



INSTITUTO UNIVERSITÁRIO EGAS MONIZ

MESTRADO INTEGRADO EM MEDICINA DENTÁRIA

**AVALIAÇÃO DA MOLHABILIDADE DE UM SISTEMA ADESIVO
EXPERIMENTAL SEM BIS-GMA QUANDO APLICADO NA
SUPERFÍCIE DO ESMALTE COM RUGOSIDADE DE 600 *GRIT***

Trabalho submetido por
Joana Brás de Pina
para a obtenção do grau de Mestre em Medicina Dentária

fevereiro de 2021



INSTITUTO UNIVERSITÁRIO EGAS MONIZ

MESTRADO INTEGRADO EM MEDICINA DENTÁRIA

**AVALIAÇÃO DA MOLHABILIDADE DE UM SISTEMA ADESIVO
EXPERIMENTAL SEM BIS-GMA QUANDO APLICADO NA
SUPERFÍCIE DO ESMALTE COM RUGOSIDADE DE 600 *GRIT***

Trabalho submetido por
Joana Brás de Pina
para a obtenção do grau de Mestre em Medicina Dentária

Trabalho orientado por
Prof. Doutora Ana Cristina Mano Azul

fevereiro de 2021

DEDICATÓRIA

*O ano que passou veio revolucionar as nossas vidas e nunca foi tão clara a importância
do amor e daqueles que nos rodeiam.*

Dedico este trabalho a todos os Meus, em especial aos meus queridos avós

Idalina e Armindo

e aos meus pais

Carlos e Margarida

Um exemplo constante de amor.

AGRADECIMENTOS

Deixo por escrito o meu grande agradecimento à Prof. Doutora Ana Mano Azul, em primeiro lugar pela força da natureza que é, pelo exemplo que deixa aos seus alunos de exigência, trabalho, dedicação, excelência e alegria. Em segundo lugar por me ter proporcionando a oportunidade de realizar o presente trabalho de investigação e por toda a ajuda e disponibilidade constantes ao longo deste projeto.

À Prof. Doutora Ana Paula Serro o meu grande agradecimento por me acolher no Instituto Superior Técnico, por todos os ensinamentos, orientação, disponibilidade e ajuda prestada ao longo deste trabalho.

Ao Prof. Doutor José de Brito pela sua ajuda essencial no tratamento dos dados estatísticos obtidos, sem a qual não conseguiria concluir este projeto.

Ao Prof. Doutor Mário Polido por me proporcionar a oportunidade de trabalhar no Laboratório de Biomateriais.

À Prof. Doutora Joana Vasconcelos e Cruz por toda a ajuda ao longo do projeto.

À Catarina, Andreia Oliveira, Doutora Diana Silva, e Doutor Pedro Nolasco, por me acolherem no Instituto Superior Técnico e terem sido uma ajuda fulcral.

A todos os elementos da comunidade Egas Moniz sem exceção, por tudo ao longo do meu percurso académico.

Ao meu colega de Box Tomás Chagas por toda a paciência ao longo destes anos, mas acima de tudo pela sua amizade.

À minha colega Joana Trindade pela sua amizade, por tudo o que as palavras não expressam e nós entendemos a ideia.

À minha querida amiga Adriana por ter o privilégio de a ter na minha vida e poder contar sempre com a sua amizade e apoio.

Ao Pedro por toda a paciência, pelo amor, pela amizade, por ser o meu companheiro de guerra.

A toda a minha família, em particular aos meus avós Idalina e Armindo, à segunda avó Maria José, aos meus tios Tânia e Fernando, aos meus primos Francisco e Rodrigo, à minha querida Sónia, ao meu irmão Francisco, aos meus pais Carlos e Margarida, a todos por ter o privilégio de vos ter comigo, por todo o amor e apoio sempre.

Salmo 91

RESUMO

Objetivo: Avaliar o efeito de 4 sistemas adesivos (Scotchbond™ Universal (3M ESPE, St Paul, USA) Futurabond® M+, (VOCO GmbH, Cuxhaven, Alemanha), Sistema Adesivo Experimental EM1 e o Sistema Adesivo Experimental EM2) e dois protocolos de aplicação (*Etch&Rinse* (ER) e *Self-Etch* (SE)) - na propriedade molhabilidade, avaliada através da medição do ângulo de contacto dos adesivos com a superfície do esmalte.

Materiais e Métodos: 40 molares humanos hígidos, extraídos há menos de 6 meses, foram seccionados obtendo-se um total de 80 espécimes distribuídos por sua vez em 8 grupos experimentais (n=10). Foi produzida uma área plana em esmalte com um mínimo de 2x2mm com disco de SiC de 600 *grit*. Os grupos de estudo na vertente *Etch&Rinse* foram condicionados com ácido ortofosfórico a 37,5% segundo as instruções do fabricante. A rugosidade dos espécimes foi medida no perfilómetro sendo efetuada a medição do ângulo de contacto segundo o método da gota séssil à temperatura ambiente de 23°C.

Resultados: O adesivo SBU sob protocolo ER apresentou os valores de ângulos de contacto significativamente mais elevados em relação a todos os grupos ($p \leq 0.05$). O adesivo FUT sob protocolo ER apresentou valores de ângulos de contacto significativamente mais elevados do que o adesivo EM1 sob protocolo ER ($p \leq 0.05$). Para os restantes subgrupos definidos pelo tipo de adesivo e protocolo, não se detetaram diferenças significativas relativamente aos valores dos ângulos de contacto.

Conclusões: Apesar das limitações do estudo todos os adesivos apresentaram de modo geral baixos valores de ângulo de contacto e consequentemente uma tendência favorável a molhar o substrato. É de notar que a molhabilidade é uma propriedade altamente dinâmica, dependente de uma variedade de fatores, sendo necessários mais estudos que avaliem a sua influência direta na qualidade da ligação adesiva.

Palavras-Chave: molhabilidade, ângulo de contacto, gota séssil, bis-GMA free, adesão

ABSTRACT

Objective: To evaluate the effect of 4 adhesive systems (Scotchbond™ Universal (3M ESPE, St Paul, USA) Futurabond® M +, (VOCO GmbH, Cuxhaven, Germany), EM1 Experimental Adhesive System and EM2 Experimental Adhesive System) and two application protocols (*Etch & Rinse* (ER) and *Self-Etch* (SE)) - in the wettability property, assessed by measuring the angle of contact of the adhesives with the enamel surface.

Materials and Methods: 40 healthy human molars, extracted less than 6 months ago, were sectioned obtaining a total of 80 specimens distributed in turn in 8 experimental groups (n = 10). A flat enamel area of at least 2x2mm was produced with a 600 grit SiC disk. The study groups in the *Etch&Rinse* strand were conditioned with 37.5% orthophosphoric acid according to the manufacturer's instructions. The specimens' roughness was measured on the profilometer and the contact angle was measured according to the sessile drop method at an ambient temperature of 23°C.

Results: The SBU adhesive under the ER protocol showed significantly higher contact angle values in relation to all groups ($p \leq 0.05$). The FUT adhesive under the ER protocol showed significantly higher contact angle values than the EM1 adhesive under the ER protocol ($p \leq 0.05$). For the remaining subgroups defined by the type of adhesive and protocol, no significant differences were detected with regard to the values of contact angles.

Conclusions: Despite the limitations of the study, all adhesives generally presented low values of contact angle and, consequently, a favorable tendency to wet the substrate. It should be noted that wettability is a highly dynamic property, dependent on a variety of factors, and further studies are needed to assess its direct influence on the quality of the adhesive bond.

Keywords: wettability, contact angle, sessile drop, bis-GMA free, adhesion

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DE FIGURAS	7
ÍNDICE DE TABELAS	9
ÍNDICE DE ABREVIATURAS, ACRÓNIMOS E SIGLAS.....	11
I - INTRODUÇÃO.....	13
1. CONTEXTUALIZAÇÃO	13
2. ESTRUTURA DENTÁRIA: ESMALTE E DENTINA	14
2.1. <i>Esmalte</i>	14
2.2. <i>Dentina</i>	15
2.3. <i>Polpa</i>	16
3. ADESÃO	16
3.1. <i>Mecanismo de Adesão</i>	16
3.2. <i>Evolução Histórica da Adesão</i>	18
3.3. <i>Estratégias Adesivas – Etch&Rinse / Self-Etch</i>	18
3.4. <i>Adesivos Universais</i>	20
3.5. <i>Composição dos Sistemas Adesivos</i>	21
3.6. <i>Bis-GMA</i>	22
3.7. <i>Biocompatibilidade vs Toxicidade</i>	24
3.8. <i>Monómero G-IEMA</i>	27
3.9.1. <i>Energia de Superfície / Tensão Superficial</i>	28
3.9.2. <i>Topografia / Rugosidade da Superfície</i>	29
3.9.3. <i>Viscosidade</i>	30
3.10. <i>Ângulo de Contato</i>	31
II - OBJETIVO	35
HIPÓTESES DO ESTUDO	35
III - MATERIAIS E MÉTODOS	37

1. MATERIAIS.....	37
1.1. <i>Sistemas Adesivos</i>	37
1.2. <i>Seleção de Dentes e Condições de Armazenamento</i>	39
1.3. <i>Equipamentos de Laboratório</i>	39
2. MÉTODOS.....	40
2.1. <i>Preparação dos Espécimes</i>	40
2.2. <i>Determinação da Rugosidade</i>	42
2.3. <i>Condicionamento dos Espécimes</i>	43
2.4. <i>Determinação da Densidade dos Sistemas Adesivos</i>	44
2.5. <i>Medição dos Ângulos de Contacto</i>	45
2.6. <i>Aplicação dos Sistemas Adesivos</i>	46
IV - RESULTADOS	47
1. ANÁLISE DOS DADOS DE ÂNGULOS DE CONTACTO	47
2. ANÁLISE DOS DADOS DE RUGOSIDADE	53
V - DISCUSSÃO	57
VI - CONCLUSÃO	61
1. PERSPETIVAS FUTURAS	61
VII - BIBLIOGRAFIA	63

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Anatomia Dentária (Elaborada pelo autor)	14
Figura 2 - Estrutura química da Hidroxiapatite (Adaptado de <i>National Center for Biotechnology Information (2020). PubChem Compound Summary for CID 14781, Hydroxyapatite. Retrieved December 13, 2020 from https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Hydroxyapatite</i>).....	15
Figura 3 - Estratégias adesivas <i>Etch&Rinse</i> e <i>Self-Etch</i> (Ac – <i>Phosphoric acid</i> ; Pr – <i>Hydrophilic primer</i> ; BR – <i>Non-solvated bonding resin</i>) (Adaptado de Perdigão 2020)	19
Figura 4 - Molécula de Bis-GMA. Grupo metacrilato (CH ₂ =C(CH ₃)COO–) (Adaptado de Anusavice et al., 2013)	22
Figura 5 - Formação da molécula de Bis-GMA (Adaptado de Bowen 1962).....	24
Figura 6 - Monómero de G-IEMA (Adaptado de Vasconcelos e Cruz et al., 2019).....	27
Figura 7 - Esquema ilustrativo do ângulo de contacto num sistema sólido-ar-líquido (Adaptado de Marmur et al., 2017)	31
Figura 8 - Ângulo de contacto aparente (Adaptado de Marmur et al., 2017).....	33
Figura 9 - Classificação da superfície segundo o ângulo de contacto (Adaptado de Marmur et al., 2017)	33
Figura 10 – Sistemas adesivos comerciais utilizados - Scotchbond™ Universal (3M ESPE, St. Paul, MN, USA) e Futurabond® M+ (VOCO GmbH, Cuxhaven, Alemanha) (Elaborada pelo autor)	37
Figura 11 – 1- Micrótomo de tecidos duros (Accutom-50, Struers, Ballerup, Dinamarca); 2- Fixação do dente no suporte com cêra colante (Elaborada pelo autor).....	40
Figura 12 - Polidora (LaboPol-4, Struers, Ballerup, Dinamarca) (Elaborada pelo autor)	41

Figura 13 - Espécimes obtidos após corte vestibulo-lingual/palatino e polimento (Elaborada pelo autor)	41
Figura 14 - Superfície de esmalte polida (Elaborada pelo autor)	41
Figura 15 - Espécimes em discos de PVC (Elaborada pelo autor)	42
Figura 16 – Perfilómetro (Profil3D, KLA-Filmetrics ®, Califórnia, Estados Unidos da América) (Elaborada pelo autor)	43
Figura 17 – Microseringa (Elaborada pelo autor)	45
Figura 18 – Goniómetro - Da direita para a esquerda observa-se a fonte de luz, a microseringa sobre o espécime, o sistema ótico e câmara de vídeo (Elaborada pelo autor)	46
Figura 19 - Elipar™ DeepCure-S (3M, St.Paul, MN, USA).....	46
Figura 20 - Diagrama de extremos e quartis para valores de ângulos de contacto.....	50
Figura 21 - Diagrama de extremos e quartis para valores de rugosidade.....	54
Figura 22 – 1: Superfície de esmalte polida com disco de SiC de 600 grit; 2 e 3: Superfície de esmalte após aplicação do ácido ortofosfórico 37% durante 15s; 4: Superfície de esmalte após a aplicação do sistema adesivo EM2. É de ressaltar que apesar da imagem ser referente ao adesivo EM2 as imagens obtidas foram transversais a todos os sistemas adesivos, sendo possível observar o preenchimento das irregularidades pelo líquido - Imagens obtidas no Perfilómetro (Profil3D, KLA-Filmetrics ®, Califórnia, Estados Unidos da América) (Elaborada pelo autor).....	55
Figura 23 – Alteração do ângulo de contacto com o humedecimento da superfície aos 1s e 60s. 1 – EM1; 2 – EM2; 3 – Futurabond M+; 4 – Scotchbond™ Universal. (Imagens captadas com a câmara de vídeo (jAi CV-A50, Spain)).....	55

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades Físico-químicas da molécula de Bis-GMA (Adaptado de <i>National Center for Biotechnology Information (2020). PubChem Compound Summary for CID 15284, Silux. Retrieved November 5, 2020 from https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound)</i>	23
Tabela 2 - Composição, Lote, Validade e pH dos sistemas adesivos utilizados	38
Tabela 3 - Equipamentos laboratoriais utilizados.....	39
Tabela 4 - Distribuição dos Grupos Experimentais	42
Tabela 5 - Instruções de aplicação dos sistemas adesivos segundo o fabricante para a estratégia <i>Etch&Rinse</i>	44
Tabela 6 - Estatística descritiva dos valores de ângulos de contacto (Análise por MLM dos dados referentes a ângulos de contacto).....	47
Tabela 7 - Critérios de informação para ajustamento de matrizes de covariância	48
Tabela 8 - <i>Type III Tests of Fixed Effects</i>	49
Tabela 9 - <i>Type III Tests of Fixed Effects</i>	50
Tabela 10 - Comparações entre subgrupos, com correção de Bonferroni.....	51
Tabela 11 - <i>Tests of Between-Subjects Effects</i>	53

ÍNDICE DE ABREVIATURAS, ACRÓNIMOS E SIGLAS

10-MDP - 10-metacrilóiloxidecil di- hidrogenofosfato

Bis-GMA –bisfenol A-glicidil metacrilato

BPA – bisfenol A

CQ – canforoquinona

EDCs – *Endocrine-Disrupting Chemicals*

EFSA - *European Food and Safety Authority*

FUT - Futurabond® M+

G-IEMA – G(2)-metacrilato de 2-isocianoetilo

HEMA - hidroxietil metacrilato

kg - kilograma

mm - milímetro

nm – nanómetro

pH – Potencial de hidrogénio

SBU - Scotchbond™ Universal

TDI - *Tolerable daily intake*

TEGDMA – Dimetacrilato de tilenoglicol

UDMA – dimetacrilato de uretano

UE – União Europeia

µg – micrograma

µl - microlitro

µm – micrómetro

I - INTRODUÇÃO

1. Contextualização

Este trabalho de investigação surge na sequência do Mestrado Integrado em Medicina Dentária, no Instituto Universitário Egas Moniz, para a obtenção do grau de Mestre em Medicina Dentária. A recolha de dados experimentais decorreu no período de agosto a setembro de 2020. Realizou-se no laboratório de Biomateriais Egas Moniz e em parceria com o Instituto Superior Técnico, nos seus laboratórios de Química e Materiais Nanoestruturados. A investigação com o título - *Avaliação da molhabilidade de um sistema adesivo experimental sem Bis-GMA quando aplicado na superfície do esmalte com rugosidade de 600 grit* – teve como objetivo analisar qual o efeito de 4 sistemas adesivos e dois protocolos de aplicação na propriedade molhabilidade, sendo de particular interesse observar o comportamento do inovador adesivo experimental sem Bis-GMA, em desenvolvimento pela equipa conduzida pela Doutora Vasconcelos e Cruz. Uma vez que existem efeitos citotóxicos descritos na bibliografia associados à molécula de Bis-GMA, amplamente usada nos sistemas adesivos atuais, surge o interesse de encontrar um substituto que igualasse a sua performance clínica. A avaliação da molhabilidade é essencial uma vez que é considerada por diversos autores a propriedade fulcral no mecanismo de adesão. Face à oportunidade, optei por realizar esta investigação para me permitir consolidar conhecimentos relativos à temática essencial - adesão dentária – através do estudo e observação experimental de fenómenos que anteriormente pareciam abstratos. O trabalho encontra-se dividido em: introdução teórica (que aborda conceitos básicos de adesão e sustenta a importância do tema em análise); metodologia da investigação; resultados obtidos; discussão/limitações, e conclusões.

2. Estrutura Dentária: Esmalte e Dentina

2.1. Esmalte

O esmalte é considerado o tecido mais calcificado do nosso organismo. É extremamente duro, reveste a coroa anatômica do dente conferindo proteção aos tecidos subjacentes (Figura 1) (Greig, 2012). É constituído na sua maioria por uma matriz inorgânica de hidroxiapatite de cálcio (96%), e por apenas 4% de água e matriz orgânica. É semi-permeável a substâncias de baixo peso molecular como iões e fluidos (Park et al., 2008; Ross & Pawlina, 2016).

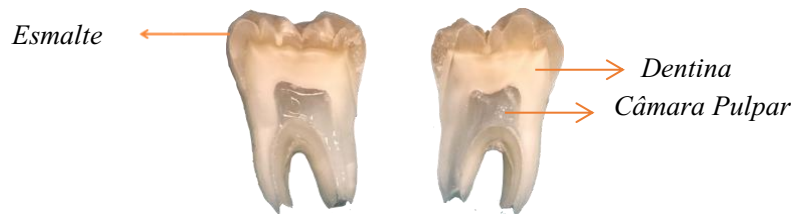


Figura 1 - Anatomia Dentária (Elaborada pelo autor)

Apresenta uma espessura de aproximadamente 2,5 mm na extremidade das cúspides e 2 mm no bordo incisal. A espessura do esmalte diminui progressivamente na direção da região cervical e é significativamente mais fina nas zonas de fissuras oclusais profundas (Hilton et al., 2013).

Quanto à sua estrutura, o esmalte organiza-se em prismas cristalinos de apatite, na forma de cristais de hidroxiapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) (Figura 2) ou de fluorapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$), que se alinham perpendicularmente à superfície da dentina. Estes cristais são extremamente compactados e cobertos por uma camada de enamulina muito fina (na escala manométrica). Entre os prismas organizados, a área é ocupada por cristais com diferentes orientações (Broome et al., 2003; Low et al., 2008; Lynch et al., 2010).

Consoante a orientação dos seus cristais, o esmalte é seletivamente dissolvido quando em contacto com um ácido fraco. Podem ser observados diferentes padrões de desmineralização consoante o ácido utilizado, o tempo de contacto e a região afetada. Um condicionamento numa fase inicial remove 10 µm de estrutura, expondo os cristais organizados e a região inter-prismática, que posteriormente são dissolvidos diferencialmente formando uma rede de poros. (Silverstone et al., 1975).

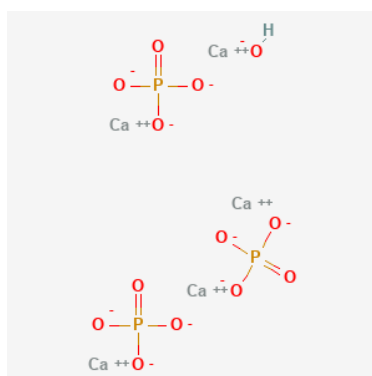


Figura 2 - Estrutura química da Hidroxiapatite (Adaptado de National Center for Biotechnology Information (2020). PubChem Compound Summary for CID 14781, Hydroxyapatite. Retrieved December 13, 2020 from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Hydroxyapatite>)

2.2. Dentina

A dentina suporta o esmalte e envolve o tecido pulpar. É constituída por 70% de matéria inorgânica (hidroxiapatite), 20% matéria orgânica (colagénio tipo I maioritariamente) e 10% de água. É menos dura em comparação ao esmalte mas de dureza superior ao tecido ósseo, apresentando uma cor amarelada. Mecanicamente apresenta propriedades elásticas o que constitui um mecanismo de proteção fulcral para prevenir fraturas do esmalte. O tecido dentinário varia consideravelmente consoante a localização, idade e exposição a estímulos nocivos. Apresenta diferentes graus de permeabilidade, humidade e mineralização. A sua espessura constitui cerca de 3 a 3,5 µm e é percorrida por uma rede de túbulos da polpa até à junção amelo-dentinária (Nanci, 2017).

2.3. Polpa

A polpa é um tecido conjuntivo composto por células, vasos sanguíneos e tecido nervoso. É um órgão vivo e dinâmico responsável pela formação da dentina, nutrição dos componentes celulares, transmissão de estímulos sensoriais/dolorosos e coordenação de resposta a estímulos nocivos. É constituída por cerca de 75% de água e 25% de matéria orgânica (Breschi et al., 2010; Nanci, 2017)

3. Adesão

O progresso conseguido na área da adesão gerou uma mudança de paradigma, revolucionado radicalmente a Medicina Dentária e originando o conceito da Dentisteria Minimamente Invasiva, uma prática clínica mais conservadora. (Perdigão, 2020; Tyas et al., 2000). Em definição, adesão é a *“atração molecular ou atômica entre duas superfícies de contacto promovida pela força interfacial de atração entre as moléculas/átomos de duas espécies diferentes”*. Existe adesão química, mecânica ou uma combinação de ambas. Adesão é conseguida quando uma substância (adesivo) permite fazer a ligação entre o dente e o material restaurador, formando uma interface entre os dois substratos (aderentes) (Anusavice et al., 2013). Em Dentisteria os aderentes podem ser uma vasta panóplia de materiais como esmalte, dentina, amálgama, compósito, cerâmica, ligas metálicas, ionómero de vidro, etc... (Marshall et al., 2010).

3.1. Mecanismo de Adesão

O mecanismo de adesão ao esmalte e dentina é baseado num processo de hibridização, ou seja, na infiltração e difusão de monómeros de resina pelas porosidades criadas nos tecidos dentários (Van Meerbeek et al., 2003; Yoshida & Inoue, 2012). Após a polimerização, os monómeros infiltrados formam retenções micromecânicas (*microtags*)

sendo a adesão micromecânica considerada o principal mecanismo de adesão ao esmalte e dentina (Van Landuyt et al., 2007).

A adesão química à estrutura dentária foi um grande avanço e alvo de atenção nos tempos recentes e é descrita pelo conceito Adesão-Descalcificação. Este conceito mostra que inicialmente todos os ácidos aderem quimicamente ao cálcio da hidroxiapatite através de uma ligação iónica. Consoante a estabilidade da ligação formada ora a molécula se mantém ligada, havendo adesão, ora é quebrada a ligação, havendo descalcificação e remoção de iões cálcio da superfície. Moléculas como o 10-metacrilóiloxidecil-di-hidrogenofosfato (10-MDP) ou os ácidos polialquénóicos, conseguem adesão química ao cálcio da hidroxiapatite (Perdigão, 2020; Van Meerbeek et al., 2011).

Na dentina chamou-se camada híbrida à zona de inter-difusão do sistema adesivo na rede de colagénio, formando a união micromecânica (Nakabayashi et al., 1963; Perdigão, 2010). A grande quantidade de água e de matéria orgânica que formam a dentina foram um desafio no desenvolvimento de um adesivo com monómeros funcionais que interagissem com este substrato húmido (Perdigão, 2020).

No esmalte foi possível conseguir adesão com resultados clínicos de confiança com a introdução do condicionamento ácido por Buonocore, em 1955 (Zhu et al., 2014). É atualmente aceite que o condicionamento ácido do esmalte com ácido ortofosfórico numa concentração entre 30-40% durante 15 segundos consegue uma adesão de confiança entre o tecido dentário e o material restaurador (Breschi et al., 2003).

3.2. Evolução Histórica da Adesão

De acordo com o desenvolvimento e introdução dos sistemas adesivos no mercado estes foram classificados em gerações. Da leitura dos trabalhos de Söderholm (2007) e Van Meerbeek (2020) consegue-se uma visão da evolução histórica dos sistemas adesivos, da 1^a à 8^a gerações. É de destacar o ano de 1955, quando Buonocore demonstrou que através do condicionamento ácido era possível adesão ao esmalte, apesar de só na década de 70 ser aceite este conceito. Fusayama mostra em 1979 que o condicionamento ácido do esmalte e da dentina promove a adesão (Fusayama et al., 1979). Em 1982 Nakabayashi introduz o conceito de camada híbrida. No ano de 2010 surge a 8^a geração de sistemas adesivos, chamados de Universais, com partículas de carga a uma escala manométrica que apresentam versatilidade na medida que podem ser aplicados nas diversas técnicas adesivas (Söderholm, 2007; Sofan et al., 2017; Van Meerbeek et al., 2020).

3.3. Estratégias Adesivas – *Etch&Rinse* / *Self-Etch*

A *smear-layer* consiste numa fina camada de detritos que resulta da instrumentação do tecido dentário. Consoante a interação do sistema adesivo com a *smear-layer* surgem duas possíveis estratégias adesivas: *Etch&Rinse* e *Self-Etch* (Figura 3) (Van Meerbeek et al., 2003)






 <i>Etch-& Rinse (ER)</i>	ER de 3 passos Ac + Pr + BR	
	ER de 2 passos Ac + (Pr/BR)	
<i>Self-Etch (SE)</i> (sem condicionamento ácido em separado)	SE de 2 passos (Ac/Pr) + BR	
	SE de 1 passo (Ac/Pr/BR)	

Figura 3 - Estratégias adesivas *Etch& Rinse* e *Self-Etch* (Ac – *Phosphoric acid*; Pr – *Hydrophilic primer*; BR – *Non-solvated bonding resin*) (Adaptado de Perdigão 2020)

Segundo a técnica *Etch& Rinse* a *smear-layer* é removida. A primeira etapa do procedimento consiste sempre no condicionamento do substrato com ácido ortofosfórico. Em seguida, com água, o ácido é removido e o substrato limpo. A técnica pode ser de 2 ou 3 passos: Se de **3 passos**, a 2^a etapa consiste na aplicação de um *primer* com monómeros hidrofílicos, posteriormente seco com jato de ar, e a 3^a etapa consiste na aplicação do adesivo de resina. Na técnica de **2 passos** o frasco possui o *primer* e o adesivo combinados na mesma solução. Assim, após o condicionamento ácido, os monómeros hidrofílicos e hidrofóbicos são aplicados simultaneamente (Pashley et al., 2011).

Segundo a técnica *Self-Etch* a *smear-layer* não é removida - integra a ligação adesiva. A *smear-layer* é dissolvida através de *primers* ácidos, de modo a permitir a infiltração dos monómeros de resina. Esta técnica não recorre ao condicionamento com ácido ortofosfórico e pode ser de 2 passos ou unicamente 1 passo: Se de **dois passos**, a 1^a etapa consiste na aplicação do *primer* ácido e a 2^a etapa na aplicação do adesivo de resina. Se de **um passo**, o *primer* ácido e o adesivo de resina estão combinados num frasco único (Van Meerbeek et al., 2011).

Os adesivos *Self-Etch* podem ainda ser classificados segundo o seu grau de acidez em: *strong* ($\text{pH} \leq 1$), *moderate* ($1 < \text{pH} < 2$) *mild* ($\text{pH} \approx 2$) e *ultra-mild*, se ($\text{pH} > 2.5$), originando diferentes espessuras de interdifusão de monómeros – alguns micrómetros, entre 1 e 2 μm ; 1 μm , e na escala dos nanómetros, respetivamente (Van Meerbeek et al., 2011).

3.4. Adesivos Universais

Na indústria procurou simplificar-se ao máximo o processo de adesão e nesse contexto surgiram os adesivos universais ou multi-modo. Estes sistemas adesivos versáteis podem ser utilizados nas diversas vertentes - *Etch&Rinse*; *Self-Etch* ou fazendo o condicionamento ácido seletivo do esmalte (Mena-Serrano et al., 2013). Na sua composição contém maioritariamente monómeros carboxilato/fosfato, como a molécula de 10-MDP (metacriloiloxidecil di-hidrogenofosfato), que permite a ligação química ao cálcio dos cristais de hidroxiapatite (Perdigão & Swift, 2015).

O *gold standard* na adesão continua a ser o sistema adesivo *Etch-&-Rinse* de 3 passos à base de etanol-água - Optibond FL – existindo evidência consistente na bibliografia do seu desempenho adesivo a longo prazo (Van Meerbeek et al., 2020). O

sistema *Self-Etch* de 2 passos tenta competir com o anterior e apresenta vantagens como a adesão química através de grupos funcionais carboxil ou fosfato (De Munck et al., 2005).

3.5. Composição dos Sistemas Adesivos

O sucesso dos sistemas adesivos depende da sua eficácia em estabelecerem a ponte entre a estrutura dentária e o material restaurador. O adesivo liga-se à estrutura dentária através de uma ligação mecânica, química ou ambas, e liga-se ao material restaurador através da copolimerização de ligações duplas residuais (-C=C-). (Anusavice et al., 2013; Van Landuyt et al., 2007). Independentemente da sua estratégia de aplicação, os sistemas adesivos são genericamente soluções compostas por: monómeros de resina; iniciadores do processo de polimerização; inibidores/ estabilizadores; e solventes. Podem ainda conter partículas de carga inorgânica ou outros componentes como agentes antimicrobianos (Anusavice et al., 2013; Van Landuyt et al., 2007).

Os monómeros são a unidade fundamental da solução na medida em que constituem a matriz que irá conferir a resistência e as propriedades físicas e mecânicas (Van Landuyt et al., 2007). Consoante a seleção dos monómeros e a sua quantidade relativa na solução assim o adesivo apresentará diferentes propriedades (reatividade, contração de polimerização, propriedades mecânicas e absorção de água) (Moszner & Salz, 2001).

A estrutura da molécula é constituída genericamente por: um grupo capaz de polimerizar com os monómeros de resina, um espaçador, e um grupo funcional. Ao polimerizar, os monómeros podem formar uma estrutura linear ou uma rede densa de ligações cruzadas (*crosslinking*) (Van Landuyt et al., 2007). Consoante o grupo polimerizável, assim

existem diferentes categorias, sendo os grupos mais usuais os acrilatos (metacrilatos em particular.) Os acrilatos têm as vantagens de uma reação de polimerização fácil, não apresentarem cor ou cheiro. Os metacrilatos têm um grupo metilo (CH₃) extra, apresentam melhor biocompatibilidade e são menos sensíveis à inibição pelo oxigênio (Peutzfeldt, 1997). Os dimetacrilatos são dos monómeros mais utilizados e estabelecem ligações cruzadas na reação de polimerização. Formam uma rede densa que confere ótimas propriedades mecânicas ao adesivo. Têm um comportamento hidrofóbico o que depois da polimerização previne uma reabsorção excessiva de água e consequente pigmentação. Os sistemas adesivos são normalmente constituídos por uma mistura de diferentes proporções dos dimetacrilatos, Bis-GMA, UDMA e TEGDMA, consoante as propriedades que o fabricante pretenda alcançar (Van Landuyt et al., 2007).

3.6. Bis-GMA

A molécula de Bisfenol A glicidil metacrilato (Bis-GMA) (Figura 4) foi desenvolvida por Bowen em 1956 (Söderholm & Mariotti, 1999) e está presente na maioria dos sistemas adesivos utilizados atualmente (Moszner & Salz, 2001).

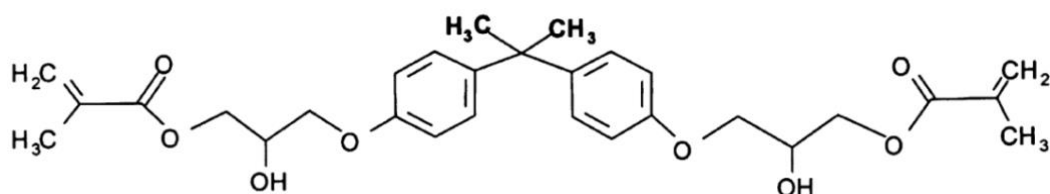


Figura 4 - Molécula de Bis-GMA. Grupo metacrilato (CH₂=C(CH₃)COO-) (Adaptado de Anusavice et al., 2013)

A molécula apresenta uma baixa contração de polimerização, endurece rapidamente aquando a fotopolimerização, apresenta uma baixa volatilidade e ótimas propriedades mecânicas. Possui um alto peso molecular e é extremamente viscosa (Tabela 1) (Moszner & Salz, 2001). Tem um comportamento hidrofóbico, absorvendo uma baixa quantidade

de água (apesar de alguma absorção ser sempre inevitável) o que permite estabilidade de cor devido a esta propriedade (Moszner & Salz, 2001; Van Landuyt et al., 2007).

Tabela 1 - Propriedades Físico-químicas da molécula de Bis-GMA (Adaptado de *National Center for Biotechnology Information (2020). PubChem Compound Summary for CID 15284, Silux. Retrieved November 5, 2020 from https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound*)

Propriedades Físico-químicas	
Fórmula molecular	C ₂₉ H ₃₆ O ₈
Peso molecular	512.6 g/mol
Segurança química	Corrosivo e Irritante
Viscosidade	1.0 a 1.2 kPa·s aos 23C°
Contração de polimerização	6,1%

Aquando da polimerização a molécula de Bis-GMA forma densas ligações cruzadas (Sideridou et al., 2002). Os dois anéis aromáticos que se encontram no centro da molécula conferem-lhe rigidez o que dificulta a sua interação com os monómeros vizinhos e conseqüentemente uma polimerização eficiente. A sua alta viscosidade é conseqüente dos dois grupos -OH que formam pontes de hidrogénio entre os monómeros. Para contornar esta problemática é necessário adicionar monómeros de baixo peso molecular (UDMA, EGDMA ou TEGDMA) para fluidificar a solução, facilitar a manipulação clínica, e permitir uma taxa de conversão adequada durante a polimerização (Anusavice et al., 2013).

Na sua patente Bowen descreve 3 formas de sintetizar a molécula de Bis-GMA (Bowen, 1962). O seu método de eleição consistia na reação entre os componentes Bisfenol A e Glicidil metacrilato (Figura 5) (Söderholm & Mariotti, 1999).

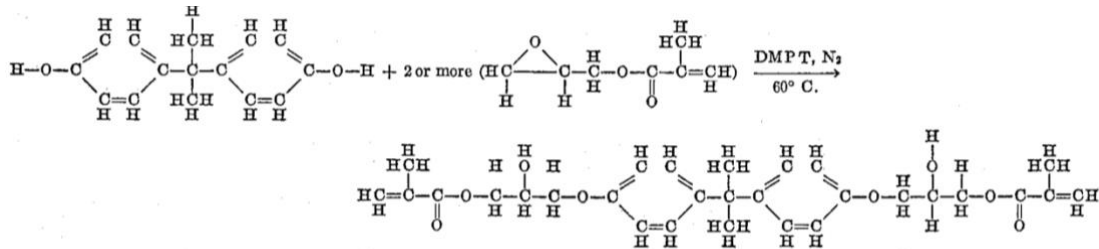


Figura 5 - Formação da molécula de Bis-GMA (Adaptado de Bowen 1962)

3.7. Biocompatibilidade vs Toxicidade

A biocompatibilidade é dos requisitos mais importantes nos materiais utilizados em contacto com o organismo e define-se como “a capacidade de um material desempenhar a sua função sem provocar uma resposta indesejada no hospedeiro”. A biocompatibilidade está dependente: da natureza química/física do material, da natureza do tecido do paciente exposto, da duração da exposição, da superfície do material, e da quantidade de substâncias libertadas pelo material (Anusavice et al., 2013).

A toxicidade por sua vez define-se como “a capacidade de um material causar danos aos tecidos biológicos, desde uma alteração celular na função bioquímica até à destruição celular ou morte do organismo”. Qualquer material dentário colocado em contacto com um tecido natural pode induzir uma resposta biológica local ou sistémica. Localmente os materiais podem desencadear alterações na polpa, no periodonto, no ápex dentário ou mucosas orais. As substâncias podem alcançar a via sistémica por ingestão/absorção, inalação ou através do ápex (Anusavice et al., 2013).

A problemática associada à molécula de Bis-GMA está relacionada com a molécula usada na sua síntese – Bisfenol A (BPA) (Löfroth et al., 2019). O BPA não apresenta um papel funcional nos compósitos dentários mas pode estar presente como uma impureza ou produto de degradação, consoante o processo de síntese da molécula de Bis-GMA (Löfroth et al., 2019; Söderholm & Mariotti, 1999) A molécula de Bisfenol apresenta efeitos estrogénicos bem caracterizados (Chianese et al., 2017; Le et al., 2008; Olea et al., 1996; Schafer et al., 1999; Wetherill et al., 2007), sendo a estrogénicidade a capacidade de uma substância química atuar como uma hormona estrogénica (Anusavice et al., 2013).

O impacto de químicos desreguladores endócrinos (EDCs) na saúde humana tem sido cada vez mais alvo de atenção. Hormonas endógenas e exógenas podem induzir proliferação celular e aumentar a probabilidade da acumulação de erros genéticos. EDCs podem atuar como substâncias exógenas promovendo a proliferação e culminando por sua vez em neoplasias (*European Food Safety Authority*, 2020).

O BPA é um produto químico de alto volume de produção amplamente utilizado na indústria (Tyl et al., 2002). É utilizado na produção de diversos materiais poliméricos como plásticos, resinas epóxi ou papel térmico. Encontra-se presente numa vasta panóplia de objetos como copos, talheres, recipientes plásticos para armazenar comida, garrafas de água, brinquedos, chuchas para bebés, tintas, dispositivos médicos, CDs, peças eletrónicas e matérias dentários (*Aids*, 2015).

A preocupação relativa à toxicidade e atividade estrogénica dos materiais dentários tem vindo a ser questionada desde 1996 quando um grupo de investigadores detetou a presença de Bisfenol-A na saliva, após a aplicação de selantes de fissura (Anusavice et

al., 2013; Olea et al., 1996). Posteriormente, diversos estudos demonstraram a presença de BPA na saliva e levantam preocupação na sua utilização (Eliades et al., 2005; Kloukos et al., 2013; Maikiewicz et al., 2015; Sasaki et al., 2005; Van Landuyt et al., 2011). Outros autores afirmam que a quantidade de BPA libertada dos materiais dentários é segura (Fleisch et al., 2010; Nomura et al., 2003). Em 1999 investigadores concluíram que, à luz da evidência da época, era insignificante o risco a curto prazo dos materiais com Bis-GMA, mas não deixaram no entanto de alertar para a avaliação dos seus efeitos a longo prazo e para a criação de testes padronizados para estudar a libertação de Bisfenol A dos materiais dentários (Söderholm & Mariotti, 1999).

Não existem estudos suficientes que avaliem a associação entre a exposição ao BPA e os seus efeitos na saúde humana. Atualmente, considera-se que o BPA não constitui um perigo para a saúde pois os níveis de exposição são inferiores aos níveis de segurança. No entanto a exposição proveniente de materiais dentários não é contemplada para essa avaliação e podem existir diversas fontes de exposição não contabilizadas. Não é possível saber com absoluta certeza se os níveis de exposição diários estão dentro dos valores de segurança atualmente em vigor (Löfroth et al., 2019).

O Regulamento de Execução da Comissão (UE) n.º 321/20115 proíbe a utilização de BPA no fabrico de biberons de policarbonato para crianças. Em 2006 a *European Food and Safety Authority* (EFSA) estabeleceu um nível de ingestão diária tolerável (TDI) em 50 µg/kg de peso corporal por dia de BPA que foi atualizado em 2015 para um TDI temporário de 4 µg/kg de peso corporal por dia. Esta alteração revela que há uma incerteza relativa ao assunto e na estimativa da exposição de fontes não dietéticas. A exposição via alimentos enlatados é considerada a maior fonte de exposição ao Bisfenol A (Aids, 2015).

3.8. Monómero G-IEMA

Face à incerteza e preocupação relativas à exposição à molécula de BPA, surge na indústria o interesse dos fabricantes em desenvolver materiais dentários Bis-GMA *free*. Esta tarefa torna-se um desafio uma vez que a molécula de Bis-GMA é amplamente usada precisamente pelas suas ótimas propriedades físicas e mecânicas. (Van Landuyt et al., 2007; Yin et al., 2016)

Vasconcelos e Cruz et al. (2019) procuraram pela primeira vez formular um adesivo dentário com o monómero G-IEMA como substituto para a molécula de Bis-GMA. A molécula de G-IEMA constitui um dendrímetro de segunda geração derivado do isocianato etil metacrilato. À data atual não existe evidência científica suficiente relativa à utilização deste monómero em sistemas adesivos dentários. Segundo os autores, a estrutura dendrítica do G-IEMA (Figura 6), em contraste com a estrutura química linear da molécula de Bis-GMA (Figura 4), poderá contribuir para uma melhor interação com a dentina, uma melhor resistência adesiva, maior conversão de ligação e menor contração de polimerização (Luo et al., 2019; Vasconcelos e Cruz et al., 2019).

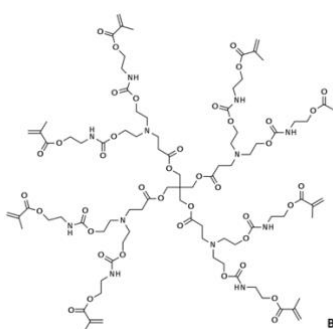


Figura 6 - Monómero de G-IEMA (Adaptado de Vasconcelos e Cruz et al., 2019)

Clinicamente a principal causa de falha de uma restauração dentária está relacionada com a infiltração marginal (Cardoso et al., 2011) e segundo Yu et al. (2014) monómeros hiper-ramificados como o caso do monómero de G-IEMA poderão reduzir esta contração de

polimerização (Yu et al., 2014). O adesivo experimental apresenta elevada conversão do monómero, baixa contração de polimerização, baixa absorção de água e um pH de 3,5 (Vasconcelos e Cruz et al., 2019).

3.9. Molhabilidade

Segundo Anusavice et al. (2013) a molhabilidade é definida como “*a capacidade de um líquido manter contato com uma superfície sólida*”. A capacidade de um adesivo molhar o substrato **é o fator determinante para a ligação adesiva** (Anusavice et al., 2013; Van Meerbeek et al., 2020), pois para haver adesão é necessário que o líquido flua facilmente na superfície do sólido, adaptando-se as todas as irregularidades de modo a promover um contacto íntimo entre os materiais a unir (Anusavice et al., 2013; Marshall et al., 2010).

A molhabilidade é influenciada por 3 principais parâmetros: a energia de superfície do sólido e do líquido; a topografia da superfície; e a viscosidade do líquido (Eick et al., 1972).

3.9.1. Energia de Superfície / Tensão Superficial

A energia na superfície por unidade de área é referida como energia de superfície (em mJ/m²), ou tensão superficial (em mN/m), e representa a energia coesiva entre os átomos superficiais de um determinado material. Representa a energia necessária fornecer para quebrar as ligações intermoleculares e formar uma nova superfície. Pode ser influenciada pelos grupos químicos funcionais disponível à superfície, pela heterogeneidade na sua distribuição, ou pela própria organização cristalina do material (Anusavice et al., 2013). As moléculas da superfície de um objeto possuem maior energia e estão disponíveis para estabelecer ligações e atrair outras moléculas que se aproximem. O esmalte limpo tem

uma alta energia de superfície, sendo esta limpeza alcançada, a nível molecular, através do condicionamento ácido. No caso de um líquido, a tensão superficial é relativa à interface entre o líquido e o ar (Marshall et al., 2010).

Para que o líquido se espalhe no substrato é necessário que a tensão superficial do líquido seja inferior à energia de superfície do substrato (Van Meerbeek et al., 2020).

3.9.2. Topografia / Rugosidade da Superfície

Robert Wenzel foi o primeiro a apresentar uma teoria que explicasse a influência da rugosidade da superfície na molhabilidade. A sua teoria baseia-se na suposição de que uma superfície rugosa apresenta uma maior área logo uma maior interface sólido-líquido. A sua teoria adequa-se na prática para os casos cujas medições de ângulos de contacto são inferiores 90° (Kubiak et al., 2011). Através de uma série de deduções matemáticas Wenzel relaciona a rugosidade da superfície com a molhabilidade através da equação:

$$\cos(\theta_A) = r \cdot \cos(\theta)$$

Onde θ_A representa o ângulo de contacto aparente; e r representa o quociente entre a área da superfície rugosa real e a superfície lisa idealizada. Se a superfície for perfeitamente lisa $r=1$. Se a superfície for rugosa r é superior a 1 (Kubiak et al., 2011).

Wenzel descreve o fenómeno da molhabilidade como um processo termodinâmico no qual à medida que o líquido flui na superfície do sólido, o espaço ocupado pelo ar vai sendo substituído pelo líquido. Cada elemento do sistema (sólido-ar-líquido) possui uma energia de superfície específica. Há medida que o líquido flui na superfície as diferentes interfaces vão sendo modificadas, havendo um aumento ou diminuição na energia de superfície total (Wenzel, 1936). O autor conclui ainda que a rugosidade da superfície é

diretamente proporcional ao fenómeno de molhabilidade, ou seja, **quanto mais rugosa for a superfície maior será a tendência para que seja molhada pelo líquido** (Wenzel, 1936).

No entanto, a teoria de Wenzel não se adequa a certos casos. Se uma superfície for extremamente rugosa, podem ficar “presas” bolhas de ar entre as rugosidades. Nessa situação, o líquido não tem tendência a molhar a sólido (Kubiak et al., 2011).

Cassie e Baxter debruçaram-se sobre o estudo da molhabilidade de superfícies porosas em continuidade ao trabalho de Wenzel. Consideraram uma superfície como uma grelha formada por fibras cilíndricas e a sua teoria descreve o ângulo de contacto aparente para materiais quimicamente heterogêneos, formados no mínimo por duas zonas quimicamente distintas e consequentemente com ângulos de contacto diferentes (Cassie & Baxter, 1944). Apresentam a equação:

$$\cos(\theta_A) = \Phi_1 \cdot \cos(\theta_1) + \Phi_2 \cdot \cos(\theta_2)$$

Onde Φ_1 e Φ_2 representam as frações de área superficial ocupadas por cada zona quimicamente diferente. θ_1 e θ_2 representam os ângulo de contacto de cada zona (Kubiak et al., 2011).

A rugosidade tem uma grande influência na molhabilidade e deve ser tomada em consideração na análise e comparação entre resultados de diferentes estudos (Kubiak et al., 2011). A microrugosidade da superfície promove, de modo geral, a molhabilidade no caso da interação dos materiais com a superfície dentária (Marshall et al., 2010).

3.9.3. Viscosidade

A viscosidade representa a resistência das moléculas à fluidez. Uma grande viscosidade indica a presença de forças intermoleculares. Um líquido flui quando as suas moléculas

conseguem passar umas pelas outras com mínima resistência. Se existirem fortes atrações intermoleculares o movimento será dificultado (Sideridou et al., 2002). A unidade do Sistema Internacional para a viscosidade é o Pascal-segundo (Pa·s), sendo de notar que a água tem uma viscosidade de 1m Pa·s. Na maioria dos fluidos a viscosidade diminui com o aumento da temperatura. Alguns líquidos tornam-se mais fluidos quando aplicada pressão, classificando-se como tixotrópicos. (Anusavice et al., 2013). Diversos fatores como o pH, a forma e tamanho das partículas das soluções, temperatura e estado de dispersão influenciam o comportamento dos líquidos (Murshed & Estellé, 2017).

3.10. Ângulo de Contato

A determinação do ângulo de contacto entre o líquido e o substrato é o método normalmente utilizado para estudar o parâmetro molhabilidade (Duta et al., 2015).

Num sistema de três fases (líquido-sólido-ar) o ângulo de contacto é “*um ângulo observado experimentalmente, no lado do líquido, entre a interface tangente à superfície sólida e a interface tangente ao líquido na linha de contacto entre as três fases. O ponto de interseção entre as linhas tangentes é conhecido como ponto de contacto.*” (Figura 7) (Marmur et al., 2017).

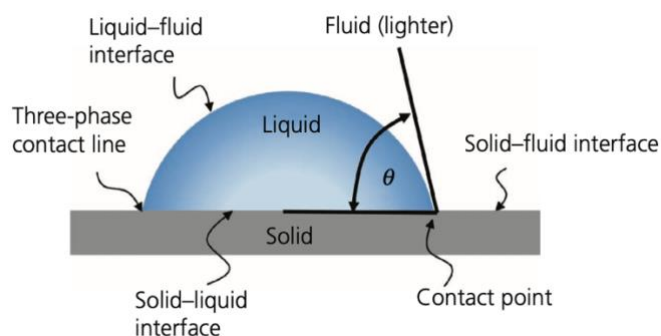


Figura 7 - Esquema ilustrativo do ângulo de contacto num sistema sólido-ar-líquido (Adaptado de Marmur et al., 2017)

A equação de Young calcula o ângulo de contacto de um sistema trifásico (sólido, ar, líquido) (Marmur et al., 2017).

$$\cos \theta_Y = \frac{\sigma_s - \sigma_{sl}}{\sigma_l},$$

σ_s representa a tensão superficial do sólido, σ_l a tensão superficial do líquido, e σ_{sl} a tensão superficial da interface entre sólido-líquido. O ângulo de contacto definido pela equação de Young depende apenas das propriedades físico-químicas das fases que estão envolvidas e representa o estado de equilíbrio de uma superfície sólida ideal. Na maioria dos casos a equação não pode ser aplicada pois raramente existem superfícies sólidas ideais (Marmur et al., 2017) Uma superfície sólida ideal é lisa à escala atômica, rígida, quimicamente homogénea e inerte, não interagindo com os materiais envolventes. Na maioria dos casos as superfícies testadas não são ideais, o que requer uma atenta interpretação dos resultados (Marmur et al., 2017; Strobel & Lyons, 2011).

Normalmente a molhabilidade de uma superfície sólida por um líquido é caracterizada pelo ângulo de contacto estático entre o líquido e o sólido. No entanto, têm também relevância o ângulo de avanço (observado quando o líquido é forçado a avançar sobre a superfície sólida e que, portanto, assume um valor máximo) e o ângulo de recuo (observado quando o líquido recua sobre o sólido e que assume um valor mínimo). A diferença entre estes dois valores é chamada histerese do ângulo de contacto (Strobel & Lyons, 2011).

O ângulo de contacto aparente é o único que consegue na prática ser medido repetidamente. É o ângulo médio ao longo da linha de contacto entre as três fases, medido experimentalmente à escala macroscópica. Na Figura 8 pode observar-se a diferença entre

o ângulo de contacto aparente e o ângulo de contacto real, que seria diferente caso fosse analisada a superfície de contacto a uma escala microscópica, e está dependente da própria heterogeneidade da superfície sólida (Marmur et al., 2017).

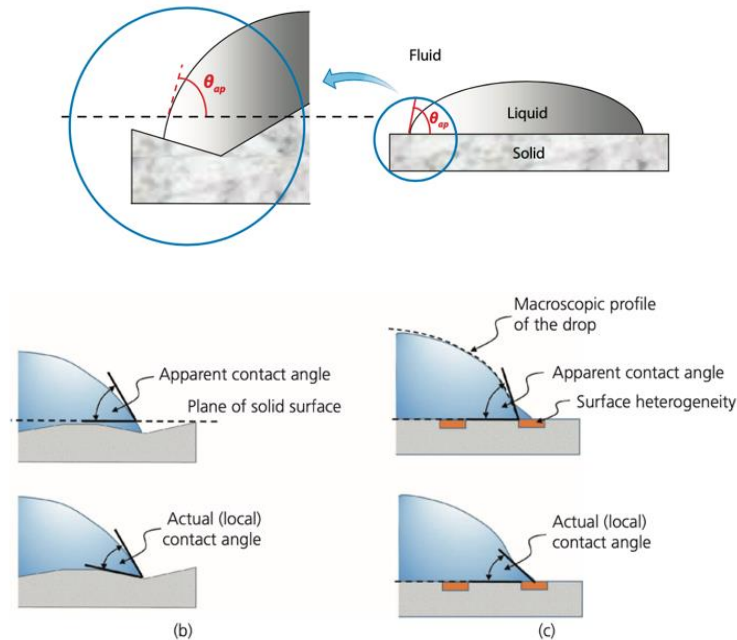


Figura 8 - Ângulo de contacto aparente (Adaptado de Marmur et al., 2017)

Através do ângulo de contacto uma superfície lisa pode ser classificada como **hidrofílica** - quando o ângulo de contacto com a água é inferior a 90° - e **hidrofóbica** - quando o ângulo de contacto com a água é superior a 90° (Figura 9) (Marmur et al., 2017).

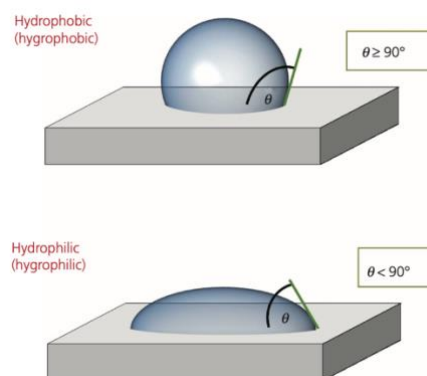


Figura 9 - Classificação da superfície segundo o ângulo de contacto (Adaptado de Marmur et al., 2017)

Diversos são os métodos para estudar a molhabilidade das superfícies, podendo dividir-se em métodos óticos – analisam a forma da gota – e métodos que avaliam a força exercida na superfície pelo líquido. O método ótico da **goniometria de gota séssil** é o método mais utilizado devido à sua versatilidade e relativa facilidade de aplicação (Huhtamäki et al., 2018).

Face à incerteza e preocupação relativas à exposição ao BPA, o estudo dos sistemas adesivos Bis-GMA *free* é de extrema importância de modo a determinar se as suas propriedades e desempenho clínico respondem às exigências físicas, mecânicas e biológicas existentes, e deste modo determinar se podem ser usados como uma alternativa viável.

II - OBJETIVO

O presente trabalho de investigação teve como objetivo a avaliação do efeito do tipo de adesivo e respetivo protocolo de aplicação, na molhabilidade, avaliada através do ângulo de contacto com a superfície do esmalte.

HIPÓTESES DO ESTUDO

Hipótese Nula

H₀: Não existem diferenças estatisticamente significativas entre os subgrupos relativas à molhabilidade.

Hipótese Alternativa

H₁: Existem diferenças estatisticamente significativas entre os subgrupos relativas à molhabilidade.

Avaliação da molhabilidade de um sistema adesivo experimental sem bis-GMA quando aplicado na superfície do esmalte com rugosidade de 600 grit

III - Materiais e Métodos

Este trabalho de investigação foi aprovado pela Comissão de Ética do IUEM (Anexo 1) e foi desenvolvido no Laboratório de Biomateriais do IUEM, nos Laboratórios de Química e de Materiais Nanoestruturados do Instituto Superior Técnico.

1. Materiais

1.1. Sistemas Adesivos

Foram utilizados quatro sistemas adesivos, estudados nas vertentes *Self-Etch* e *Etch & Rinse*: Scotchbond™ Universal (3M ESPE, St Paul, USA Futurabond® M+), (VOCO GmbH, Cuxhaven, Alemanha) (Figura 10), Sistema Adesivo Experimental EM1 e o Sistema Adesivo Experimental EM2, cujas características se encontram resumidas na Tabela 2.



Figura 10 – Sistemas adesivos comerciais utilizados - Scotchbond™ Universal (3M ESPE, St. Paul, MN, USA) e Futurabond® M+ (VOCO GmbH, Cuxhaven, Alemanha) (Elaborada pelo autor)

Tabela 2 - Composição, Lote, Validade e pH dos sistemas adesivos utilizados

Sistema Adesivo	Composição	Lote	Validade	pH
EM1 (Adesivo Experimental com Bis-GMA)	10-MDP; Bis-GMA; HEMA; UDMA; TEGDMA; água; etanol; CQ	-	-	2,02
EM2 (Adesivo Experimental sem Bis-GMA)	10-MDP; G-IEMA; HEMA; UDMA; TEDGMA; água, etanol, CQ	-	-	2,24
Scotchbond™ Universal (3M ESPE, St. Paul, MN, USA)	10-MDP; HEMA; Bis-GMA; TEGDMA; sílica tratada com silano; água, etanol; CQ	00108A	12/ 2021	2,81
Futurabond M+ (VOCO GmbH, Cuxhaven, Germany)	HEMA; Bis-GMA; etanol; monómero adesivo ácido; UDMA; ácidos silícicos pirogénicos	1946143	07/ 2021	2,07

1.2. Seleção de Dentes e Condições de Armazenamento

Foram facultados pelo Banco de Dentes do IUEM 40 dentes molares humanos hígidos, não restaurados, sem lesões de cárie, extraídos por motivos ortodônticos ou periodontais, armazenados por não mais de 6 meses, em concordância com a norma ISO/TS 11405:2015.

Os restos de tecidos orgânicos foram removidos com cureta Gracey 5/6. Para desinfecção permaneceram por um período de 5 dias em solução de Cloramina T a 1%. Depois de desinfetados os dentes foram armazenados em água destilada a 4°C até à data da sua utilização, sendo a água destilada trocada de duas em duas semanas segundo a norma ISO/TS 11405:2015.

1.3. Equipamentos de Laboratório

Os diversos equipamentos laboratoriais utilizados ao longo do trabalho encontram-se indicados na tabela abaixo (Tabela 3).

Tabela 3 - Equipamentos laboratoriais utilizados

Laboratório	Equipamento	Fonte
Biomateriais IUEM	Micrótomo de tecidos duros Accutom-50	Struers A/S, Ballerup, Denmark
Química IST	Balança de Precisão Ohaus discovery	Ohaus, Im Langacher, Suíça
	Micropipeta P200 Pipette, single channel, 20-200 ul	Lab Systems, Victoria, Austrália
	Microseringa: Mirometer serynge 2.0 ml GS-1200	Gilmont instruments
	Goniómetro: câmera de vídeo / microscópio Wild M3Z ADSA software	jAi CV-A50, Spain / Leica Microsystems, Germany Axisymmetric Drop Shape Analysis, Applied Surface Thermodynamics Research Associates, Toronto, Canada

Materiais Nanoestruturados IST	Perfilômetro Profilom 3D ®	KLA-Filmetrics
--------------------------------------	----------------------------	----------------

2. Métodos

2.1. Preparação dos Espécimes

O estudo da molhabilidade dos adesivos foi efetuado em duas etapas temporais. Numa primeira fase foram estudados os adesivos comerciais, aguardando-se a formulação dos adesivos experimentais, para a segunda fase.

Na primeira etapa, dos 40 dentes foram selecionados aleatoriamente 20 dentes. Cada dente foi fixado num suporte acrílico através de cera colante (Sticky Wax, Kemdent®, Wiltshire, Inglaterra). No micrótopo de tecidos duros (Accutom-50, Struers, Ballerup, Dinamarca) (Figura 11) a raiz foi separada da coroa e descartada. As coroas foram reposicionadas no bloco acrílico e seccionadas no sentido vestibulo-lingual/palatino, de forma a se obter um total de 40 espécimes. Os vestígios de tecido pulpar foram removidos com uma cureta Gracey 5/6. Os 40 espécimes foram distribuídos aleatoriamente por 4 grupos (n=10).

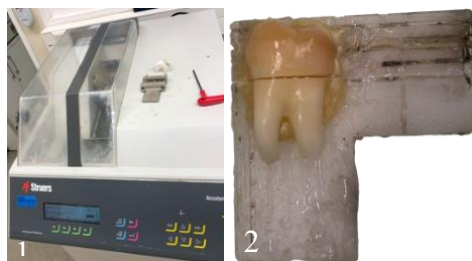


Figura 11 – 1- Micrótopo de tecidos duros (Accutom-50, Struers, Ballerup, Dinamarca); 2- Fixação do dente no suporte com cêra colante (Elaborada pelo autor)

Na polidora (LaboPol-4, Struers, Ballerup, Dinamarca) (Figura 12), foi preparada uma superfície em esmalte na região lateral das cúspides, mais favorável à obtenção de uma

área plana e lisa com um mínimo de 2mmx2mm e simulando a *smear layer*, com recurso a discos abrasivos de SiC de 600 grit (Buehler, Lake Bluff, IL, USA), durante 60 segundos a 90 RPM com irrigação (Figuras 13 e 14).



Figura 12 - Polidora (LaboPol-4, Struers, Ballerup, Dinamarca) (Elaborada pelo autor)



Figura 13 - Espécimes obtidos após corte vestibulo-lingual/palatino e polimento (Elaborada pelo autor)



Figura 14 - Superfície de esmalte polida (Elaborada pelo autor)

Numa segunda etapa, quando formulados os adesivos experimentais, todo o processo foi repetido para os restantes 20 dentes, dos quais se obtiveram 40 espécimes, por sua vez distribuídos aleatoriamente por 4 novos grupos (n=10).

Num total foram preparados 80 espécimes, distribuídos por 8 grupos (n=10), como se apresenta esquematizado na Tabela 4.

Tabela 4 - Distribuição dos Grupos Experimentais

<i>Self-Etch</i>				<i>Etch&Rinse</i>			
EM1	EM2	Sbu	Fu	EM1E	EM2E	SbuE	FuE
42	41	4	1	50	45	6	2
43	49	11	5	54	47	10	3
44	55	12	9	60	51	16	7
46	56	13	14	61	53	18	8
48	62	15	22	63	58	20	17
52	64	19	23	67	59	24	21
57	66	26	33	70	65	31	25
71	68	28	35	74	69	32	27
77	72	29	38	75	73	36	30
80	78	37	40	79	76	39	34

2.2. Determinação da Rugosidade

Depois de preparadas as superfícies em esmalte foi feita a medição da rugosidade inicial no perfilômetro (Profil3D, KLA-Filmetrics ®, Califórnia, Estados Unidos da América) (Figura 16). Os espécimes foram estabilizados em discos de PVC (PVC Expandido, Dagol, Lisboa, Portugal) com pastilhas de cola removível (Patafix branco, UHU, Roterdão, Holanda), de modo a ser possível nivelar a superfície no perfilômetro (Figura 15).



Figura 15 - Espécimes em discos de PVC (Elaborada pelo autor)

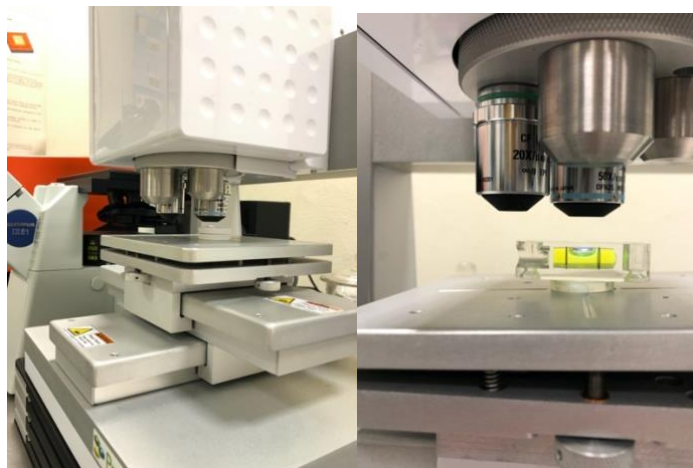


Figura 16 – Perfilómetro (*Profilm3D*, KLA-Filmetrics®, Califórnia, Estados Unidos da América)
(Elaborada pelo autor)

De cada grupo de estudo foram selecionados aleatoriamente 3 espécimes. Nestes foi medida a rugosidade da área da superfície em 5 localizações distintas, em três momentos ao longo do trabalho: Numa primeira fase foi determinada a rugosidade do esmalte após preparação com disco de SiC de 600 grit (Buehler, Lake Bluff, IL, USA); numa segunda fase os espécimes dos grupos de estudo na vertente *Etch&Rinse* foram condicionados e foi determinada a rugosidade da área da superfície após condicionamento ácido; e por último foi determinada a rugosidade da área da superfície depois de determinados os ângulos de contacto e após a aplicação de cada sistema adesivo segundo as indicações do fabricante.

2.3. Condicionamento dos Espécimes

Os espécimes dos grupos de estudo na vertente *Etch&Rinse* foram sujeitos a condicionamento com ácido ortofosfórico a 37°C (Kerr Italia S.r.l., Scafati (SA), Italy) segundo as indicações do fabricante. Na Tabela 5 encontram-se indicadas as instruções de aplicação dos sistemas adesivos segundo o fabricante para a estratégia *Etch&Rinse*.

Tabela 5 - Instruções de aplicação dos sistemas adesivos segundo o fabricante para a estratégia Etch&Rinse

Aplicação do sistema adesivo segundo as instruções do fabricante	
Sistema Adesivo	Instruções
EM1 (Adesivo Experimental com Bis-GMA)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Aplicar o ácido ortofosfórico Octacid (37%) (Clarben, Madrid, Espanha) durante 15s; 2. Lavar com água e secar com ar; 3. Aplicar o sistema adesivo na superfície do esmalte esfregando durante 20s; 4. Secar 5s; 5. Fotopolimerizar 60s
EM2 (Adesivo Experimental sem Bis-GMA)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Aplicar o ácido ortofosfórico Octacid (37%) (Clarben, Madrid, Espanha) durante 15s; 2. Lavar com água e secar com ar; 3. Aplicar o sistema adesivo na superfície do esmalte esfregando durante 20s; 4. Secar 5s; 5. Fotopolimerizar 60s
Scotchbond™ Universal (3M ESPE, St. Paul, MN, USA)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Aplicar o ácido ortofosfórico Octacid (37%) (Clarben, Madrid, Espanha) durante 15s; 2. Lavar com água e secar com ar; 3. Aplicar o sistema adesivo na superfície do esmalte e deixar atuar 20s; 4. Secar 5s; 5. Fotopolimerizar 10s
Futurabond® M+ (VOCO GmbH, Cuxhaven, Germany)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Aplicar o ácido ortofosfórico Octacid (37%) (Clarben, Madrid, Espanha) durante 15s; 2. Lavar com água e secar com ar; 3. Aplicar o sistema adesivo na superfície do esmalte e deixar atuar 20s; 4. Secar 5s; 5. Fotopolimerizar 10s

2.4. Determinação da Densidade dos Sistemas Adesivos

Após a medição da rugosidade da superfície mediu-se o ângulo de contacto. Imediatamente antes da medição do ângulo de contacto foi necessário determinar a densidade dos adesivos utilizados, um dado necessário ao programa utilizado no processamento das imagens (MathLab). A densidade foi calculada com recurso à fórmula (ρ densidade = m massa/V volume):

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Com uma micropipeta (P200 Pipette, single channel, 20-200 μl , Lab Systems, Victoria, Austrália) foram pipetados 50 μl de adesivo e pesados numa balança de precisão (Ohaus discovery, Ohaus, Im Langacher, Suíça) aplicando a fórmula respectiva foi calculada a média dos valores obtidos.

2.5. Medição dos Ângulos de Contacto

O ângulo de contacto foi determinado segundo o método da gota séssil, à temperatura ambiente de 23°C. Para a sua medição, os espécimes, armazenados em água destilada, foram secos com jato de ar comprimido e estabilizados com Patafix (Patafix branco, UHU, Roterdão, Holanda).

Usando uma microseringa (Mirometer serynge 2.0ml GS-1200, Gilmont Instruments, Cole-Parmer GmbH, Alemanha) (Figura 17) uma gota do adesivo em estudo, com cerca de 0,2 μl , foi depositada na superfície de esmalte previamente nivelada. Uma fonte de luz (com filtro difusor para uniformização da luminosidade e evitar o aquecimento da gota) ilumina o espécime. As imagens foram obtidas por uma câmara de vídeo (jAi CV – A50, Espanha) com um sistema ótico incorporado (microscópio Wild M3Z, Leica Microsystems, Alemanha) que capta imagens segundo o tempo determinado. Foram captadas 14 imagens a cada 5 segundos, ao longo de 60 segundos, por cada espécime.



Figura 17 – Microseringa (Elaborada pelo autor)

Após a captura das imagens, o software ADSA (Axisymmetric Drop Shape Analysis, Applied Surface Thermodynamics Research Associates, Toronto, Canada) obteve o valor do ângulo de contacto através de um ajuste teórico da equação de Laplace ao perfil das imagens obtidas da gota. O sistema encontra-se representado na Figura 18.



Figura 18 – Goniómetro - Da direita para a esquerda observa-se a fonte de luz, a microseringa sobre o espécime, o sistema ótico e câmara de vídeo (Elaborada pelo autor)

2.6. Aplicação dos Sistemas Adesivos

Depois das medições do ângulo de contacto os sistemas adesivos foram aplicados segundo as instruções do fabricante descritas na Tabela 5, recorrendo ao fotopolimerizador Elipar™ DeepCure-S (3M, St.Paul, MN, USA) (Figura 19).



Figura 19 - Elipar™ DeepCure-S (3M, St.Paul, MN, USA)

IV - Resultados

1. Análise dos Dados de ângulos de Contacto

O objetivo deste trabalho foi a avaliação do efeito do tipo de adesivo e respetivo protocolo de aplicação, na molhabilidade, avaliada através da determinação do ângulo de contacto com a superfície. No desenho experimental implementado foram efetuadas medições de ângulos de contacto em cada uma das 2 metades da mesma unidade experimental (dente, $n = 40$). Desta forma, a análise dos dados obtidos deverá controlar os efeitos de eventuais correlações não nulas e variâncias heterogêneas introduzidas pelas medições repetidas nas diferentes unidades de observação. Para tal, foi aplicado de um modelo linear misto (MLM) aos dados, o qual combina o efeito fixo dos fatores considerados (tipo de adesivo e protocolo) e os efeitos aleatórios na estrutura de covariância dos resíduos. A Tabela 6 apresenta as estatísticas descritivas básicas dos valores dos ângulos de contacto nos vários subgrupos definidos pelo tipo de adesivo e protocolo de aplicação.

Tabela 6 - Estatística descritiva dos valores de ângulos de contacto (Análise por MLM dos dados referentes a ângulos de contacto)

Adesivo	Protocolo	N	Minimum	Maximum	Mean	Std. Deviation
EM1	SE	9	7,50	24,30	12,6699	5,10160
	ER	8	4,72	15,34	8,6839	3,20379
EM2	SE	10	2,66	22,20	13,2147	5,46075
	ER	9	4,82	16,57	12,0643	3,56639
SBU	SE	10	9,89	17,95	14,1175	2,78453
	ER	10	17,84	49,73	33,7411	9,79051
FUT	SE	10	9,72	19,33	13,9626	2,86007
	ER	10	11,50	18,68	15,4151	2,44771

A utilização de MLM requer o conhecimento da estrutura de covariância entre as observações repetidas em cada unidade experimental. Na seleção da melhor estrutura de covariância foram consideradas várias matrizes e comparou-se a qualidade do ajustamento obtido com as diferentes matrizes, usando os critérios de informação de Akaike (AIC), Hurvich e Tsai (AICC), Bozdogan (CAIC) e de Bayes e Schwarz (BIC), de acordo com os quais, menores valores sugerem melhor ajustamento. Concretamente, foram consideradas a matriz de dispersão não estruturada (UN), assim como matrizes para variâncias homogêneas (Identidade, Auto-Regressiva e Simetria Composta) e heterogêneas (Diagonal). A Tabela 7 apresenta os resultados do ajustamento do modelo misto usando vários critérios de informação, para as várias estruturas de covariâncias. Após penalização do valor de -2 Log (Verossimilhança Restrita) devido ao número de parâmetros utilizados, verifica-se que a melhor qualidade de ajustamento é obtida com uma matriz diagonal, traduzindo a existência de variâncias heterogêneas e correlações nulas entre observações.

Tabela 7 - Critérios de informação para ajustamento de matrizes de covariância

Critério	UN	identidade	AR(1)	Simetria Composta	Diagonal
-2 Restricted Log Likelihood	411,436	430,253	430,251	430,251	411,439
Akaike's Information Criterion (AIC)	417,436	432,253	434,251	434,251	415,439
Hurvich and Tsai's Criterion (AICC)	417,811	432,313	434,435	434,435	415,624
Bozdogan's Criterion (CAIC)	427,095	435,472	440,690	440,690	421,878
Schwarz's Bayesian Criterion (BIC)	424,095	434,472	438,690	438,690	419,878

A Tabela 8 descreve o modelo obtido com a matriz diagonal, concluindo-se que existe interação significativa ($p < 0.001$) entre o fator adesivo e o fator protocolo, a qual domina o modelo. Nestas condições, é incorreto comparar adesivos entre si, ou protocolos entre si, no que respeita aos ângulos de contacto, uma vez que a resposta de cada adesivo dependerá do tipo de protocolo aplicado.

Tabela 8 - *Type III Tests of Fixed Effects*

Source	Numerator df	Denominator df	F	Sig.
Intercept	1	50,171	1213,325	,000
adesivo	3	49,333	39,658	,000
protocolo	1	50,171	25,811	,000
adesivo * protocolo	3	49,333	29,713	,000
a. Dependent Variable: angulo.				

Assim, ajustou-se o MLM com matriz de covariância diagonal à comparação dos 8 subgrupos (representados pela variável *subgrupo*) resultantes do cruzamento dos 4 tipos de adesivos e 2 protocolos de aplicação, seguida de comparações 2 a 2 com correção de Bonferroni.

A Tabela 9 mostra que existem diferenças significativas entre os 8 subgrupos assim definidos, ao nível de significância de 5%, justificando-se as comparações *a posteriori* entre subgrupos, com os resultados que se apresentam na Tabela 10.

Tabela 9 - Type III Tests of Fixed Effects

Type III Tests of Fixed Effects ^a				
Source	Numerator df	Denominator df	F	Sig.
Intercept	1	50,171	1213,325	,000
subgrupo	7	46,195	26,880	,000

a. Dependent Variable: angulo.

De acordo com os resultados que constam na Tabela 10, e ilustrados na Figura 20:

1. O adesivo SBU sob protocolo ER apresenta valores de ângulos de contacto significativamente mais elevados quando comparado com qualquer outro adesivo, sob qualquer dos protocolos.
2. O adesivo FUT sob protocolo ER apresenta valores de ângulos de contacto significativamente mais elevados do que o adesivo EM1 sob protocolo ER.
3. Para os demais subgrupos definidos pelo tipo de adesivo e protocolo, não se detetam diferenças significativas no que concerne aos valores dos ângulos de contacto.

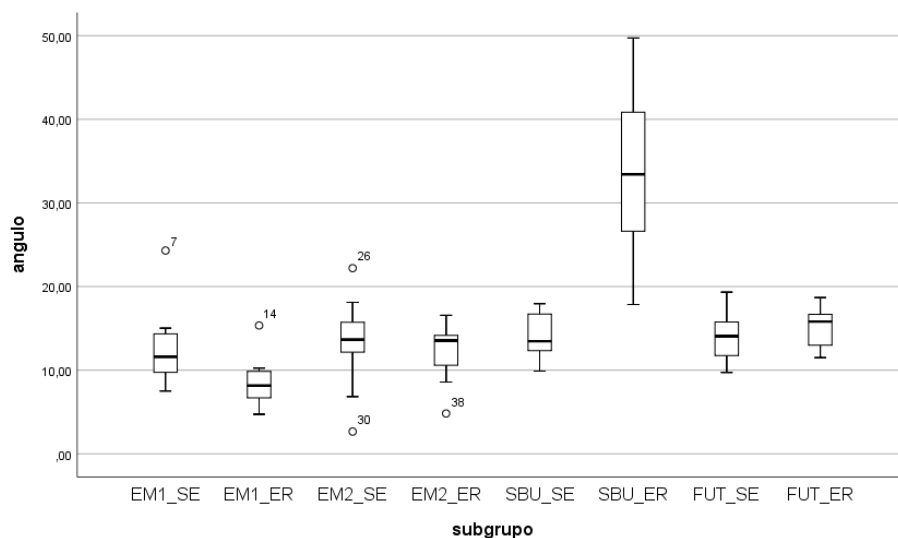


Figura 20 - Diagrama de extremos e quartis para valores de ângulos de contacto

Tabela 10 - Comparações entre subgrupos, com correção de Bonferroni

Pairwise Comparisons ^a					
(I) subgrupo	(J) subgrupo	Mean Difference (I-J)	Std. Error	df	Sig. ^c
EM1_SE	EM1_ER	2,905	1,921	49,980	1,000
	EM2_SE	-1,171	1,957	56,328	1,000
	EM2_ER	-,441	1,758	47,338	1,000
	SBU_SE	-2,256	1,785	49,168	1,000
	SBU_ER	-21,619*	2,055	61,772	,000
	FUT_SE	-1,498	1,785	49,168	1,000
	FUT_ER	-3,824	1,785	49,168	1,000
EM1_ER	EM1_SE	-2,905	1,921	49,980	1,000
	EM2_SE	-4,076	1,897	51,346	1,000
	EM2_ER	-3,345	1,691	40,622	1,000
	SBU_SE	-5,161	1,719	42,657	,125
	SBU_ER	-24,524*	1,998	58,109	,000
	FUT_SE	-4,403	1,719	42,657	,393
	FUT_ER	-6,729*	1,719	42,657	,009
EM2_SE	EM1_SE	1,171	1,957	56,328	1,000
	EM1_ER	4,076	1,897	51,346	1,000
	EM2_ER	,731	1,732	48,882	1,000
	SBU_SE	-1,084	1,759	50,732	1,000
	SBU_ER	-20,448*	2,032	62,919	,000
	FUT_SE	-,327	1,759	50,732	1,000
	FUT_ER	-2,653	1,759	50,732	1,000
EM2_ER	EM1_SE	,441	1,758	47,338	1,000
	EM1_ER	3,345	1,691	40,622	1,000
	EM2_SE	-,731	1,732	48,882	1,000
	SBU_SE	-1,815	1,535	37,829	1,000
	SBU_ER	-21,178*	1,842	57,212	,000
	FUT_SE	-1,058	1,535	37,829	1,000
	FUT_ER	-3,384	1,535	37,829	,942

SBU_SE	EM1_SE	2,256	1,785	49,168	1,000
	EM1_ER	5,161	1,719	42,657	,125
	EM2_SE	1,084	1,759	50,732	1,000
	EM2_ER	1,815	1,535	37,829	1,000
	SBU_ER	-19,363*	1,868	58,532	,000
	FUT_SE	,757	1,565	40,271	1,000
	FUT_ER	-1,569	1,565	40,271	1,000
SBU_ER	EM1_SE	21,619*	2,055	61,772	,000
	EM1_ER	24,524*	1,998	58,109	,000
	EM2_SE	20,448*	2,032	62,919	,000
	EM2_ER	21,178*	1,842	57,212	,000
	SBU_SE	19,363*	1,868	58,532	,000
	FUT_SE	20,120*	1,868	58,532	,000
	FUT_ER	17,795*	1,868	58,532	,000
FUT_SE	EM1_SE	1,498	1,785	49,168	1,000
	EM1_ER	4,403	1,719	42,657	,393
	EM2_SE	,327	1,759	50,732	1,000
	EM2_ER	1,058	1,535	37,829	1,000
	SBU_SE	-,757	1,565	40,271	1,000
	SBU_ER	-20,120*	1,868	58,532	,000
	FUT_ER	-2,326	1,565	40,271	1,000
FUT_ER	EM1_SE	3,824	1,785	49,168	1,000
	EM1_ER	6,729*	1,719	42,657	,009
	EM2_SE	2,653	1,759	50,732	1,000
	EM2_ER	3,384	1,535	37,829	,942
	SBU_SE	1,569	1,565	40,271	1,000
	SBU_ER	-17,795*	1,868	58,532	,000
	FUT_SE	2,326	1,565	40,271	1,000
Based on estimated marginal means					
*. The mean difference is significant at the ,05 level.					
a. Dependent Variable: angulo.					
c. Adjustment for multiple comparisons: Bonferroni.					

2. Análise dos dados de rugosidade

Os dados disponíveis para a análise da rugosidade correspondem a observações efetuadas apenas numa das metades do dente, exceto para os dentes 7 e 38. Acresce que, para o dente 7 apenas existem dados de rugosidade inicial. Nestas condições, a implementação do modelo misto, embora teoricamente possível, é inviável na prática por problemas de convergência do processo de iteração no ajustamento da matriz, e conseqüente incerteza sobre a validade do modelo. Como a alternativa ao MLM pressupõe observações independentes, os dados dos referidos dentes foram excluídos da análise da rugosidade inicial e final.

Relativamente aos valores de rugosidade inicial, ajustou-se um modelo linear geral (MLG) incluindo o tipo de adesivo e o protocolo como fatores principais e a rugosidade inicial como variável dependente. Os resultados obtidos constam na Tabela 11, da qual se conclui que os valores desse parâmetro não diferem entre adesivos nem entre protocolos, com base em observações em 20 dentes.

Tabela 11 - Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: rug_antes					
Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	,048 ^a	7	,007	2,163	,115
Intercept	,823	1	,823	259,862	,000
adesivo	,019	3	,006	2,050	,161
protocolo	,003	1	,003	1,095	,316
adesivo * protocolo	,030	3	,010	3,154	,065
Error	,038	12	,003		
Total	,889	20			
Corrected Total	,086	19			
a. R Squared = ,558 (Adjusted R Squared = ,300)					

De forma a comparar os valores iniciais e finais de rugosidade apenas sob protocolo ER, o melhor modelo a aplicar aos dados seria o modelo ANOVA de medições repetidas de tipo misto, com um fator independente (adesivo) e um fator de medições repetidas. No entanto, face à reduzida dimensão da amostra disponível ($n = 10$) a aplicação de tal modelo é questionável. Em alternativa, e assumindo que o fator adesivo não tem efeito sobre os valores da rugosidade, tal como observado na análise dos dados da rugosidade inicial, optou-se por aplicar um teste não paramétrico para amostras emparelhadas (teste de Wilcoxon) independentemente do tipo de adesivo. Os resultados obtidos mostram que a rugosidade final é significativamente superior à inicial ($p = 0.005$), tal como ilustrado na Figura 21.

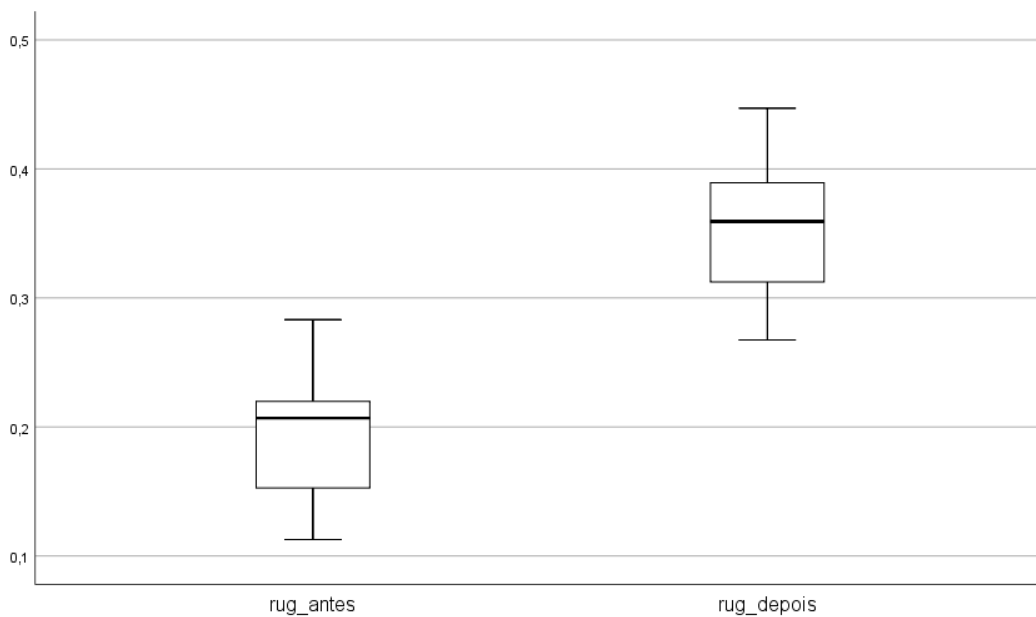


Figura 21 - Diagrama de extremos e quartis para valores de rugosidade

Na Figura 22 podem observar-se imagens de perfilometria, onde é evidente a alteração da tomografia da superfície do esmalte após o condicionamento com ácido ortofosfórico a 37%. Após o condicionamento ácido, o padrão regular de sulcos paralelos criados no polimento do esmalte é completamente alterado para uma topografia amorfa dissolvida diferencialmente.

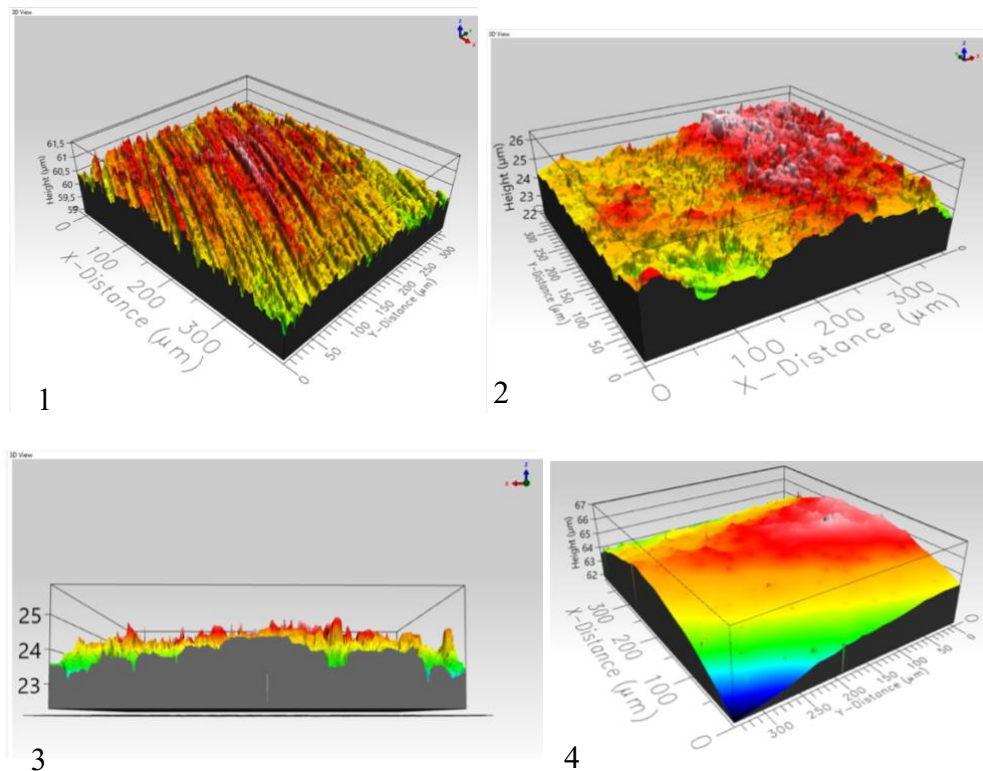


Figura 22 – 1: Superfície de esmalte polida com disco de SiC de 600 grit; 2 e 3: Superfície de esmalte após aplicação do ácido ortofosfórico 37% durante 15s; 4: Superfície de esmalte após a aplicação do sistema adesivo EM2. É de ressaltar que apesar da imagem ser referente ao adesivo EM2 as imagens obtidas foram transversais a todos os sistemas adesivos, sendo possível observar o preenchimento das irregularidades pelo líquido - Imagens obtidas no Perfilômetro (Profilm3D, KLA-Filmetrics®, Califórnia, Estados Unidos da América) (Elaborada pelo autor)

A Figura 23 ilustra o fenómeno de molhabilidade, onde pode ser observada a alteração do perfil da gota à medida que o adesivo espalha na superfície do esmalte.

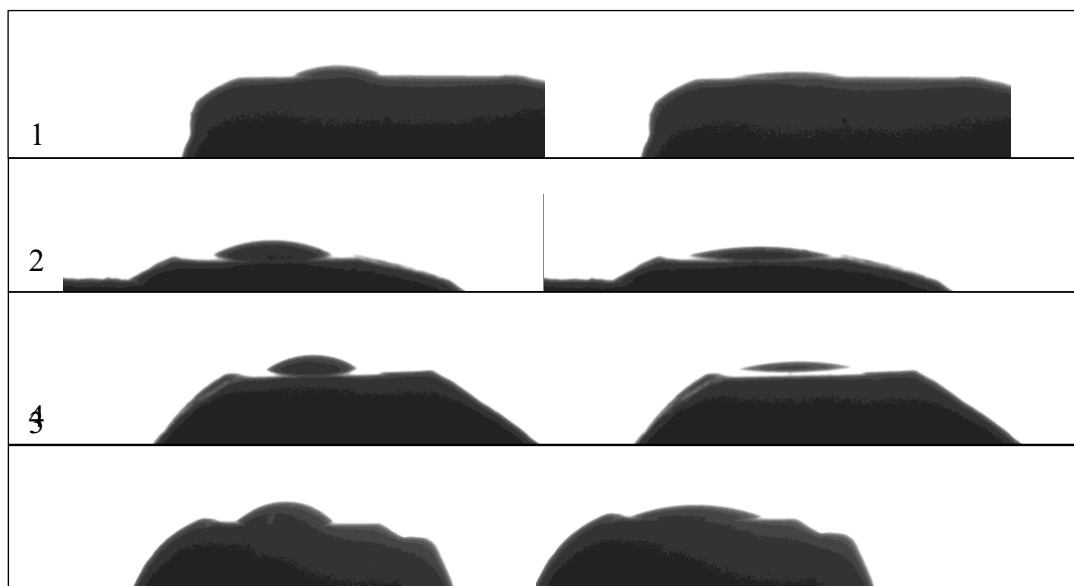


Figura 23 – Alteração do ângulo de contacto com o humedecimento da superfície aos 1s e 60s. 1 – EM1; 2 – EM2; 3 – Futurabond M+; 4 – Scotchbond™ Universal. (Imagens captadas com a câmara de vídeo (jAi CV-A50, Spain))

Avaliação da molhabilidade de um sistema adesivo experimental sem bis-GMA quando aplicado na superfície do esmalte com rugosidade de 600 grit

V - Discussão

Os resultados deste trabalho permitem rejeitar a hipótese nula H_0 uma vez que foram encontradas diferenças estatisticamente significativas entre os subgrupos nos valores de ângulo de contacto observados.

O objetivo desta investigação consistiu na avaliação do efeito de quatro sistemas adesivos e dois protocolos de adesão na propriedade molhabilidade, avaliada através da medição do ângulo de contacto dos adesivos. É alvo de particular interesse o comportamento do sistema adesivo experimental Bis-GMA *free* e a sua comparação com os restantes.

A principal limitação desta investigação prende-se com o reduzido tamanho da amostra sendo necessária prudência na avaliação dos resultados.

A propriedade molhabilidade traduz a facilidade com que um líquido espalha num substrato e é considerada a propriedade fulcral no mecanismo de adesão (Van Meerbeek et al., 2020) uma vez que é necessário um contacto íntimo entre o adesivo e o substrato para que ocorra adesão (Anusavice et al., 2013; Marshall et al., 2010). A molhabilidade é influenciada por três principais parâmetros – rugosidade da superfície, energia de superfície e viscosidade do líquido (Eick et al., 1972; Kubiak et al., 2011; Van Meerbeek et al., 2020). Um baixo valor de ângulo de contacto indica que o fluido tem tendência a espalhar e molhar o substrato. Por outro lado um ângulo de contacto superior a 90° indica que o substrato tem tendência a repelir o fluido (Menzies & Jones, 2010; Özcan & Sadiku, 2016).

O substrato em estudo nesta investigação foi o esmalte, um tecido altamente mineralizado composto por cristais de hidroxiapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) em cerca de 96% do volume (Hilton et al., 2013; Low et al., 2008). No esmalte foi possível conseguir adesão com resultados clínicos de confiança quando condicionado com ácido

ortofosfórico, procedimento introduzido por Buonocore, em 1955 (Zhu et al., 2014). É aceite que o condicionamento ácido do esmalte com ácido ortofosfórico numa concentração de 30-40% durante 15 segundos consegue uma adesão de confiança entre o tecido dentário e o material restaurador (Breschi et al., 2003). A ação do ácido culmina numa desmineralização diferencial dos cristais de hidroxiapatite o que por sua vez cria uma superfície porosa (Silverstone et al., 1975), a qual foi possível observar nas imagens obtidas no Perfilómetro (Figura 22).

Poucos foram os estudos encontrados nas bases de dados que avaliassem a molhabilidade de adesivos dentários no substrato esmalte, sendo alguns resultados contraditórios. Deste modo reflete-se a necessidade de estudar esta propriedade fulcral, os parâmetros que a influenciam, e a sua relação com a qualidade da ligação adesiva.

Özcan & Sadiku (2016) avaliaram, entre vários parâmetros, a influência na molhabilidade de diversos métodos de condicionamento da superfície do esmalte. O líquido utilizado para as medições foi água destilada, através do método da gota séssil. Estudaram três métodos de condicionamento: instrumentação com broca diamantada, instrumentação com disco de silicone, e jato com partículas de alumina. Verificaram que o jato com alumina produziu uma maior rugosidade na superfície e um menor ângulo de contacto obtido; no entanto estes parâmetros não se traduziram numa resistência adesiva elevada. Verificaram que a preparação com broca diamantada resultou numa menor rugosidade mas permitiu uma melhor exposição dos prismas de esmalte, enquanto as preparações com discos de silicone/jato contaminavam a superfície em maior escala. Os autores concluíram que a preparação do esmalte com broca diamantada de grão fino sob

irrigação abundante, seguida de condicionamento com ácido ortofosfórico a 37% é o método indicado para a adesão de reconstruções minimamente invasivas em esmalte.

Rosales et al. (1999) estudaram o efeito do condicionamento ácido e estado de hidratação na rugosidade e molhabilidade da dentina, usando água destilada. Verificaram que a rugosidade aumentou significativamente após condicionamento ácido e que os valores de ângulo de contacto diminuíram significativamente com o condicionamento. Concluíram também que o estado de desidratação diminuiu a molhabilidade. Foi analisada a dentina superficial e profunda e os valores de ângulo de contacto foram afetados pela localização. A molhabilidade para a água foi superior na dentina profunda.

Resultados opostos surgem no estudo conduzido por Al-Omari et al. (2001) onde foi avaliado o ângulo de contacto da água destilada no esmalte e dentina, preparados com brocas diamantadas ou de tungsténio. Concluíram que a rugosidade da superfície não teve influência na molhabilidade, o que foi atribuído à influência da *smear-layer* que atuaria como uma barreira física à difusão dos fluidos (Al-Omari et al., 2001).

No estudo de Farge et al. (2010) o ângulo de contacto aumentou com o aumento da rugosidade o que foi atribuído à captura aparente de bolhas de ar entre os túbulos dentinários, o que está descrito pela teoria de Cassie e Baxter (Cassie & Baxter, 1944).

Aguilar-Mendonza et al. (2008) afirmaram que não há uma relação clara entre a molhabilidade e a resistência adesiva.

Neste trabalho de investigação todos os espécimes foram inicialmente preparados com disco de SiC de 600 grit e posteriormente os grupos de estudo na vertente *Etch&Rinse* foram condicionados com ácido ortofosfórico a 37%, segundo as instruções do fabricante. Concluiu-se que o condicionamento ácido teve um efeito significativo na rugosidade da superfície que aumentou significativamente ($p=0.005$).

Seria de esperar que com o aumento da rugosidade houvesse uma diminuição do ângulo de contacto, como demonstrado na literatura e teorizado por Wenzel (Marshall et al., 2010; Özcan & Sadiku, 2016; Retief et al., 1985; Rosales-Leal et al., 2001.; Rosales et al., 1999) no entanto não foi o verificado.

O grupo SBU sob o protocolo *Etch&Rinse* apresentou valores de ângulo de contacto significativamente superiores a todos os restantes grupos sob ambos os protocolos adesivos. Tal pode ser justificado pelo facto de poder existir alguma interferência de bolhas de ar na fluidez do adesivo e uma vez que o condicionamento ácido do esmalte cria um padrão aleatório na topografia da superfície que irá influenciar a capilaridade (Vorobyev & Guo, 2011).

No protocolo *Etch&Rinse*, o grupo FUT apresentou valores de ângulo de contacto significativamente superiores em comparação ao adesivo EM1. É de notar que o adesivo Futurabond® M+ apresenta na sua composição “monómero adesivo ácido”. Na sua aplicação, devido ao efeito desmineralizante, ocorrerá uma alteração das características do substrato e conseqüentemente uma alteração na molhabilidade (Aguilar-Mendoza et al., 2008).

Para os restantes subgrupos não foram encontradas diferenças significativas nos valores de ângulo de contacto observados que se encontram bastantes próximos do 0°, indicando uma tendência altamente positiva na molhabilidade do substrato. Deste modo, os resultados obtidos revelam que o adesivo experimental Bis-GMA *free*, relativamente ao parâmetro molhabilidade, consegue competir com os sistemas adesivos já comercializados à base de Bis-GMA.

VI - Conclusão

Apesar das limitações deste estudo pode concluir-se que:

- O adesivo SBU apresentou valores de ângulo de contacto significativamente superiores em comparação a todos os restantes adesivos, sob ambos os protocolos de adesão.
- Sob o protocolo *Etch&Rinse* o adesivo FUT apresentou valores de ângulo de contacto significativamente mais elevados do que o adesivo EM1.
- Não foram detetadas diferenças significativas para os restantes subgrupos definidos por tipo de adesivo e protocolo, relativamente aos valores de ângulo de contacto.
- A rugosidade no esmalte pós condicionamento ácido com ácido ortofosfórico a 37% aumenta significativamente.

Para o adesivo experimental, assim como para os restantes sistemas adesivos, os ângulos de contacto observados foram consideravelmente inferiores a 90° traduzindo uma tendência altamente favorável para a molhabilidade do substrato. A molhabilidade do sistema adesivo experimental sem Bis-GMA revelou-se assim promissora, sendo necessários estudos complementares que avaliem os restantes parâmetros necessários à sua aplicação clínica.

Da realização deste trabalho de investigação conclui-se que a molhabilidade é uma propriedade altamente complexa, influenciada por uma variedade de parâmetros, que interagem entre si, sendo necessários mais estudos para avaliar a influência direta da molhabilidade na qualidade da ligação adesiva.

1. Perspetivas futuras

A evolução constante da Ciência e da Medicina Dentária conduz à formação de novos materiais e desenvolvimento de novas técnicas. Recentemente, a preocupação

relativa à molécula de Bisfenol A culminou numa onda de desenvolvimento de materiais *Bis-GMA free*.

Uma vez que existem poucos estudos publicados relativamente à formulação de adesivos dentários *Bis-GMA free*, é de extrema importância dar continuidade à procura de monómeros alternativos, e avaliar a longo prazo o comportamento do novo adesivo experimental desenvolvido de modo a determinar se surge como uma alternativa viável.

VII - Bibliografia

- Aguilar-Mendoza, J. A., Rosales-Leal, J. I., Rodríguez-Valverde, M. A., González-López, S., & Cabrerizo-Vílchez, M. A. (2008). Wettability and bonding of self-etching dental adhesives. Influence of the smear layer. *Dental Materials*, 24(7), 994–1000. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2007.11.013>
- Aids, P. (2015). Scientific Opinion on the risks to public health related to the presence of bisphenol A (BPA) in foodstuffs. In *EFSA Journal* (Vol. 13, Issue 1). <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2015.3978>
- Al-Omari, W. M., Mitchell, C. A., & Cunningham, J. L. (2001). Surface roughness and wettability of enamel and dentine surfaces prepared with different dental burs. *Journal of Oral Rehabilitation*, 28(7), 645–650. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2842.2001.00722.x>
- Anusavice, K. J., Shen, C., & Rawls, H. R. (2013). *Phillips' science of dental materials* (12th ed.). Elsevier Saunders.
- Bowen, R. L. (1962). United States Patent Office. In *United States Patent Office*. <https://doi.org/10.1145/178951.178972>
- Breschi, L., Gobbi, P., Falconi, M., & Prati, C. (2003). *Ultra-morphology of self-etching adhesives on ground enamel: A high resolution SEM study The use of nonsubmerged implant to control marginal bone level (MBL) and gingival margins. Rffect of aesthetic parameters. View project*. <https://www.researchgate.net/publication/8959618>
- Breschi, L., Martin, P., Mazzoni, A., Nato, F., Carrilho, M., Tjäderhane, L., Visintini, E., Cadenaro, M., Tay, F. R., Dorigo, E. D. S., & Pashley, D. H. (2010). Use of a specific MMP-inhibitor (galardin) for preservation of hybrid layer. *Dental Materials*, 26(6), 571–578. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2010.02.007>
- Broome, J. C., Chung, K., Diefenderfer, K. E., Gonzalez-cabezas, C., Katz, B., Kelsey, W. P., McComb, D., Neme, A., Peters, T., & Vargas, M. (2003). *Effects of Regional Enamel and Prism Orientation on Resin Bonding*. 28(1).
- Cardoso, M. V., De Almeida Neves, A., Mine, A., Coutinho, E., Van Landuyt, K., De Munck, J., & Van Meerbeek, B. (2011). Current aspects on bonding effectiveness and stability in adhesive dentistry. *Australian Dental Journal*, 56(SUPPL. 1), 31–44. <https://doi.org/10.1111/j.1834-7819.2011.01294.x>
- Cassie, D. B., & Baxter, S. (1944). Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday Society*, 40, 546–551.
- Chianese, R., Troisi, J., Richards, S., Scafuro, M., Fasano, S., Guida, M., Pierantoni, R., & Meccariello, R. (2017). Bisphenol A in reproduction: epigenetic effects. *Current Medicinal Chemistry*, 24, 748–770. <https://doi.org/10.2174/0929867324666171009121001>
- De Munck, J., Van Landuyt, K., Peumans, M., Poitevin, A., Lambrechts, P., Braem, M., & Van Meerbeek, B. (2005). A critical review of the durability of adhesion to tooth tissue: Methods and results. *Journal of Dental Research*, 84(2), 118–132. <https://doi.org/10.1177/154405910508400204>
- Duta, L., Popescu, A. C., Zgura, I., Preda, N., & Mihailescu, I. N. (2015). Wettability of

- Nanostructured Surfaces. In *Wetting and Wettability*. InTech. <https://doi.org/10.5772/60808>
- Eick, J. D., Johnson, L. N., Fromer, J. R., Good, R. J., & Neumann, A. W. (1972). Surface Topography: Its Influence on Wetting and Adhesion in a Dental Adhesive System. *Journal of Dental Research*, 51(3), 780–788. <https://doi.org/10.1177/00220345720510031401>
- Eliades, G., Watts, D., & Eliades, T. (2005). *Dental Hard Tissues and Bonding* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg (Ed.)).
- Fleisch, A. F., Sheffield, P. E., Chinn, C., Edelstein, B. L., & Landrigan, P. J. (2010). Bisphenol A and related compounds in dental materials. *Pediatrics*, 126(4), 760–768. <https://doi.org/10.1542/peds.2009-2693>
- Fusayama, T., Nakamura, M., Kurosaki, N., & Iwaku, M. (1979). Non-Pressure Adhesion of a New Adhesive Restorative Resin. *Journal of Dental Research*, 58(4), 1364–1370. <https://doi.org/10.1177/00220345790580041101>
- Greig, V. (2012). Craig's restorative dental materials, 13th edition. In R. L. Sakaguchi & J. M. Powers (Eds.), *British Dental Journal* (13th ed., Vol. 213, Issue 2). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1038/sj.bdj.2012.659>
- Hilton, T. J., Ferracane, J. L., & Broome, J. C. (Eds.). (2013). *Summitt's Fundamentals of Operative Dentistry: A Contemporary Approach* (4th ed.).
- Huhtamäki, T., Tian, X., Korhonen, J. T., & Ras, R. H. A. (2018). Surface-wetting characterization using contact-angle measurements. *Nature Protocols*, 13(7), 1521–1538. <https://doi.org/10.1038/s41596-018-0003-z>
- Kloukos, D., Pandis, N., & Eliades, T. (2013). Bisphenol-A and residual monomer leaching from orthodontic adhesive resins and polycarbonate brackets: A systematic review. *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics*, 143(4 SUPPL), S104-S112.e2. <https://doi.org/10.1016/j.ajodo.2012.11.015>
- Kubiak, K. J., Wilson, M. C. T., Mathia, T. G., & Carval, P. (2011). Wettability versus roughness of engineering surfaces. *Wear*, 271(3–4), 523–528. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2010.03.029>
- Le, H. H., Carlson, E. M., Chua, J. P., & Belcher, S. M. (2008). Bisphenol A is released from polycarbonate drinking bottles and mimics the neurotoxic actions of estrogen in developing cerebellar neurons. *Toxicology Letters*, 176(2), 149–156. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2007.11.001>
- Löfroth, M., Ghasemimehr, M., Falk, A., & Vult von Steyern, P. (2019). Bisphenol A in dental materials – existence, leakage and biological effects. *Heliyon*, 5(5). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01711>
- Low, I. M., Duraman, N., & Mahmood, U. (2008). Mapping the structure, composition and mechanical properties of human teeth. *Materials Science and Engineering C*, 28(2), 243–247. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2006.12.013>
- Luo, S., Liu, F., Yu, B., & He, J. (2019). Preparation of low shrinkage stress Bis-GMA free dental resin composites with a synthesized urethane dimethacrylate monomer. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 30(2), 137–149. <https://doi.org/10.1080/09205063.2018.1556853>
- Lynch, C. D., O'Sullivan, V. R., Dockery, P., McGillicuddy, C. T., & Sloan, A. J. (2010).

- Hunter-Schreger Band patterns in human tooth enamel. *Journal of Anatomy*, 217(2), 106–115. <https://doi.org/10.1111/j.1469-7580.2010.01255.x>
- Malkiewicz, K., Turło, J., Marciniuk-Kluska, A., Grzech-Leśniak, K., Gąsior, M., & Kluska, M. (2015). Release of bisphenol A and its derivatives from orthodontic adhesive systems available on the European market as a potential health risk factor. *Annals of Agricultural and Environmental Medicine*, 22(1), 172–177. <https://doi.org/10.5604/12321966.1141390>
- Marmur, A., Volpe, C. Della, Siboni, S., Amirfazli, A., & Drelich, J. W. (2017). Contact angles and wettability: Towards common and accurate terminology. *Surface Innovations*, 5(1), 3–8. <https://doi.org/10.1680/jsuin.17.00002>
- Marshall, S. J., Bayne, S. C., Baier, R., Tomsia, A. P., & Marshall, G. W. (2010). A review of adhesion science. *Dental Materials*, 26(2). <https://doi.org/10.1016/j.dental.2009.11.157>
- Mena-Serrano, A., Kose, C., De Paula, E. A., Tay, L. Y., Reis, A., Loguercio, A. D., & Perdigão, J. (2013). A new universal simplified adhesive: 6-month clinical evaluation. *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry*, 25(1), 55–69. <https://doi.org/10.1111/jerd.12005>
- Menzies, K. L., & Jones, L. (2010). The impact of contact angle on the biocompatibility of biomaterials. *Optometry and Vision Science*, 87(6), 387–399. <https://doi.org/10.1097/OPX.0b013e3181da863e>
- Moszner, N., & Salz, U. (2001). New developments of polymeric dental composites. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 26(4), 535–576. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(01\)00005-3](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00005-3)
- Murshed, S. M. S., & Estellé, P. (2017). A state of the art review on viscosity of nanofluids. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76(February), 1134–1152. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.113>
- Nakabayashi, N., Nakamura, M., & Yasuda, N. (1963). *Hybrid Layer as a Dentin-Bonding Mechanism*. 133–138.
- Nanci, A. (2017). Ten Cate's Oral Histology: Development, structure, and function. In *Journal of Oral and Maxillofacial Surgery* (9^a). Elsevier Health Sciences. [https://doi.org/10.1016/0278-2391\(90\)90217-p](https://doi.org/10.1016/0278-2391(90)90217-p)
- Nomura, Y., Ishibashi, H., Miyahara, M., Shinohara, R., Shiraishi, F., & Arizono, K. (2003). Effects of dental resin metabolites on estrogenic activity in vitro. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 14(4), 307–310. <https://doi.org/10.1023/A:1022923713892>
- Olea, N., Pulgar, I. R., Pdrež, P., Olea-serrano, F., Rivas, A., Soto, A. M., & Sonnenschein, C. (1996). *Estrogenicity of Resin-based Composites and Sealants Used in Dentistry*. 104(3).
- Özcan, M., & Sadiku, M. (2016). Analysis of structural, morphological alterations, wettability characteristics and adhesion to enamel after various surface conditioning methods. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 30(22), 2453–2465. <https://doi.org/10.1080/01694243.2016.1184411>
- Park, S., Wang, D. H., Zhang, D., Romberg, E., & Arola, D. (2008). Mechanical properties of human enamel as a function of age and location in the tooth. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 19(6), 2317–2324.

<https://doi.org/10.1007/s10856-007-3340-y>

- Pashley, D. H., Tay, F. R., Breschi, L., Tjäderhane, L., Carvalho, R. M., Carrilho, M., & Tezvergil-Mutluay, A. (2011). State of the art etch-and-rinse adhesives. *Dental Materials*, 27(1), 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2010.10.016>
- Perdigão, J. (2010). Dentin bonding-Variabes related to the clinical situation and the substrate treatment. *Dental Materials*, 26(2). <https://doi.org/10.1016/j.dental.2009.11.149>
- Perdigão, J. (2020). Current perspectives on dental adhesion: (1) Dentin adhesion – not there yet. *Japanese Dental Science Review*, 56, 190–207. <https://doi.org/10.1016/j.jdsr.2020.08.004>
- Perdigão, J., & Swift, E. J. (2015). Universal Adhesives. *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry*, 27(6), 331–334. <https://doi.org/10.1111/jerd.12185>
- Peutzfeldt, A. (1997). Resin composites in dentistry: The monomer systems. *European Journal of Oral Sciences*, 105(2), 97–116. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0722.1997.tb00188.x>
- Retief, D. H., Sc, M., Dent, P. D., Odont, D. S., Middleton, J. C., & Jamison, H. C. (1985). *D. H. Retief, M.Sc., B.D.S., Ph.D.(Dent.), D.Sc.(Odont),* J. C. Middleton, H. C. Jamison, D.D.S., Dr.P.H.*** B.S.,** and. 53(1).*
- Rosales-Leal, J. I., Osorio, R., Holgado-Terriza, J. A., Cabrerizo-Võ Âlchez, M. A., & Toledano, M. (2001). *Dentin wetting by four adhesive systems.* www.elsevier.com/locate/dental
- Rosales, J. I., Marshall, G. W., Marshall, S. J., Watanabe, L. G., Toledano, M., Cabrerizo, M. A., & Osorio, R. (1999). Acid-etching and hydration influence on dentin roughness and wettability. *Journal of Dental Research*, 78(9), 1554–1559. <https://doi.org/10.1177/00220345990780091001>
- Ross, M., & Pawlina, W. (2016). Histology: A text and atlas. In Harper & Row (Eds.), 7^a edição. <http://publications.lib.chalmers.se/records/fulltext/245180/245180.pdf>
<https://hdl.handle.net/20.500.12380/245180>
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jsames.2011.03.003>
<https://doi.org/10.1016/j.gr.2017.08.001>
<http://dx.doi.org/10.1016/j.precamres.2014.12>
- Sasaki, N., Okuda, K., & Kato, T. (2005). *Salivary bisphenol-A levels detected by ELISA.* 6, 297–300.
- Schafer, T. E., Lapp, C. A., Hanes, C. M., Lewis, J. B., Wataha, J. C., & Schuster, G. S. (1999). Estrogenicity of bisphenol A and bisphenol A dimethacrylate in vitro. *Journal of Biomedical Materials Research*, 45(3), 192–197. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4636\(19990605\)45:3<192::AID-JBM5>3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4636(19990605)45:3<192::AID-JBM5>3.0.CO;2-A)
- Sideridou, I., Tserki, V., & Papanastasiou, G. (2002). Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials*, 23(8), 1819–1829. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(01\)00308-8](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(01)00308-8)
- Silverstone, L., Saxton, L., Dogon, L., & Fejerskov, O. (1975). Variation in the Pattern of Acid Etching of Human Dental Enamel Examined by Scanning Electron Microscopy. *Caries Research*, 9(5), 373–387.


- Söderholm, K.-J. M. (2007). Dental Adhesives How it All Started and Later Evolved. *Journal of Adhesive Dentistry*, 9. <https://doi.org/10.3290/j.jad.a12208>
- Söderholm, K. J., & Mariotti, A. (1999). BIS-GMA-based resins in dentistry: Are they safe? *Journal of the American Dental Association*, 130(2), 201–209. <https://doi.org/10.14219/jada.archive.1999.0169>
- Strobel, M., & Lyons, C. S. (2011). An essay on contact angle measurements. *Plasma Processes and Polymers*, 8(1), 8–13. <https://doi.org/10.1002/ppap.201000041>
- Tyas, M. J., Anusavice, K. J., Frencken, J. E., & Mount, G. J. (2000). Minimal intervention dentistry - A review: FDI Commission Project 1-97. *International Dental Journal*, 50(1), 1–12. <https://doi.org/10.1111/j.1875-595X.2000.tb00540.x>
- Tyl, R. W., Myers, C. B., Marr, M. C., Thomas, B. F., Keimowitz, A. R., Brine, D. R., Veselica, M. M., Fail, P. A., Chang, T. Y., Seely, J. C., Joiner, R. L., Butala, J. H., Dimond, S. S., Cagen, S. Z., Shiotsuka, R. N., Stropp, G. D., & Waechter, J. M. (2002). Three-generation reproductive toxicity study of dietary bisphenol A in CD Sprague-Dawley rats. *Toxicological Sciences*, 68(1), 121–146. <https://doi.org/10.1093/toxsci/68.1.121>
- Van Landuyt, K. L., Nawrot, T., Gebelen, B., De Munck, J., Snauwaert, J., Yoshihara, K., Scheers, H., Godderis, L., Hoet, P., & Van Meerbeek, B. (2011). How much do resin-based dental materials release? A meta-analytical approach. *Dental Materials*, 27(8), 723–747. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2011.05.001>
- Van Landuyt, Kirsten L., Snauwaert, J., De Munck, J., Peumans, M., Yoshida, Y., Poitevin, A., Coutinho, E., Suzuki, K., Lambrechts, P., & Van Meerbeek, B. (2007). Systematic review of the chemical composition of contemporary dental adhesives. *Biomaterials*, 28(26), 3757–3785. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.04.044>
- Van Meerbeek, B., Yoshihara, K., Yoshida, Y., Mine, A., De Munck, J., & Van Landuyt, K. L. (2011). State of the art of self-etch adhesives. *Dental Materials*, 27(1), 17–28. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2010.10.023>
- Van Meerbeek, Bart, De Munck, J., Yoshida, Y., Van Landuyt, K., Lambrechts, P., & Vanherle, G. (2003). Adhesion to Enamel and Dentin: Current Status and Future Challenges. *Operative Dentistry*, 28(3), 215–235.
- Van Meerbeek, Bart, 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. *Journal of Adhesive Dentistry*, 22(1), 7–34. <https://doi.org/10.3290/j.jad.a43994>
- Vasconcelos e Cruz, J., Brito, J., Polido, M., & Gonçalves, L. L. (2019). A new experimental adhesive system containing G-IEMA—physicochemical properties. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 33(4), 418–432. <https://doi.org/10.1080/01694243.2018.1539154>
- Vorobyev, A. Y., & Guo, C. (2011). Making human enamel and dentin surfaces superwetting for enhanced adhesion. *Applied Physics Letters*, 99(19). <https://doi.org/10.1063/1.3660579>
- Wenzel, R. N. (1936). Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial and Engineering Chemistry*, 28(8), 988–994. <https://doi.org/10.1021/ie50320a024>
- Wetherill, Y. B., Akingbemi, B. T., Kanno, J., McLachlan, J. A., Nadal, A.,

- Sonnenschein, C., Watson, C. S., Zoeller, R. T., & Belcher, S. M. (2007). In vitro molecular mechanisms of bisphenol A action. *Reproductive Toxicology*, 24(2), 178–198. <https://doi.org/10.1016/j.reprotox.2007.05.010>
- Yin, M., Liu, F., & He, J. (2016). Preparation and characterization of Bis-GMA free dental resin system with synthesized dimethacrylate monomer TDDMMA derived from tricyclo[5.2.1.0(2,6)]-decanedimethanol. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 57, 157–163. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2015.11.020>
- Yoshida, Y., & Inoue, S. (2012). Chemical analyses in dental adhesive technology. *Japanese Dental Science Review*, 48(2), 141–152. <https://doi.org/10.1016/j.jdsr.2012.03.001>
- Yu, B., Liu, F., & He, J. (2014). Preparation of low shrinkage methacrylate-based resin system without Bisphenol A structure by using a synthesized dendritic macromer (G-IEMA). *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 35, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2014.03.012>
- Zhu, J. J., Tang, A. T. H., Matinlinna, J. P., & Hägg, U. (2014). Acid etching of human enamel in clinical applications: A systematic review. *Journal of Prosthetic Dentistry*, 112(2), 122–135. <https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2013.08.024>

Anexos

Anexo I – Autorização da Comissão de Ética da Egas Moniz

Comissão de Ética EGAS MONIZ



Proc. Interno nº 831

Ex.ma Senhora
Joana Brás de Pina

Monte de Caparica, 16 de janeiro de 2020

Ex.ma Senhora,

Em resposta ao Pedido de Parecer que submeteu à apreciação da Comissão de Ética da Egas Moniz, com o tema denominado **“Avaliação da molhabilidade e do ângulo de contacto de um sistema adesivo universal experimental sem Bis-GMA quando aplicado na superfície do esmalte com rugosidade de 600grit”**, foi aprovado por unanimidade.

Com os melhores cumprimentos,

A Presidente da Comissão de Ética da Egas Moniz



Profª. Doutora Maria Fernanda de Mesquita

EGAS MONIZ – COOPERATIVA DE ENSINO SUPERIOR, CRL
Campus Universitário – Quinta da Granja – Monte de Caparica
2829-511 Caparica

