículas de carga, poderiam apresentar uma melhor estabilidade de cor, e vice-versa (Valizadeh et al., 2020; Wei et al., 2011). É expectável que as *flowable* em comparação com as convencionais, sejam mais suscetíveis à alteração de cor, pois estas são geralmente mais hidrofílicas e com maior teor de monómeros. Isto leva a que tenham uma maior suscetibilidade à absorção de água, própria da sua natureza hidrofílica (Silva et al., 2018; Mathias et al., 2015; Kim et al., 2013; Valizadeh et al., 2020). Quanto maior as partículas de carga, menor a absorção de água. Por isso é expectável que as RC com maior quantidade de partículas de carga apresentassem maior estabilidade de cor (Silva et al., 2018). Curiosamente, nas RC auto-adesivas, as diferenças de sorção podem ser atribuídas em grande medida ao seu monómero adesivo MDP. A estrutura dos monómeros acídicos contém um ou mais grupos polimisturáveis e grupos funcionais adicionais, que estão ligados por um grupo químico específico. A conceção desse grupo químico específico influencia a hidrofílicidade do polímero resultante (Wei et al., 2011). O estudo de Wei et al. (2011) revela que, por isso, as RC auto-adesivas têm uma maior suscetibilidade à alteração de cor. Contudo, neste estudo não houve hipótese de degradação hidrolítica. Tal facto levou a que esta RC *flowable* apresentasse melhor desempenho, quando sujeita a uma degradação térmica, em comparação com a RC convencional.

Enquanto a fatores extrínsecos, como neste ambiente de degradação não houve a implicação de água, a temperatura é o único possível fator causal. No estudo de Arregui

et al. (2014), comparou-se a estabilidade da cor entre RC auto-adesivas e RC convencionais após envelhecimento. Estes autores concluíram que a alta temperatura (também 60 °C), explica o fenômeno da degradação da matriz.

Valizadeh et al. (2020) também efetuaram estudos sobre a estabilidade cor de uma RC auto-adesiva e da RC Filtek™Z250. Os seus resultados, vão de encontro com os de este estudo, pois as alterações na estabilidade de cor também foram significativas ($p < 0,05$), e particularmente para a RC auto-adesiva.

Os valores obtidos de ΔE de ambas RC como variaram entre ~ 2 e 8 e significa, segundo Hussain et al. (2021), Patil et al. (2020) e Valizadeh et al. (2020), que algumas alterações foram pequenas e clinicamente aceitáveis, mas outras foram substancialmente grandes. Quanto menor o valor ΔE , melhor será a estabilidade da cor (Paravina, Ontiveros e Powers, 2004). Liebermann, Roos & Stawarczyk (2017) estudaram a estabilidade de cor em materiais auto-adesivos, e concluíram que estes tendem a obter um maior valor de ΔE . Liebermann, Roos e Stawarczyk (2017) e Valizadeh et al. (2020) atribuem este aumento à sua elevada sorção de água, quando expostos a este fator.

Por último, Paravina, Ontiveros e Powers (2004), referem que o envelhecimento acelerado normalmente causa uma diminuição dos valores L^* e a^* e um aumento do valor b^* . Contudo, no presente estudo, para a RC Constic™ houve um aumento nos três valores, L^* (mais clara) a^* (mais avermelhada) b^* (mais saturada), o que indica que esta RC ficou mais clara. Já a RC Filtek™Z250, teve um aumento nos valores, L^* (mais clara) e b^* (mais saturada), e diminuição no valor a^* (mais esverdeada) o que indica que esta RC também clareou com a degradação.

Posto isto, a estabilidade da cor é uma propriedade clínica crítica que afeta o sucesso estético e a longevidade das restaurações. Subsequentemente, a alteração de cor das restaurações em RC é uma das principais razões da sua substituição (Valizadeh et al., 2020). Por isso, é pertinente efetuar estudos sobre a estabilidade de cor das RC a longo prazo, pois como Lepri et al. (2014) referem, o fator tempo tem uma notável influência.

1.4. LIMITAÇÕES DO ESTUDO

Após efetuar a presente investigação foi possível determinar as seguintes limitações:

- Seria proveitoso efetuar este estudo com um maior período de envelhecimento acelerado, a fim de quantificar mudanças após 5, 10 ou 15 anos de tempo útil de materiais à base de RC.
- Adicionar outras RC auto-adesivas ao estudo, comerciais, mas especialmente RC experimentais, variando a composição química e investigando de que forma esta afeta o perfil de degradação, enriqueceria o estudo, pois é possível comparar os comportamentos e estudar diferentes alterações monoméricas.
- Referente ao ponto anterior, inicialmente planeou-se a inclusão de mais uma RC auto-adesiva para este estudo, a Vertise™ Flow (Kerr, Orange, California, EUA). Porém, esta sofreu um processo de pré-polimerização em 24 h, sendo por isso excluída do estudo.

VII. CONCLUSÃO

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

- A estabilidade química das RC convencionais e auto-adesivas pode ser avaliada recorrendo aos dados ATR-FTIR. A cinética de polimerização e a composição química destes materiais são importantes para compreender as suas propriedades. Este conhecimento tem implicações na decisão dos métodos de utilização e suscetibilidade à degradação de cada material.
- Com esta análise, foi possível determinar que houve alteração nos valores de absorvância e a sugestão é que estes estejam relacionados com as partículas de carga. Contudo, é importante referir que a presença de um monómero ácido na RC auto-adesiva não contribuiu para um aumento no seu perfil de degradação.
- Enquanto aos padrões de cinética, técnica de ATR-FTIR, juntamente com combinação dos picos $1320/1352\text{ cm}^{-1}$, é atualmente o método mais indicado para refletir a $D_{C,max}$ e a $R_{p,max}$. O resultado obtido, indica que ambas as RC, após aproximadamente 2,2 anos, podem ser empregues na prática clínica, pois as suas alterações na cinética de polimerização e estado químico não tiveram influência significativa. Indica também, dentro das limitações do estudo, que ambos os materiais poliméricos não tiveram influência na degradação do material em questão.
- Determinaram-se alterações significativas na estabilidade de cor da RC auto-adesiva, para a RC convencional, apenas após os 2 meses de envelhecimento. Esta apresentou melhor estabilidade de cor em comparação com a RC convencional. Sugere-se que a temperatura de envelhecimento pode ter levado à degradação de compostos químicos que pigmentam, dando uma conseqüente alteração de cor. Contudo, esta alteração é unicamente estética e a sua funcionalidade clínica, pelas propriedades testadas não parece condicionada.

1.1. RELEVÂNCIA CLÍNICA

Como a adesão aos substratos dentários permanece desafiante e sobretudo altamente dependente da sensibilidade à técnica, a evolução científica tem-se focado no desenvolvimento da tecnologia auto-adesiva. Ainda assim, muito se desconhece desta classe recente de RC. Este trabalho, ao comparar uma RC *flowable* auto-adesiva comercial com uma RC convencional, após envelhecimento, determinou que a presença de um monómero ácido não parece afetar a estabilidade química destes materiais. Tanto que, no que toca à sua estabilidade de cor, foi possível afirmar, que o material auto-adesivo demonstrou uma melhor estabilidade em comparação com a RC universal convencional. Referiu-se que este parâmetro é influenciado, no caso deste estudo, pela degradação térmica que afeta os componentes químicos da RC. O objetivo futuro será colmatar as desvantagens que ainda estão associadas aos materiais auto-adesivos, a fim de se reformular este material e todas as suas potencialidades. A sua otimização tem como objetivo proporcionar à área de MD, um material que requer menos etapas e tempo de utilização, menor probabilidade de erro ao ser empregue e *user-friendly*.

1.2. PERSPETIVAS FUTURAS

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

- Aumentar o tempo de envelhecimento acelerado e expandir o estudo para outro tipo de RC auto-adesivas, como por exemplo RC experimentais, com variação na formulação química dos monómeros.
- Determinar a causa para as mudanças químicas que levam a uma pior estabilidade de cor, utilizando técnicas complementares à do presente estudo, como espectroscopia visível e de luz ultravioleta, após envelhecimento acelerado.
- Introduzir mudanças químicas na formulação das RC experimentais, como novos monómeros adesivos ou monómeros não convencionais resistentes à hidrólise.

VIII. BIBLIOGRAFIA

- Abed, Y. A., Sabry, H. A., & Alrobeigy, N. A. (2015). Degree of conversion and surface hardness of bulk-fill composite versus incremental-fill composite. *Tanta Dental Journal*, 12(2), 71–80.
<https://doi.org/10.1016/j.tdj.2015.01.003>
- ADA Council on Scientific Affairs (2003). Direct and indirect restorative materials. *Journal of the American Dental Association* (1939), 134(4), 463–472.
<https://doi.org/10.14219/jada.archive.2003.0196>
- Alberton Da Silva, V., Alberton Da Silva, S., Pecho, O. E., & Bacchi, A. (2018). Influence of composite type and light irradiance on color stability after immersion in different beverages. *Journal of esthetic and restorative dentistry : official publication of the American Academy of Esthetic Dentistry ... [et al.]*, 30(5), 390–396.
<https://doi.org/10.1111/jerd.12383>
- Alshali, R. Z., Silikas, N., & Satterthwaite, J. D. (2013). Degree of conversion of bulk-fill compared to conventional resin-composites at two time intervals. *Dental Materials*, 29(9), Artigo e213-e217.
<https://doi.org/10.1016/j.dental.2013.05.011>
- Andrew Chan, K. L., & Kazarian, S. G. (2016). Attenuated total reflection Fourier-transform infrared (ATR-FTIR) imaging of tissues and live cells. *Chemical Society Reviews*, 45(7), 1850–1864.
<https://doi.org/10.1039/c5cs00515a>
- Andrew Chan, K. L., & Kazarian, S. G. (2016). Attenuated total reflection Fourier-transform infrared (ATR-FTIR) imaging of tissues and live cells. In *Chemical Society Reviews* (Vol. 45, Issue 7, pp. 1850–1864). *Royal Society of Chemistry*.
<https://doi.org/10.1039/c5cs00515a>
- Anusavice, K. J.. (2013). Mechanical Properties of Dental Materials. *Phillip's Science of Dental Materials* (12nd ed, pp 49-67). Elsevier.
- Arregui, M., Giner, L., Ferrari, M., & Mercade, M. (2015). Colour stability of self-Adhesive flowable composites before and after storage in water. *Key Engineering Materials*, 631, 143–150.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.631.143>

- Baroudi, K., & Rodrigues, J. C. (2015). Flowable resin composites: A systematic review and clinical considerations. In *Journal of Clinical and Diagnostic Research* (Vol. 9, Issue 6, pp. ZE18–ZE24). *Journal of Clinical and Diagnostic Research*. <https://doi.org/10.7860/JCDR/2015/12294.6129>
- Barszczewska-Rybarek, I. M. (2019). A guide through the dental dimethacrylate polymer network structural characterization and interpretation of physico-mechanical properties. In *Materials* (Vol. 12, Issue 24). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/MA12244057>
- Boushell, L. W., & Sturdevant, J. R. (2013). *Clinical Significance of Dental Anatomy, Histology, Physiology, and Occlusion*. Em H. O. Heymann, E. J. Jr Swift, & A. V. Ritter, *Sturdevant's art and science of operative dentistry* (6^a ed., pp. 2-10). Missouri: Elsevier.
- Cadenaro, M., Maravic, T., Comba, A., Mazzoni, A., Fanfoni, L., Hilton, T., Ferracane, J., & Breschi, L. (2019). The role of polymerization in adhesive dentistry. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*, 35(1), e1–e22. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2018.11.012>
- Chang, J. C., Hurst, T. L., Hart, D. A., & Estey, A. W. (2002). 4-META use in dentistry: a literature review. *The Journal of prosthetic dentistry*, 87(2), 216–224. <https://doi.org/10.1067/mpr.2002.121584>
- Chen M. H. (2010). Update on dental nanocomposites. *Journal of dental research*, 89(6), 549–560. <https://doi.org/10.1177/0022034510363765>
- Chrószcz, M. W., Barszczewska-Rybarek, I. M., & Wori, P. (2021). The Relationship between the Degree of Conversion in Dental Dimethacrylate Polymers Determined by Infrared Spectroscopy and Polymerization Shrinkage. *The 2nd International Electronic Conference on Applied Sciences*. MDPI. <http://dx.doi.org/10.3390/ASEC2021-11151>
- Clark, G., (1991). Shelf Life of Medical Devices. Guidance Document. In: *Division of Small Manufacturers Assistance*, C., FDA (Ed.).
- D'Alpino, P. H. P., Vismara, M. V. G., Mello, L. M. de M., Hipólito, V. di, González, A. H. M., & Graeff, C. F. de O. (2014). Resin composite characterizations following a simplified protocol of accelerated aging as a function of the expiration date. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 35, 59–69. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2014.03.015>

- de Araujo, L. O. F., Barreto, O., de Mendonça, A. A. M., & França, R. (2015). Assessment of the degree of conversion in light-curing orthodontic resins with various viscosities. *Applied Adhesion Science*, 3(1).
<https://doi.org/10.1186/s40563-015-0055-z>
- Teruel, J. d. D., Alcolea, A., Hernández, A., & Ruiz, A. J. O. (2015). Comparison of chemical composition of enamel and dentine in human, bovine, porcine and ovine teeth. *Archives of Oral Biology*, 60(5), 768–775.
<https://doi.org/10.1016/j.archoralbio.2015.01.014>
- Deb, S. (1998). Polymers in dentistry. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine*, 212(6), 453–464.
<https://doi.org/10.1243/0954411981534213>
- Delgado, A. H. S., & Young, A. M. (2021a). Methacrylate peak determination and selection recommendations using ATR-FTIR to investigate polymerisation of dental methacrylate mixtures. *PLOS ONE*, 16(6), Artigo e0252999.
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0252999>
- Delgado, A. H., & Young, A. M. (2021b). Modelling ATR-FTIR Spectra of Dental Bonding Systems to Investigate Composition and Polymerisation Kinetics. *Materials*, 14(4), 760.
<https://doi.org/10.3390/ma14040760>
- 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.
<https://doi.org/10.1080/07853890.2018.1562698>
- 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>
- Delgado, António HS; (2021) Characterization of dental bonding systems and commercial versus novel self-adhesive restoratives. Doctoral thesis (Ph.D), UCL (University College London).
- Drummond, J. L. (2008). Degradation, Fatigue, and Failure of Resin Dental Composite Materials. *J. Dent Res.* 87 (8), 710–719.

[doi:10.1177/154405910808700802](https://doi.org/10.1177/154405910808700802)

Ferracane, J. L. (1994). Elution of leachable components from composites. *Journal of Oral Rehabilitation*, 21(4), 441–452.

[doi:10.1111/j.1365-2842.1994.tb01158.x](https://doi.org/10.1111/j.1365-2842.1994.tb01158.x)

Ferracane J. L. (2011). Resin composite--state of the art. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*, 27(1), 29–38.

<https://doi.org/10.1016/j.dental.2010.10.020>

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>

Giannini, M., Makishi, P., Ayres, A. P. A., Vermelho, P. M., Fronza, B. M., Nikaido, T., & Tagami, J. (2015). Self-Etch Adhesive Systems: A Literature Review. *Brazilian Dental Journal*, 26(1), 3–10.

<https://doi.org/10.1590/0103-6440201302442>

Gomes de Araújo-Neto, V., Sebold, M., Fernandes de Castro, E., Feitosa, V. P., & Giannini, M. (2021). Evaluation of physico-mechanical properties and filler particles characterization of conventional, bulk-fill, and bioactive resin-based composites. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 115, 104288.

<https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2020.104288>

Halder, A. K., Delgado, A. H. S., & Cordeiro, M. N. D. S. (2022). First multi-target QSAR model for predicting the cytotoxicity of acrylic acid-based dental monomers. *Dental Materials*, 38(2), 333–346.

<https://doi.org/10.1016/j.dental.2021.12.014>

Halvorson, R. H., Erickson, R. L., & Davidson, C. L. (2003). The effect of filler and silane content on conversion of resin-based composite. *Dental Materials*, 19(4), 327–333.

[https://doi.org/10.1016/s0109-5641\(02\)00062-3](https://doi.org/10.1016/s0109-5641(02)00062-3)

Han, L., Okamoto, A., Fukushima, M., & Okiji, T. (2007). Evaluation of Physical Properties and Surface Degradation of Self-adhesive Resin Cements. *In Dental Materials Journal* (Vol. 26, Issue 6).

- Hilton, T. J., Ferracane, J. L., & Broome, J. C. (2013). *Summitt's Fundamentals of Operative Dentistry: a Contemporary Approach* (4a ed.). (pp.249- 278). Illinois, EUA: Quintessence Publishing Co Inc.
- Hofko, B., Porot, L., Falchetto Cannone, A., Poulikakos, L., Huber, L., Lu, X., Mollenhauer, K., & Grothe, H. (2018). FTIR spectral analysis of bituminous binders: reproducibility and impact of ageing temperature. *Materials and Structures*, 51(2).
<https://doi.org/10.1617/s11527-018-1170-7>
- Hussain, S., Al-Abbasi, S., Refaat, M., & Hussain, A. (2021). The effect of staining and bleaching on the color of two different types of composite restoration. *Journal of Clinical and Experimental Dentistry*, Article e1233-e1238.
<https://doi.org/10.4317/jced.58837>
- 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>
- ISO (2000) ISO 7491: Dental materials — Determination of colour stability. *International Standard Organization*, ISO 7491:2000
- ISO (2019). ISO 4049: Dentistry- Polymer-based restorative materials. *International Standard Organization*, ISO 4049:2019
- Joiner, A. (2004). Tooth colour: a review of the literature. *Journal of Dentistry*, 32, 3–12.
<https://doi.org/10.1016/j.jdent.2003.10.013>
- Jordehi, A. Y., Shahabi, M. S., & Akbari, A. (2019). Comparison of self-adhering flowable composite microleakage with several types of bonding agent in class V cavity restoration. *Dental Research Journal* (Vol. 257).
<http://www.drjjournal.net>
- Kim-Pusateri, S., Brewer, J. D., Dunford, R. G., & Wee, A. G. (2007). In vitro model to evaluate reliability and accuracy of a dental shade-matching instrument. *The Journal of prosthetic dentistry*, 98(5), 353–358.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3913\(07\)60119-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3913(07)60119-X)
- Kim, T. H., García-Godoy, F., Ko, C. C., Park, J. K., Kim, H. I., & Kwon, Y. H. (2013). Effect of temperature on the mass and color stability of additional

- photoinitiator-containing composite resins. *Dental materials journal*, 32(4), 628–636.
<https://doi.org/10.4012/dmj.2013-087>
- Kowalska, A., Sokolowski, J., & Bociong, K. (2021). The Photoinitiators Used in Resin Based Dental Composite-A Review and Future Perspectives. *Polymers*, 13(3), 470.
<https://doi.org/10.3390/polym13030470>
- Krishna Alla, R., Mohammed, S., Krishna Ravi, R., Shammash, M., & Devarhubli, A. (2013). Dental Composites-A Versatile Restorative Material: An Overview. *Indian Journal of Dental Sciences*. View project Community Based Research (CBR)/Community Based Participatory Research (CBPR)
- Kuraray. (2018) ‘MDP Monomer’. Available in:
<https://kuraraydental.com/clearfil/key-technologies/mdp-monomer/>
- Kwaśny, M., Polkowski, J., & Bombalska, A. (2022). A Study on the Photopolymerization Kinetics of Selected Dental Resins Using Fourier Infrared Spectroscopy (FTIR). *Materials (Basel, Switzerland)*, 15(17), 5850.
<https://doi.org/10.3390/ma15175850>
- Le Huy, M., & Evrard, G. (1998). Methodologies for lifetime predictions of rubber using Arrhenius and WLF models. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 261–262(1), 135–142.
[https://doi.org/10.1002/\(sici\)1522-9505\(19981201\)261-262:1<135::aid-apmc135>3.0.co;2-w](https://doi.org/10.1002/(sici)1522-9505(19981201)261-262:1<135::aid-apmc135>3.0.co;2-w)
- Lepri, C. P., Ribeiro, M. V., Dibb, A., & Palma-Dibb, R. G. (2014). Influence of mouthrinse solutions on the color stability and microhardness of a composite resin. *The international journal of esthetic dentistry*, 9(2), 238–246.
<https://www.researchgate.net/publication/261884249>
- Leprince, J. G., Palin, W. M., Hadis, M. A., Devaux, J., & Leloup, G. (2013). Progress in dimethacrylate-based dental composite technology and curing efficiency. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*, 29(2), 139–156.
<https://doi.org/10.1016/j.dental.2012.11.005>
- Liebermann, A., Roos, M., & Stawarczyk, B. (2017). The Effect of Different Storage Media on Color Stability of Self-Adhesive Composite Resin Cements for up to One Year. *Materials (Basel, Switzerland)*, 10(3), 300.
<https://doi.org/10.3390/ma10030300>

- Liu, Y., Tjäderhane, L., Breschi, L., Mazzoni, A., Li, N., Mao, J., Pashley, D. H., & Tay, F. R. (2011). Limitations in bonding to dentin and experimental strategies to prevent bond degradation. *Journal of dental research*, 90(8), 953–968.
<https://doi.org/10.1177/0022034510391799>
- Makishi, P., Pacheco, R. R., Sadr, A., Shimada, Y., Sumi, Y., Tagami, J., & Giannini, M. (2015). Assessment of Self-Adhesive Resin Composites: Nondestructive Imaging of Resin-Dentin Interfacial Adaptation and Shear Bond Strength. *Microscopy and microanalysis : the official journal of Microscopy Society of America, Microbeam Analysis Society, Microscopical Society of Canada*, 21(6), 1523–1529.
<https://doi.org/10.1017/S1431927615015354>
- Mathias, P., Freitas Da Silva, E. V., Vitória, L. A., & Fellipi, J. (2015). Pigmentação de restaurações de resina composta: uma revisão de literatura color alteration of composite resins: a literature review. *In Revista Odontológica de Araçatuba* (Vol. 36, Issue 2).
- Mokrzycki, Wojciech & Tatol, Maciej. (2011). Color difference Delta E - A survey. *Machine Graphics and Vision*. 20. 383-411.
- 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>
- Mousavinasab S. M. (2011). Biocompatibility of composite resins. *Dental research journal*, 8(Suppl 1), S21–S29.
- Nakabayashi, N., Nakamura, M., & Yasuda, N. (1991). Hybrid layer as a dentin-bonding mechanism. *Journal of esthetic dentistry*, 3(4), 133–138.
<https://doi.org/10.1111/j.1708-8240.1991.tb00985.x>
- Khanna, N. (2021). Comparative Evaluation of Degree of Conversion of Three Bulk Fill Composite Resins by Fourier Transform Infrared Spectroscopy-Attenuated Transmittance Reflectance (FTIR-ATR). *Volatiles & Essent. Oils*, 8(1).
<https://doi.org/10.37929/nveo>
- Nikaido, T., Ichikawa, C., Li, N., Takagaki, T., Sadr, A., Yoshida, Y., Suzuki, K., & Tagami, J. (2011). Effect of functional monomers in all-in-one adhesive systems on formation of enamel/dentin acid-base resistant zone. *Dental Materials Journal*, 30(5), 576–582.
<https://doi.org/10.4012/dmj.2010-214>

- Paravina, R. D., Ontiveros, J. C., & Powers, J. M. (2004). Accelerated aging effects on color and translucency of bleaching-shade composites. *Journal of esthetic and restorative dentistry : official publication of the American Academy of Esthetic Dentistry ... [et al.]*, 16(2), 117–127.
<https://doi.org/10.1111/j.1708-8240.2004.tb00018.x>
- Patil, A., Muliya, V. S., Pentapati, K. C., & Kamath, S. (2020). Effect of Green, Tulsi, and Areca Teas on the Color Stability of Two Composite Resin Materials - an in vitro Spectrophotometric Analysis. *Clinical, cosmetic and investigational dentistry*, 12, 423–428.
<https://doi.org/10.2147/CCIDE.S276858>
- Perdigão, J., Reis, A., & Loguercio, A. D. (2013). Dentin adhesion and MMPs: a comprehensive review. *Journal of esthetic and restorative dentistry : official publication of the American Academy of Esthetic Dentistry ... [et al.]*, 25(4), 219–241.
<https://doi.org/10.1111/jerd.12016>
- Perdigão, J., Swift Jr., E. J., & Walter, R. (2014). Fundamental Concepts of Enamel and Dentin Adhesion. In H. O. Heymman, E. J. Swift Jr, & A. V. Ritter (Eds.), *Sturdevant's Art & Science of Operative Dentistry* (6 ed.). Elsevier Health Sciences.
- Peterson, J., Rizk, M., Hoch, M., & Wiegand, A. (2018). 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>
- Peutzfeldt, A. (1997). *Resin composites in dentistry: the monomer systems*. *European Journal of Oral Sciences*, 105(2), 97–116.
[doi:10.1111/j.1600-0722.1997.tb00188.x](https://doi.org/10.1111/j.1600-0722.1997.tb00188.x)
- Pfeifer C. S. (2017). Polymer-Based Direct Filling Materials. *Dental clinics of North America*, 61(4), 733–750.
<https://doi.org/10.1016/j.cden.2017.06.002>
- Philip, P., Jose, T., KS, S., & Kuriakose, S. (2021). Green synthesised silver nanoparticles incorporated electrospun poly(methyl methacrylate) nanofibers with different architectures for ophthalmologic alternatives. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, 36(2), 93–110.
<https://doi.org/10.1177/0883911521997856>

- Plota, A., & Masek, A. (2020). Lifetime Prediction Methods for Degradable Polymeric Materials—A Short Review. *Materials*, *13*(20), 4507.
<https://doi.org/10.3390/ma13204507>
- 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>
- Portela, A., Vasconcelos, M., Clemente, M., & Cavalheiro, J. (2010). Resinas Compostas: Avaliação da Contração e Profundidade de Polimerização em Função da Matriz Orgânica. *Revista Portuguesa de Estomatologia, Medicina Dentária e Cirurgia Maxilofacial*, *51*(1), 13–18.
[https://doi.org/10.1016/s1646-2890\(10\)70080-7](https://doi.org/10.1016/s1646-2890(10)70080-7)
- Pratap, B., Gupta, R. K., Bhardwaj, B., & Nag, M. (2019). Resin based restorative dental materials: characteristics and future perspectives. *The Japanese dental science review*, *55*(1), 126–138.
<https://doi.org/10.1016/j.jdsr.2019.09.004>
- Puckett, A. D., Fitchie, J. G., Kirk, P. C., & Gamblin, J. (2007). Direct composite restorative materials. *Dental clinics of North America*, *51*(3), 659–vii.
<https://doi.org/10.1016/j.cden.2007.04.003>
- Ramírez-Hernández, A., Aguilar-Flores, C., & Aparicio-Saguilán, A. (2019). Fingerprint analysis of fir spectra of polymers containing vinyl acetate. *DYNA (Colombia)*, *86*(209), 198–205.
<https://doi.org/10.15446/dyna.v86n209.77513>
- Ren, Y. F., Feng, L., Serban, D., & Malmstrom, H. S. (2012). Effects of common beverage colorants on color stability of dental composite resins: The utility of a thermocycling stain challenge model in vitro. *Journal of Dentistry*, *40*(SUPPL. 1).
<https://doi.org/10.1016/j.jdent.2012.04.017>
- Roh, J., Shin, H., & Hong, M.-H. (2020). Characteristics of 10-Methacryloyloxydecyl Dihydrogen Phosphate Monomer in Self-Etching Two-Bottled Dental Adhesive System: Comparison with Commercial Products. *Materials*, *13*(16), 3553.
<https://doi.org/10.3390/ma13163553>
- Rokaya, D., Srimaneepong, V., Sapkota, J., Qin, J., Siraleartmukul, K., & Siritwongrungron, V. (2018). Polymeric materials and films in dentistry: An

- overview. *Journal of Advanced Research*, 14, 25–34.
<https://doi.org/10.1016/J.JARE.2018.05.001>
- Rueggeberg F. A. (2002). From vulcanite to vinyl, a history of resins in restorative dentistry. *The Journal of prosthetic dentistry*, 87(4), 364–379.
<https://doi.org/10.1067/mpr.2002.123400>
- Sabbagh, J., Dagher, S., El Osta, N., & Souhaid, P. (2017). Randomized Clinical Trial of a Self-Adhering Flowable Composite for Class I Restorations: 2-Year Results. *International Journal of Dentistry*, 2017, 1–7. <https://doi.org/10.1155/2017/5041529>
- Sadat Hashemikamangar, S., Farmani, S., & Rohaninasab, M. (2020). Effect of Aging of Composite Tube on Color Change of Composite Resin. *European Journal of Molecular & Clinical Medicine*, 7(10), 2777-2786.
- Salerno, M., Derchi, G., Thorat, S., Ceseracciu, L., Ruffilli, R., & Barone, A. C. (2011). Surface morphology and mechanical properties of new-generation flowable resin composites for dental restoration. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*, 27(12), 1221–1228.
<https://doi.org/10.1016/j.dental.2011.08.596>
- Santos, P. J., Silva, M. S., Alonso, R. C., & D'Alpino, P. H. (2013). Hydrolytic degradation of silorane- and methacrylate-based composite restorations: Evaluation of push-out strength and marginal adaptation. *Acta odontologica Scandinavica*, 71(5), 1273–1279.
<https://doi.org/10.3109/00016357.2012.757649>
- Sarosi, C., Moldovan, M., Soanca, A., Roman, A., Gherman, T., Trifoi, A., Chisnoiu, A. M., Cuc, S., Filip, M., Gheorghe, G. F., & Chisnoiu, R. M. (2021). Effects of Monomer Composition of Urethane Methacrylate Based Resins on the C=C Degree of Conversion, Residual Monomer Content and Mechanical Properties. *Polymers*, 13(24), 4415.
<https://doi.org/10.3390/polym13244415>
- Scherzer, T. (2002). *Depth Profiling of the Degree of Cure during the Photopolymerization of Acrylates Studied by Real-Time FTIR Attenuated Total Reflection Spectroscopy*. In *applied spectroscopy* (Vol. 56, Issue 11) Optica.
- Schricker, S. R. (2017). *Composite resin polymerization and relevant parameters. In Orthodontic Applications of Biomaterials* (pp. 153–170). Elsevier.
<https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100383-1.00009-6>

- Schuurmans, C. C. L., Brouwer, A. J., Jong, J. A. W., Boons, G. P. H., Hennink, W. E., & Vermonden, T. (2021). Hydrolytic (In)stability of Methacrylate Esters in Covalently Cross-Linked Hydrogels Based on Chondroitin Sulfate and Hyaluronic Acid Methacrylate. *ACS omega*, 6(40), 26302–26310.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.1c03395>
- Sezinando, A. (2014). *Looking for the ideal adhesive - A review*. In *Revista Portuguesa de Estomatologia, Medicina Dentaria e Cirurgia Maxilofacial* (Vol. 55, Issue 4, pp. 194–206). Elsevier Doyma.
<https://doi.org/10.1016/j.rpemd.2014.07.004>
- Shah, C. S., Patni, M. J., e Pandya, M. v. (1994). *Accelerated Aging and Life Time Prediction Analysis of Polymer Composites: a New Approach for a Realistic Prediction Using Cumulative Damage Theory*. In *Polymer Testino* (Vol. 13).
- Shibuya-Chiba, Y., Iwasa, M., Tsubota, K., Miyazaki, M., Hirose, H., & Platt, J. A. (2010). Influence of storage conditions of adhesive vials on dentin bond strength. *Operative Dentistry*, 35(5), 508–514.
<https://doi.org/10.2341/09-367-L>
- Sikri V. K. (2010). Color: Implications in dentistry. *Journal of conservative dentistry : JCD*, 13(4), 249–255.
<https://doi.org/10.4103/0972-0707.73381>
- Sirin Karaarslan, E., Bulbul, M., Yildiz, E., Secilmis, A., Sari, F., & Usumez, A. (2013). Effects of different polishing methods on color stability of resin composites after accelerated aging. *Dental materials journal*, 32(1), 58–67.
<https://doi.org/10.4012/dmj.2012-045>
- Soares, C. J., Faria-E-Silva, A. L., Rodrigues, M. P., Vilela, A. B. F., Pfeifer, C. S., Tantbirojn, D., & Versluis, A. (2017). Polymerization shrinkage stress of composite resins and resin cements - What do we need to know?. *Brazilian oral research*, 31(suppl 1), e62.
<https://doi.org/10.1590/1807-3107BOR-2017.vol31.0062>
- Sofan, E., Sofan, A., Palaia, G., Tenore, G., Romeo, U., & Migliau, G. (2017). Classification review of dental adhesive systems: from the IV generation to the universal type. *Annali di stomatologia*, 8(1), 1–17.
<https://doi.org/10.11138/ads/2017.8.1.001>
- Siang Soh, M., Sellinger, A., & UJ. Yap, A. (2006). *Dental Nanocomposites. Current Nanoscience*, 2(4), 373–381.

[doi:10.2174/157341306778699365](https://doi.org/10.2174/157341306778699365)

Spencer, P., Ye, Q., Park, J., Topp, E. M., Misra, A., Marangos, O., Wang, Y., Bohaty, B. S., Singh, V., Sene, F., Eslick, J., Camarda, K., & Katz, J. L. (2010). Adhesive/Dentin interface: the weak link in the composite restoration. *Annals of biomedical engineering*, 38(6), 1989–2003.

<https://doi.org/10.1007/s10439-010-9969-6>

Sulaiman, T. A., Rodgers, B., Suliman, A. A., & Johnston, W. M. (2021). Color and translucency stability of contemporary resin-based restorative materials. *Journal of esthetic and restorative dentistry : official publication of the American Academy of Esthetic Dentistry ... [et al.]*, 33(6), 899–905.

<https://doi.org/10.1111/jerd.12640>

Szczesio-Wlodarczyk, A., Sokolowski, J., Kleczewska, J., & Bociong, K. (2020). Ageing of Dental Composites Based on Methacrylate Resins-A Critical Review of the Causes and Method of Assessment. *Polymers*, 12(4), 882.

<https://doi.org/10.3390/polym12040882>

Tagami, J., & Seki, N. (n.d.). The Gold Standard in Dental Bonding In Recognition of the 10th Anniversary of CLEARFIL™ SE BOND. Retrieved from <https://www.kuraraynoritake.eu/pub/media/pdfs/clearfil-se-bond-the-10th-anniversary-en.pdf>

Tay, F. R., & Pashley, D. H. (2001). Aggressiveness of contemporary self-etching systems. I: Depth of penetration beyond dentin smear layers. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*, 17(4), 296–308.

[https://doi.org/10.1016/s0109-5641\(00\)00087-7](https://doi.org/10.1016/s0109-5641(00)00087-7)

Thomé, T., Erhardt, M. C. G., Leme, A. A., al Bakri, I., Bedran-Russo, A. K., & Bertassoni, L. E. (2015). Emerging Polymers in Dentistry. In *Advanced Polymers in Medicine* (pp. 265–296). Springer International Publishing.

https://doi.org/10.1007/978-3-319-12478-0_9

Tilbrook, D. A., Pearson, G. J., Braden, M., & Coveney, P. V. (2003). Prediction of polymerization shrinkage using molecular modeling. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 41(5), 528–548.

[doi:10.1002/polb.10305](https://doi.org/10.1002/polb.10305)

Valizadeh, S., Asiaie, Z., Kiomarsi, N., & Kharazifard, M. J. (2020). Color stability of self-adhering composite resins in different solutions. *Dental and medical problems*, 57(1), 31–38.

- <https://doi.org/10.17219/dmp/114099>
- Van Foreest, A. W. (1998). Adhesive Dentistry with Direct Restorative Materials. *Veterinary Quarterly*, 20(sup1), S33—S34.
<https://doi.org/10.1080/01652176.1998.10807396>
- 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. In *Biomaterials* (Vol. 28, Issue 26, pp. 3757–3785).
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.04.044>
- Van Meerbeek, B., Van Landuyt, K., De Munck, J., 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>
- 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>
- Vargas, M.A., Bergeron, C., Murchison, D.F., Roeters, J. & Chan, D.C.N. (2013). Direct Anterior Restorations. In Hilton, T.J., Ferracane, J.L. & Broome, J.C. (Eds.), *Summitt's Fundamentals of Operative Dentistry: a Contemporary Approach* (pp.249- 278). Illinois, EUA: Quintessence Publishing Co Inc.
- 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>
- 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>
- Wei, Y. J., Silikas, N., Zhang, Z. T., & Watts, D. C. (2011). Diffusion and concurrent solubility of self-adhering and new resin-matrix composites during water

- sorption/desorption cycles. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*, 27(2), 197–205.
<https://doi.org/10.1016/j.dental.2010.10.014>
- Xu, T., Li, X., Wang, H., Zheng, G., Yu, G., Wang, H., & Zhu, S. (2020). Polymerization shrinkage kinetics and degree of conversion of resin composites. *Journal of oral science*, 62(3), 275–280.
<https://doi.org/10.2334/josnusd.19-0157>
- Xu, X., He, L., Zhu, B., Li, J., & Li, J. (2017). *Advances in polymeric materials for dental applications. Polymer Chemistry*, 8(5), 807–823.
[doi:10.1039/c6py01957a](https://doi.org/10.1039/c6py01957a)
- 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>
- Yoshihara, K., Yoshida, Y., Nagaoka, N., Hayakawa, S., Okihara, T., De Munck, J., Maruo, Y., Nishigawa, G., Minagi, S., Osaka, A., & Van Meerbeek, B. (2013). Adhesive interfacial interaction affected by different carbon-chain monomers. *Dental materials: official publication of the Academy of Dental Materials*, 29(8), 888–897.
<https://doi.org/10.1016/j.dental.2013.05.006>
- Young A. M. (2002). FTIR investigation of polymerisation and polyacid neutralisation kinetics in resin-modified glass-ionomer dental cements. *Biomaterials*, 23(15), 3289–3295.
[https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(02\)00092-3](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(02)00092-3)
- Zafar, M. S., Amin, F., Fareed, M. A., Ghabbani, H., Riaz, S., Khurshid, Z., & Kumar, N. (2020). Biomimetic Aspects of Restorative Dentistry Biomaterials. *Biomimetics (Basel, Switzerland)*, 5(3), 34.
<https://doi.org/10.3390/biomimetics5030034>
- Zafar, M.S., Liaqat, S., Najeeb, S., Khurshid, Z., Alrahabi, M., & Zohaib, S. (2015). Polymer science : research advances , practical applications and educational aspects. *Materials Science*. Retrived from
<https://www.researchgate.net/publication/289674896>

Zhang, M., Puska, M. A., Botelho, M. G., Säilynoja, E. S., & Matinlinna, J. P. (2016). Degree of conversion and leached monomers of urethane dimethacrylate-hydroxypropyl methacrylate-based dental resin systems. *Journal of oral science*, 58(1), 15–22.

<https://doi.org/10.2334/josnusd.58.15>

Zimmerli, B., Strub, M., Jeger, F., Stadler, O., & Lussi, A. (2010). Composite materials: composition, properties and clinical applications. A literature review. *Schweizer Monatsschrift für Zahnmedizin = Revue mensuelle suisse d'odonto-stomatologie = Rivista mensile svizzera di odontologia e stomatologia*, 120(11), 972–986.

ANEXOS

Anexo I



Autorização para realização de trabalho de projeto final do Mestrado Integrado em Medicina Dentária no laboratório de Biomateriais do Instituto Universitário Egas Moniz

Declara-se que a aluna Helena Isabel Soares Jorge Seoane (112791) pode utilizar o Laboratório de Biomateriais do Instituto Universitário Egas Moniz para realização da investigação intitulada “A influência do envelhecimento na estabilidade química, cor e polimerização de materiais restauradores auto-adesivos: estudo exploratório”.

A utilização do laboratório somente poderá ser efetuada dentro do horário a estipular para cada projeto.

Monte da Caparica, __ de _____ de 2021

O Diretor do Laboratório de Biomateriais
(Prof. Doutor Mário Polido)

Assinado por : **MÁRIO HUMBERTO DOS SANTOS**
CRUZ POLIDO
Num. de Identificação: 05329287
Data: 2021.11.16 16:25:45+00'00'

