



PROPRIEDADES QUÍMICAS E MECÂNICAS DE DIFERENTES SISTEMAS ADESIVOS DURANTE E LOGO APÓS O PRAZO DE VALIDADE

Palavras-Chave: ADESIVOS UNIVERSAIS, SOLUBILIDADE E GRAU DE CONVERSÃO

Autores(as):

LUÍSA DE ALMEIDA VIEIRA MARINS, FOP – UNICAMP

Prof. Dr. MARCELO GIANNINI (orientador), FOP – UNICAMP

VITALIANO GOMES DE ARAÚJO NETO (colaborador), FOP – UNICAMP

INTRODUÇÃO:

O sistemas adesivos são utilizados para unir as resinas ao esmalte ou à dentina (Carrilho et al., 2005). Muitos sistemas adesivos tem sido criados e diferentes classificações tem sido definidas. Os adesivos universais, embora possam ser aplicados junto à diferentes técnicas de condicionamento (Giannini et al., 2022), podem apresentar uma grande variedade de problemas relacionados a mudanças na composição do material durante o período de armazenamento como hidrólise e polimerização dos monômeros, degradação de iniciadores/estabilizadores e evaporação de componentes (Van Landuyt et al., 2007). Portanto, é clinicamente relevante avaliar o efeito do período de validade na eficiência de união de sistemas adesivos universais em comparação com a 'adesão' de adesivos autocondicionantes e adesivos condicionantes.

OBJETIVO:

Os objetivos deste estudo foram avaliar as propriedades mecânicas e químicas de adesivos de diferentes categorias considerando dois períodos de validade: durante e logo após o prazo.

MATERIAIS E METODOLOGIA:

Seis sistemas adesivos dentais foram analisados considerando duas condições: dentro do prazo e logo após o vencimento. Foram avaliados: três adesivos universais: Single Bond Universal (SBU, 3M Oral Care), Clearfil Universal Quick (CUQ, Kuraray Noritake Dental, Tóquio, Japão) e Prime&Bond Active Universal (PBU, Dentsply, Konstanz, Alemanha) – dois adesivos convencionais de 3 passos (mas apenas utilizado a resina fluida mais hidrofóba): Scotchbond Multi-Purpose (SBMP, 3M Oral Care, St. Paul, MN, EUA); e Optibond FL (OPT, Kerr, Orange, CA, EUA) e um adesivo autocondicionante de 2 passos (também utilizado apenas o último passo): Clearfil SE Bond 2 (CSE, Kuraray Noritake Dental, Tóquio, Japão). A data de validade dos sistemas adesivos dentro do prazo e vencidos encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1. Data de validade dos sistemas adesivos dentro do prazo e vencidos

Adhesive	Data de validade	
	Dentro do prazo	Vencidos
Scotchbond Universal (SBU)	Outubro – 2023 (2201300171)	Dezembro – 2021 (2007700379)
Clearfil Bond Universal Quick (CUQ)	Fevereiro – 2023 (9H0272)	Dezembro – 2021 (4C0008)
Prime&Bond Active Universal (PBU)	Agosto – 2023 (2109000547)	Outubro – 2020 (1810000997)
Scotchbond Multi Purpose (SBMP)	Julho – 2022 (NA85883)	Setembro– 2019 (N794470)
Bond: Optibond (OPT)	Fevereiro – 2023 (8407015)	Março – 2021 (7370802)
Bond: Clearfil SE bond (CSE)	Setembro -2024(4L0248)	Maió– 2019 (CM0165)

Para os testes de sorção e solubilidade à água (Wsp e Wsl) foram preparados dez espécimes em forma de disco (6,0 mm diâmetro x 1,0 mm espessura) para cada material (n = 5), com o auxílio de moldes de silicone padronizados e fotopolimerizados individualmente por uma unidade Valo (Ultradent Products, Inc., South Jordan, UT, EUA) durante 10 s de exposição (Sahadi et al., 2018). Após 24 h, os espécimes foram colocados em um dessecador contendo sílica gel e armazenados a 37°C sob vácuo. Os espécimes foram pesados repetidamente em balança analítica ± 0,0001 g (Mettler-Toledo AG285, São Paulo, Brasil) e uma massa constante foi obtida (m1). A espessura e o diâmetro dos espécimes foram medidos em três pontos diferentes usando um controle deslizante digital, para calcular o volume (V) de cada corpo de prova (em mm³). Os espécimes foram então colocados em tubos Eppendorf individuais contendo 1,5 ml de água destilada (pH 7,2) a 37°C por 7 dias. Os tubos foram então retirados da incubadora secos com papel absorvente macio e pesados em balança analítica (m2). Depois, os espécimes foram secos em dessecador contendo sílica gel e pesados diariamente até que uma massa constante fosse obtida (m3).

Para o teste de Resistência à Tração Final (UTS) dez espécimes (n=10) em forma de ampulheta (medindo 8,0 mm de comprimento, 2,0 mm de largura e 1,0 mm de espessura) com 1 mm² de área de constrição foram confeccionados em molde de silicone. A área de constrição de cada amostra foi medida com um paquímetro digital, e então foram coladas em um gabarito metálico com adesivo de cianoacrilato. A resistência à tração das amostras foi realizada usando uma máquina de teste Universal (EZ-teste, Shimadzu Co., Kyoto, Japão) com uma velocidade de cruzeta de 1 mm/min até que a fratura ocorresse na área de constrição. Os resultados foram expressos em megapascals (MPa) após a divisão da força (Newtons) necessária para quebrar cada amostra e sua área de constrição (mm²). A resistência à tração final foi calculada de acordo com estudo anterior (Garcia et al., 2016).

O Grau de Conversão (DC) foi avaliado usando espectroscopia de infravermelho transformada de Fourier em tempo real (Prestige21; Shimadzu, Tóquio, Japão) equipada com um dispositivo de refletância total atenuada. Previamente, 10 mL de cada sistema adesivo foram transferidos para um pequeno receptáculo de plástico e secos ao ar por 30 segundos para remover os solventes. Após a evaporação do solvente, o material foi colocado sobre o cristal de diamante. Um espectro foi capturado antes e depois do processo de polimerização. O grau de conversão foi obtido considerando a altura da banda de absorção (% de absorbância) correspondente à ligação alifática C=C em 1610 cm⁻¹, e como padrão interno, a altura da banda de absorção (% de absorbância) correspondendo à ligação aromática C=C em 1718 cm⁻¹. Cada teste foi realizado em triplicado.

Os dados dos testes de resistência à tração, sorção e solubilidade foram analisados pela ANOVA dois fatores e teste “post-hoc” de Tukey ($\alpha = 0,05$) comparando os períodos de validade e adesivos. O Grau de conversão foi avaliado pela ANOVA um fator e teste de Kruskal-Wallis para avaliar o período de validade do grau de conversão..

RESULTADOS:

Sorção e solubilidade à água (Wsp e Wsl)

A Tabela 2 mostra os resultados médios de Wsp e Wsl. Em geral, houve maior Wsp para os adesivos dentro do prazo em comparação com os adesivos após o prazo de validade. Para os UAs, independentemente da condição de armazenamento, CUQ e PBU apresentaram Wsp maiores do que para SBU. Por outro lado, não houve diferença estatística entre os adesivos de resina hidrófoba (SBMP, OPT e CSE). Os UAs atingiram valores positivos para Wsl. Os adesivos hidrófobos revelaram valores negativos, significando uma perda de peso em relação ao m1. Diferenças estatisticamente significativas foram encontradas entre os resultados “dentro do prazo” e “após o prazo” independentemente do adesivo. PBU apresentou maiores valores médios de Wsl dentro das UAs.

Tabela 2. Média e DP ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$) da sorção e solubilidade à água dos sistemas adesivos durante e logo após o prazo de validade.

	Sorção à água ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$)		Solubilidade à água ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$)	
	Vencido	Recente	Vencido	Recente
SBU	102 (10.6) B b	119.1 (18.4) A b	41 (9.6) A b	57.6 (3.6) B b
CUQ	115.3 (7.5) B b	123.9 (12.7) A b	57.2 (6.5) A b	56 (23.9) B b

PBU	271.1 (28.1) B a	307.5 (34.8) A a	102.4 (5.7) A a	99 (10.4) B a
SBMP	61.9 (6.31) B c	66.0 (11.2) A c	-13.4 (5.4) A c	-16.8 (3.3) B c
OPT	45.9 (10.3) B d	54.6 (16.1) A d	-13.15 (3.0) A c	-17.3 (4.8) B c
CSE	62.7 (18.3) A c	61.9 (6.1) A c	-14.3 (3.9) A c	-17.5 (5.3) B c

Letras maiúsculas semelhantes (comparações em períodos de validade) e letras minúscula (comparações entre adesivos) indicam diferença estatisticamente significativa. ($p < 0,05$).

Resistência à tração (UTS)

O UTS dos adesivos é mostrado na Figura 1. Foram detectadas diferenças estatisticamente significativas na condição de vida de útil para todos os adesivos ($p < 0,001$). Independente das condições de vida útil, SBMP e OFL apresentaram os maiores valores médios de UTS, CSE apresentou valores intermediários entre os adesivos testados ($p < 0,001$), e todos os AUs apresentaram UTS estatisticamente semelhantes ($p > 0,05$).

Grau de conversão (DC)

Os resultados do grau de conversão são apresentados na Tabela 2. De acordo com a análise FTIR, o grau de conversão foi comparado apenas “dentro do prazo” e “logo após” entre os adesivos. Os adesivos CSE, SBU e PBU apresentaram diferença estatística ($p = 0,006$, $p = 0,002$ e $p = 0,001$, respectivamente) aumentada nos adesivos “logo após o prazo” em relação aos “dentro do prazo”. CUQ, SBMP e OFL não diferiram entre os prazos de validade. Os valores médios variaram entre as classificações dos adesivos desde o menor (“dentro do prazo” e 34,1% e “logo após” 36,8% do CUQ) grau de conversão usando CSE até o mais alto (“dentro do prazo” 71% e “logo após” 77,1%).

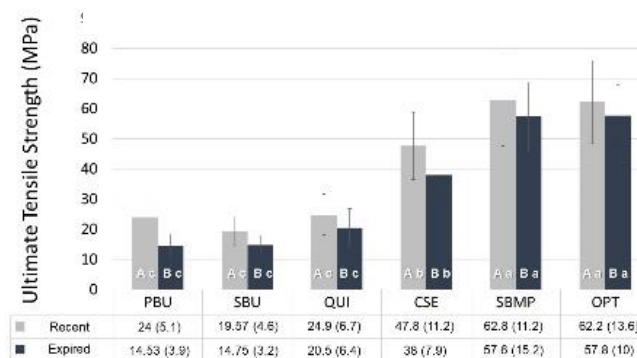
DISCUSSÃO:

Os resultados demonstram claramente que o desempenho dos adesivos é dependente da sua composição. Foi observado que a composição heterogênea de vários adesivos afeta suas propriedades mecânicas e químicas tanto durante quanto logo após o prazo de validade.

A sorção de água foi maior para os adesivos universais em ambos os períodos de validade, o que pode estar relacionado à composição química desses materiais que contém até 20% de água, necessária para ionizar os monômeros de fosfato e desencadear uma leve descalcificação do esmalte e da dentina quando o adesivo é usado no modo autocondicionante (Yiu et al., 2005; Ito et al., 2010). A abertura repetida do frasco do adesivo e o tempo excessivo de armazenamento podem aumentar a volatilização do solvente e facilitar a reação de polimerização, pois a distância entre os monômeros é reduzida (Borges et al., 2012).

O PBU apresentou aumento da sorção de água em ambos os períodos de validade, que pode ser explicado pela presença de isopropanol, um solvente altamente solúvel em água na composição do adesivo (Coppel et al., 2022; Dentsply,

Figura 1. Média e DP (MPa) do limite de resistência à tração dos sistemas adesivos, expirados e recentes.



Letras maiúsculas semelhantes (comparações em condições de vida útil) e letras minúsculas (comparações entre adesivos) indicam diferença estatisticamente significativa. ($p < 0,05$).

Tabela 3. Média e DP do grau de conversão dos adesivos dentais.

Adesivos	Grau de conversão (%)	
	Vencido	Recente
SBU	64.6 (0.48) A	57.3 (3.6) B
CUQ	36.8 (1.3) A	34.1 (2.2) A
PBU	70.1 (2.2) A	49.3 (6.2) B
SBMP	65.5 (0.3) A	61.6 (0.7) A
OPT	61.8 (1.6) A	61.6 (0.1) A

Resultados da análise do grau de conversão (%) representados por médias e desvios padrão. Nota: Médias seguidas de letras diferentes indicam diferença estatística entre o mesmo adesivo ($p < 0,05$).

2023). Por outro lado, os adesivos de resina hidrofóbica e autocondicionantes apresentaram valores de sorção mais baixos quando comparados aos adesivos universais. A diminuição da sorção à água do OPT pode ter ocorrido, em parte, devido incorporação de nanocargas em sua composição (Belli et al., 2014).

Os resultados de solubilidade à água para adesivos de resina hidrofóbica mostraram valores negativos e foram estatisticamente semelhantes, não mostrando diferenças significativas entre os períodos de validade. Isso pode ser explicado pelo fato da água absorvida durante o período de armazenamento, que pode não ter sido eliminada, resultando em ganho de massa (Malacarne et al., 2006).

Em relação ao grau de conversão, o CUQ não atingiu valores aceitáveis em ambos os períodos de validade. No entanto, trabalhos publicados anteriormente relataram que as propriedades químicas dos adesivos podem mudar após a aplicação na dentina (Papadogiannis et al., 2019; Tichy et al., 2020; Dimitriadi et al., 2023). SBU e PBU obtiveram um aumento do grau de conversão após o prazo. Esses resultados podem ser devidos à volatilização dos solventes antes da polimerização (Borges et al., 2012; Carvalho et al., 2019).

Os adesivos de resina resultaram em valores de grau de conversão semelhantes independentemente dos períodos de validade, exceto para CSE. Alguns autores relataram que a taxa de hidrólise do MDP dependia da pureza (estrutura do monômero) e do tipo de monômero hidrofílico misturado (Teshima I., 2010; Yoshihara et al., 2015). Portanto, o grau de conversão do MDP 'vencido' pode ter sido reduzido devido aos monômeros de metacrilato sofrerem rápida hidrólise em condições aquosas ácidas, afetando as propriedades químicas dos adesivos de duas etapas contendo MDP (Zhou et al., 2019).

Este estudo mostrou que os maiores valores de resistência à tração foram obtidos para adesivos hidrofóbicos em comparação com os adesivos universais, além de diminuir com o tempo dentro dos mesmos adesivos. Particularmente, para os adesivos universais contendo solventes e água, a resistência à tração final não resultou em alta rigidez em comparação com adesivos hidrofóbicos. Isso indica que a formação de cadeias de polímeros inferiores, devido à grande quantidade de solvente e monômeros hidrofílicos que são mais propensos à plastificação, também é caracterizada por polimerização subótima (Cadenaro et al., 2005).

Também foi relatado que a incorporação de cargas nos adesivos aumentaria as propriedades mecânicas da camada adesiva e a força de adesão (Kim et al., 2005). De fato, isso talvez explique os resultados do OPT expirado (Azad et al., 2018). Embora não haja diferença estatística com o SBMP, a adição de partículas inorgânicas em adesivos é questionada devido à semelhança nas propriedades mecânicas e possíveis danos devido ao desprendimento de partículas relatados em estudos anteriores (Giannini et al., 2012; Araújo-Neto et al., 2021).

CONCLUSÕES:

1. A composição dos adesivos universais influenciou as propriedades físico-mecânicas dos adesivos independente das condições de validade.
2. O adesivo PBU apresentou estabilidade química inferior aos demais adesivos.
3. Os adesivos hidrofóbicos apresentaram efeito positivo nas propriedades mecânicas, mas diminuíram após vencimento.

REFERÊNCIAS:

1. Carrilho MR, Tay FR, Pashley DH, Tjäderhane L, Carvalho RM. **Mechanical stability of resin-dentin bond components**. Dent Mater. 2005 Mar;21(3):232-41.
2. Giannini, M., Vermelho, P.M., de Araújo Neto, V.G. *et al.* **An Update on Universal Adhesives: Indications and Limitations**. *Curr Oral Health Rep* 9, 57–65 (2022).
3. Van Landuyt KL, Snauwaert J, De Munck J, Peumans M, Yoshida Y, Poitevin A, Coutinho E, Suzuki K, Lambrechts P, Van Meerbeek B. **Systematic review of the chemical composition of contemporary dental adhesives**. Biomaterials. 2007 Sep;28(26):3757-85.

4. Sahadi BO, Price RB, André CB, Sebold M, Bermejo GN, Palma-Dibb RG, Faraoni JJ, Soares CJ, Giannini M. **Multiple-peak and single-peak dental curing lights comparison on the wear resistance of bulk-fill composites.** *Braz Oral Res.* 2018 Dec 17;32:e122.
5. Garcia IM, Leitune VC, Kist TL, Takimi A, Samuel SM, Collares FM. **Quantum Dots as Nonagglomerated Nanofillers for Adhesive Resins.** *J Dent Res.* 2016 Nov;95(12):1401-1407.
6. Yiu CK, Pashley EL, Hiraishi N, King NM, Goracci C, Ferrari M, Carvalho RM, Pashley DH, Tay FR. **Solvent and water retention in dental adhesive blends after evaporation.** *Biomaterials.* 2005 Dec;26(34):6863-72.
7. Borges BC, Souza-Junior EJ, Brandt WC, Loguercio AD, Montes MA, Puppini-Rontani RM, Sinhoreti MA. **Degree of conversion of simplified contemporary adhesive systems as influenced by extended air-activated or passive solvent volatilization modes.** *Oper Dent.* 2012 May-Jun;37(3):246-52.
8. Coppel Y, Nasr K, Prigent Y, Grégoire G. **Dentin interaction with universal adhesive containing isopropanol solvent studied by solid-state NMR spectroscopy.** *Dent Mater.* 2022 Jan;38(1):7-18.
9. Dentsply Sirona FAQ's. Chrome extension://efaidnbmnnpicajpcglclefindmkaj/https://www.dentsplysirona.com/content/dam/dentsply/pim/manufacture/Restorative/Direct_Restoration/Adhesives/Universal_Adhesives/PrimeBond_active/PrimeBond%20active_Scientific%20Compendium_EN.pdf (Accessed 15 March, 2023).
10. Belli R, Kreppel S, Petschelt A, Hornberger H, Boccaccini AR, Lohbauer U. **Strengthening of dental adhesives via particle reinforcement.** *J Mech Behav Biomed Mater.* 2014 Sep;37:100-8.
12. Malacarne J, Carvalho RM, de Goes MF, Svizero N, Pashley DH, Tay FR, Yiu CK, Carrilho MR. **Water sorption/solubility of dental adhesive resins.** *Dent Mater.* 2006 Oct;22(10):973-80.
13. Papadogiannis D, Dimitriadi M, Zafiropoulou M, Gaintantzopoulou MD, Eliades G. **Universal Adhesives: Setting Characteristics and Reactivity with Dentin.** *Materials (Basel).* 2019 May 27;12(10):1720.
14. Tichy A, Hosaka K, Abdou A, Nakajima M, Tagami J. **Degree of Conversion Contributes to Dentin Bonding Durability of Contemporary Universal Adhesives.** *Oper Dent.* 2020 Sep 1;45(5):556-566.
15. Dimitriadi M, Petropoulou A, Vakou D, Zinelis S, Eliades G. **In vitro evaluation of a silane containing self-adhesive resin luting agent.** *Dent Mater.* 2023 Feb;39(2):181-191.
16. Carvalho CN, Lanza MDS, Dourado LG, Carvalho EM, Bauer J. **Impact of Solvent Evaporation and Curing Protocol on Degree of Conversion of Etch-and-Rinse and Multimode Adhesives Systems.** *Int J Dent.* 2019 Apr 11;2019:5496784.
17. Teshima I. **Degradation of 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate.** *J Dent Res.* 2010 Nov;89(11):1281-6.
18. Yoshihara K, Nagaoka N, Okihara T, Kuroboshi M, Hayakawa S, Maruo Y, Nishigawa G, De Munck J, Yoshida Y, Van Meerbeek B. **Functional monomer impurity affects adhesive performance.** *Dent Mater.* 2015 Dec;31(12):1493-501.
18. Zhou J, Wurihan, Shibata Y, Tanaka R, Zhang Z, Zheng K, Li Q, Ikeda S, Gao P, Miyazaki T. **Quantitative/qualitative analysis of adhesive-dentin interface in the presence of 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate.** *J Mech Behav Biomed Mater.* 2019 Apr;92:71-78.
20. Kim JS, Cho BH, Lee IB, Um CM, Lim BS, Oh MH, Chang CG, Son HH. **Effect of the hydrophilic nanofiller loading on the mechanical properties and the microtensile bond strength of an ethanol-based one-bottle dentin adhesive.** *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 2005 Feb 15;72(2):284-91.
21. Azad E, Atai M, Zandi M, Shokrollahi P, Solhi L. Structure-properties relationships in dental adhesives: **Effect of initiator, matrix monomer structure, and nano-filler incorporation.** *Dent Mater.* 2018 Sep;34(9):1263-1270.
22. Giannini M, Liberti MS, Arrais CA, Reis AF, Mettenburg D, Rueggeberg FA. **Influence of filler addition, storage medium and evaluation time on biaxial flexure strength and modulus of adhesive systems.** *Acta Odontol Scand.* 2012 Dec;70(6):478-84.
23. Araújo-Neto VG, Moreira MM, Ñaupari-Villasante R, De Paula DM, Medeiros S, Loguercio AD, Feitosa VP. **Nanofiller Particles and Bonding Durability, Water Sorption, and Solubility of Universal Adhesives.** *Oper Dent.* 2021 Nov 1;46(6):690-697.