

**IMPACTO DA HIDROFILICIDADE E COMPRIMENTO DA CADEIA
CARBÔNICA DE MONÔMEROS FUNCIONAIS ACÍDICOS
FOSFATADOS EM CIMENTOS AUTOADESIVOS NA ADESÃO À
DENTINA RADICULAR**

Ana Júlia de Carvalho Vasconcelos

2018

Ana Júlia de Carvalho Vasconcelos

**IMPACTO DA HIDROFILICIDADE E COMPRIMENTO DA CADEIA
CARBÔNICA DE MONÔMEROS FUNCIONAIS ACÍDICOS
FOSFATADOS EM CIMENTOS AUTOADESIVOS NA ADESÃO À
DENTINA RADICULAR**

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Odontologia da Universidade
CEUMA para obtenção do título de
Mestre em Odontologia

Área de Concentração: Odontologia
Integrada

Orientador: Prof. Dr. Rudys Rodolfo
de Jesus Tavares

Co-Orientadora: Profa. Dra. Viviane
Hass

São Luís

2018

Nome: Ana Júlia de Carvalho Vasconcelos

Título: Impacto da hidrofiliabilidade e comprimento da cadeia carbônica
de monômeros funcionais acídicos fosfatados em cimentos
autoadesivos na adesão à dentina radicular

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Odontologia da Universidade CEUMA para obtenção do título de
Mestre.

Aprovado em : ____/____/____

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Para o meu alicerce: Deus, José
de Ribamar, Marleide, Juliana e
Lucas.

AGRADECIMENTOS

Para chegar até aqui, não caminhei sozinha. Para que este trabalho fosse realizado e concluído, muitas mãos foram necessárias e aqui expresso meu agradecimento a quem contribuiu, direta ou indiretamente, a todo o processo necessário para este trabalho.

Primeiramente à Deus, que nos provê a vida, a saúde, e nos indica os caminhos... Por Seu imenso amor, obrigada.

À minha família, para quem entrego essa conquista. Obrigada pela paciência e por acreditarem, mais uma vez, em mim. Aos meus pais, José de Ribamar e Marleide, irmãos Juliana e Lucas, minhas avós Rita e Marlene, por serem os pilares da minha família. Estendo meu agradecimento a todos os que fazem parte dessa (enorme) família, os Carvalho e os Vasconcelos.... Obrigada especialmente a minha tia Iracy Vasconcelos (*in memoriam*), que sempre foi uma grande incentivadora e comemorou cada conquista minha e dos meus irmãos como se fosse a dos seus próprios filhos. Certamente ela está comemorando mais essa comigo. Amo vocês imensamente.

À Universidade Ceuma, especialmente a todo o corpo docente do Mestrado Acadêmico em Odontologia, por todo o conhecimento compartilhado. Aos meus orientadores, Prof. Dr. Rudys Rodolfo de Jesus Tavares e Prof. Dra. Viviane Hass, por todo o trabalho, suporte e disponibilidade para que este trabalho fosse concluído; e à Prof. Dra. Ceci Nunes, pela participação na banca de qualificação e grande contribuição para o aperfeiçoamento do trabalho. Também agradeço

aos professores que contribuíram diretamente com a realização deste trabalho: Prof^a. Suelen, Prof. Andres, Prof^a. Fabiana. Obrigada também a Erymônica, que acompanhou desde o começo e que ajudou não só a mim, mas a muitos (provavelmente todos) os alunos da Pós-Graduação. Obrigada a todos pelo apoio e pela ajuda.

Aos meus amigos de turma, companheiros nesta caminhada. Tão diferentes, mas unidos pelos mesmos objetivos... Ana Carla, Alessandra, Cláudia, Fábio, Nayre, Patrícia, Roberta, Silvia, Valderlane, obrigada pelas risadas, pelas conversas, pela amizade, pelo apoio. Um ajudando o outro, assim que conseguimos chegar aqui. Parabéns para nós.

Agradeço também às instituições parceiras que contribuíram imensamente para a realização deste trabalho. À FAPEMA, pelas bolsas de Mestrado e Estágio Internacional. À Universidade Estadual de Ponta Grossa, que contribuiu não só com infraestrutura, mas com pessoas para realizarem esse trabalho. À Universidade Federal do Maranhão, casa da minha graduação, onde sempre me sinto bem recebida. Agradeço especialmente ao Prof. José Roberto Bauer pela parceria para a realização deste e de tantos trabalhos desenvolvidos nos laboratórios da UFMA. À Universidade de Toronto, especialmente Prof. Omar El-Mowafy, por me receber tão bem, compartilhar conhecimentos, e permitir a experiência não só da Universidade, mas da Odontologia no Canadá.

Por fim, mas não menos importante, aos meus grandes amigos... Sem vocês eu não teria conseguido. Amigos da escola, da graduação,

da igreja, da vida.... Obrigada por entenderem as faltas que levei nos nossos encontros, especialmente nos últimos meses. Raiana, Shynaida, Milena, Julyane, Jéssica, Bruna....Obrigada por me incentivarem e por me segurarem muitas vezes.

À vocês, meu mais sincero agradecimento.

*“Uma árvore que cai faz mais barulho
do que uma floresta que cresce.”*

(Papa Francisco)

Vasconcelos AJC. Impacto da hidrofiliçidade e comprimento da cadeia carbônica de monômeros funcionais acídicos fosfatados em cimentos autoadesivos na adesão à dentina radicular [dissertação]. São Luís. Universidade CEUMA; 2018.

RESUMO

Objetivos: O objetivo deste estudo foi investigar o efeito de monômeros funcionais acídicos fosfatados com diferentes graus de hidrofiliçidade e comprimento de cadeia carbônica presentes em cimentos autoadesivos na adesão à dentina radicular, através de teste de resistência de união por push out (PS), nanoinfiltração (NI) e grau de conversão in situ (GC). **Materiais e métodos:** Três cimentos duais autoadesivos foram utilizados, um comercial Rely X U200 contendo 6-metacrilóiloxihexilo di-hidrogenofosfato (6-MHP) e 2 experimentais, sendo um a base de metacrilóiloxi-caprolactona-di-hidrogenofosfato (CAP-P) e outro a base de metacrilóiloxi-tetraetileno-glicol-di-hidrogenofosfato (MTEP). Trinta e seis pré-molares humanos extraídos foram distribuídos em três grupos experimentais (n=12) de acordo com o cimento utilizado (6-MHP, CAP-P, MTEP), e em seguida submetidos a testes de PS, NI e GC por espectroscopia micro-Raman. **Resultados:** ANOVA - 2 fatores detectou diferenças estatisticamente significantes entre todos os grupos experimentais, para todas as propriedades avaliadas. O grupo 6-MHP apresentou os maiores valores para PS e GC, e o menor valor de NI quando comparados com

os outros cimentos experimentais. **Conclusão:** Monômeros com cadeias carbônicas mais extensas e maior hidrofobicidade apresentaram melhor performance adesiva em dentina radicular.

Significância: Monômeros funcionais acídicos fosfatados com cadeias carbônicas maiores e mais hidrofóbicas podem ser uma alternativa interessante como componentes monoméricos em cimentos autoadesivos.

Palavras-chave: Pinos dentários, Push out, Hidrofobicidade, Monômero

Vasconcelos AJC. The role of hydrophilicity and length spacer carbon chains in acidic functional monomers in self-adhesive cements on radicular dentin bonding [dissertação]. São Luís. Universidade CEUMA; 2018.

ABSTRACT

Objectives: The aim of this study was investigated the role of phosphate acid monomers with different hydrophilicity and spacer length carbon chains contained in self-adhesive cements on radicular dentin bonding, such as the push out bond strength (BS), nanoleakage (NL) and degree of conversion (DC). **Material and methods:** Three dual-cure self-adhesive resin cements were used, one commercial Rely X U200 containing 6-methacryloyloxyhexyl dihydrogen phosphate (6-MHP); and 2 experimental, being one based methacryloyloxy-caprolactone-dihydrogen phosphate (CAP-P) and one based methacryloyloxy-tetraethylene-glycol-dihydrogen phosphate (MTEP). Thirty-six extracted human mandibular premolars were divided into 3 experimental groups (n = 12) according the resin cements (6-MHP, CAP-P, MTEP), and then were submitted to PBS, NL and in situ DC by micro-Raman spectroscopy. **Results:** The two-way ANOVA detected statistically significant differences for all experimental groups, in all evaluated properties ($p=0.0000$). The group 6-MHP showed highest PBS, highest DC and lowest NL when compared the other experimental cements. **Conclusion:** Monomers

with the longer carbon chains and the highest hydrophobicity provided better bonding performance on radicular dentin. **Significance:** Phosphate acid monomers containing longer and more hydrophobic carbon chains could be an interesting alternative as monomeric components for self-adhesive cements.

Keywords: Fiber Post, Push out, Hydrophobicity, Monomer

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Tabela 1. Informações detalhadas sobre o cimento resinoso comercial utilizado neste estudo.	28
Tabela 2. Valores de médias e desvios-padrão de resistência de união (RU) por push out (MPa), bem como modo de fratura para todos os grupos experimentais.	29
Tabela 3. Valores de média e desvio padrão para grau de conversão (%) para todos os grupos experimentais.	30
Tabela 4. Valores de média e desvio-padrão para nanoinfiltração (%) para todos os grupos experimentais.....	30
Figura 1. Estrutura química dos monômeros funcionais testados.....	31

SUMÁRIO

1. Introdução.....	15
2. Materiais e Métodos.....	17
2.1. Grupos experimentais.....	17
2.2. Síntese dos monômeros funcionais e manipulação dos cimentos experimentais autoadesivos.....	17
2.3. Preparo dos dentes	19
2.4. Resistência de união por push-out.....	20
2.5. Análise da nanoinfiltração por microscopia eletrônica de varredura.....	21
2.6. Grau de conversão in situ por espectroscopia micro- Raman.....	22
2.7. Análise estatística.....	22
3. Resultados.....	23
4. Discussão.	24
5. Conclusão.....	28
6. Referências.....	32

CAPÍTULO 1

1. Introdução

O uso de pinos de fibra de vidro se tornou uma escolha popular entre cirurgiões-dentistas na reabilitação de dentes tratados endodonticamente. Além da maior retenção de materiais restauradores à estrutura dental, esta técnica possui diversas vantagens como módulo de elasticidade similar à estrutura dental, propriedades estéticas e baixo risco de fraturas [1,2]. Porém, a baixa visibilidade e dificuldade de acesso do terço apical dificulta o controle da umidade após o condicionamento ácido [3], tornando a técnica adesiva mais sensível neste terço comparado à região cervical. A maior quantidade de água interfere na polimerização dos cimentos resinosos, assim como a irregularidade e variabilidade das características histológicas da dentina radicular [4], o alto fator C interno da raiz [5], afetando negativamente a performance da adesão na dentina radicular [6].

Buscando reduzir a sensibilidade técnica, o desenvolvimento de cimentos autoadesivos surge como uma alternativa interessante para a cimentação na dentina radicular [7,8]. Isto é possível graças a ação de monômeros funcionais acídicos presentes na sua composição, que são capazes de promover um microembricamento e interação iônica nos substratos dentais [9, 10 11]. Um monômero com bastante conhecido é o 10-MDP (10-metacrilóiloxi-decil-di-hidrogenofosfato), que demonstrou uma interação efetiva aos substratos dentais e habilidade de adesão [12,13,14,15]. Basicamente, esse monômero

apresenta quimicamente uma cadeia carbônica longa e relativamente hidrofóbica separando o metacrilato polimerizável do grupo funcional fosfato, característica que é considerada decisiva na promoção de interfaces adesivas resistentes e duradouras [16,17]. Outros monômeros funcionais também foram investigados, como o CAP-P, MTEP [12, 13], 6-MHP [19]. Estes monômeros apresentam diferentes valores de hidrofobicidade e comprimento de cadeia carbônica, características químicas que devem ser consideradas ao analisar a interação entre substrato dentário e cimento autoadesivo.

Porém, há poucos estudos que avaliaram a influência de monômeros acídicos fosfatados em cimentos autoadesivos na dentina radicular. É interessante avaliar este uso na dentina radicular, especialmente para cimentos autoadesivos que contêm monômeros com diferentes comprimentos de cadeia carbônica e grau de hidrofobicidade na sua composição. A hipótese nula testada foi que não houve diferença entre os diferentes cimentos autoadesivos, assim como não houve diferença na performance adesiva entre os diferentes terços radiculares.

2. Materiais e métodos

2.1. Grupos experimentais

Três cimentos resinosos duais autoadesivos foram investigados neste estudo, um comercial RelyX U200 (3M ESPE oral care, St. Paul, MN, EUA) contendo 6-metacrilóiloxihexilo di-hidrogenofosfato (6-MHP); e dois cimentos experimentais, sendo um à base de metacrilóiloxi-caprolactona-di-hidrogenofosfato (CAP-P) e outro à base de metacrilóiloxi-tetraetileno-glicol-di-hidrogenofosfato (MTEP). A síntese dos monômeros e formulação dos cimentos experimentais estão detalhadas abaixo. A composição do cimento comercial está detalhada na Tabela 1. A estrutura química de todos os monômeros funcionais está descrita na Figura 1.

2.2. Síntese dos monômeros funcionais e manipulação dos cimentos experimentais autoadesivos.

Os monômeros funcionais foram sintetizados seguindo o método descrito por Ogliari et al, 2008 [23]. Brevemente, 1,10-decanodiol [$\text{HO}(\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$], 1,12-dodecanodiol [$\text{HO}(\text{CH}_2)_{12}\text{OH}$] e tetra etileno glicol [$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$] (Sigma Aldrich, St. Louis, MO, EUA) foram esterificados por ácido metacrílico (Sigma Aldrich). Caprolactona éster 2-metacrilóiloxi-etil [$\text{HO}(\text{CH}_2)_5\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$] (Sigma Aldrich) não foi submetida a este processo, pois

contém o grupamento funcional metacrilato. Metacriloiloxi-tetraetileno-glicol-di-hidrogenofosfato (MTEP) e metacriloiloxi-caprolactona-di-hidrogenofosfato (CAP-P) foram então finalmente sintetizados pela reação entre pentóxido de fósforo em cloreto de metileno por 48 horas. Depois os monômeros foram purificados [23] para a remoção de todo o pentóxido de fósforo e atingir a pureza mínima de 95% em peso. Por último, os produtos resultantes foram caracterizados por espectroscopia por infravermelho (FTIR). A hidrofobicidade de cada monômero funcional ácido foi verificada por um software de descrição de estrutura química (Chem Draw Ultra versão 6.0.2, Perkin Elmer, Waltham, EUA) o qual calculou as médias estimadas de hidrofobicidade pelo método de fragmentação de Viswanadhan [22], onde maiores logaritmos de coeficiente de partição indicam estruturas mais hidrofóbicas.

Os cimentos autoadesivos duais experimentais foram produzidos pela combinação de BisGMA (bisfenol-A diglicidil dimetacrilato), TEGDMA (trietilenoglicol dimetacrilato) todos da Esstech (Essington, PA, EUA) e o monômero funcional ácido previamente sintetizado (CAP-P e MTEP) numa proporção de massa 40:40:20 respectivamente. A esta resina, adicionou-se 1% em peso de dl-canfoquinona, 2% em peso de uma amina terciária (EDMAB [etilo-4-dimetilaminobenzoato]) (Sigma Aldrich) para produzir o componente A. O segundo componente, B, foi feito pela adição de 1% em peso de peróxido de benzoílo (Sigma Aldrich). Para cada

componente (A e B), foi adicionado um total de 50% em peso de carga.

2.3. Preparo dos dentes

Após aprovação pelo Comitê de Ética local (nº 2.408.873) foram utilizados 36 pré-molares inferiores humanos, com um comprimento de raiz de 14 mm medidos a partir da junção cimento-esmalte (CEJ) e armazenados em água destilada a 4°C por até 6 meses após a extração. Os dentes foram seccionados transversalmente imediatamente abaixo do CEJ usando um disco diamantado em baixa rotação (Isomet 1000, Buehler; Lake Bluff, IL, EUA).

Após acesso endodôntico, o comprimento de trabalho foi estabelecido em 13 mm. Todos os dentes foram preparados usando o sistema Reciproc (R40) em um motor elétrico (VDW GmbH, Munique, Alemanha) ajustado para movimento recíprocante de acordo com as instruções do fabricante. Os canais foram irrigados com NaOCl a 1% entre cada etapa de instrumentação. Ao final deste processo, os canais foram lavados com EDTA a 17% durante 5 min seguido por irrigação com NaOCl a 1% e lavagem final com água destilada. Então, os canais foram obturados com AH Plus (Dentsply Ind. Com. Ltda., Petrópolis, RJ, Brasil) utilizando a técnica de cone único (R40; Reciproc). O acesso radicular foi provisoriamente preenchido com cimento de ionômero de vidro quimicamente polimerizável (Maxxion R, FGM; Joinville, SC, Brasil) e as fatias foram

armazenadas a 37°C em 100% de umidade. Após uma semana, a obturação foi removida com brocas Gates Glidden, deixando 4 mm do selamento apical, e o espaço do pino (10 mm) foi preparado com uma broca em baixa rotação fornecida pelo fabricante do pino (FGM). Então, os dentes foram aleatorizados em 3 grupos experimentais (n = 12) de acordo com o cimento utilizado (U200, CAP-P, MTEP). As paredes do canal radicular foram umedecidas com água destilada com um microbrush e depois secas com pontas de papel absorvente, até que o mesmo saísse seco do conduto. Posteriormente, foram inseridos os cimentos autoadesivos no interior dos canais radiculares com seringa Centrix (DFL; São Paulo, SP, Brasil), e os pinos (White Post DC 2, FGM) foram inseridos imediatamente após e fotopolimerizados (1400 mW/cm², Valo Ultradent Products, Lake City, Utah, EUA). Após armazenamento em água a 37 ° C por uma semana, os dentes foram seccionados perpendicularmente ao longo eixo em seis cortes seriados, para obtenção de fatias (1 mm) sob refrigeração (Isomet 1000, Buehler).

2.4. Resistência de União por push-out

Ambos os lados de cada fatia foram fotografados com um microscópio óptico (Olympus, modelo BX 51, Olympus, Tóquio, Japão) com ampliação de 40X para medir os diâmetros coronal e apical dos pinos, para calcular as áreas adesivas de cada fatia

(software UTHSCSA ImageTool 3.0 Centro de Ciências da Saúde da Universidade do Texas, San Antonio, TX, EUA).

Após o cálculo da área adesiva, o teste de resistência de união por *push out* (RU; n = 8 dentes) foi realizado em uma máquina universal de ensaios (Instron; Canton, MA, EUA) à velocidade de 0,5 mm/min e a carga máxima de fratura foi calculada em MPa (25). O padrão de fratura também foi avaliado por microscopia ótica e classificado como fratura adesiva entre dentina e cimento, fratura coesiva em dentina ou pino, ou fraturas mistas [25].

2.5. Análise da nanoinfiltração por microscopia eletrônica de varredura

Para análise de nanoinfiltração (NI; n = 2 dentes), as fatias foram imersas em solução de nitrato de prata amoniacal a 50% por 48 horas e depois em solução reveladora por 8 horas de acordo com Tay et al. 2002 [26]. As fatias foram polidas sequencialmente com lixas de carbeto de silício, lavadas em banho ultrassônico (10 min), secas com jato de ar e fixadas em stubs de alumínio. Após isso, as fatias foram desidratadas em sílicas coloidal (24 horas) e pulverizadas a vácuo com ouro paládio (SCD 050, Balzers Union, Balzers Liechtenstein). Então, foram examinadas em um microscópio eletrônico de varredura (Vega, Tescan, Warrendale, PA, EUA). Para cada fatia, primeiramente foi identificado a região central (600 X). Então três fotomicrografias foram obtidas da interface dentina/cimento (1000 X).

A porcentagem relativa da NI na interface adesiva foi medida em quatro regiões da fatia (mesial, distal, vestibular e lingual) [27].

2.6. Grau de conversão in situ por espectroscopia micro-Raman

O grau de conversão (GC; n = 2 dentes) foi analisado de acordo com Hass et al. 2012 [28]. Foi utilizado um espectrofotômetro micro-Raman (Horiba Scientific Xplora, Villeneuve d'Ascq, França), com um laser de diodo 785 nm, objetiva de 100 X, usando os seguintes parâmetros: grade de 600-linhas/mm, faixa espectral de 500 e 1800 cm^{-1} , 100 mW de potência, numa resolução espacial de 3 μm e espectral 5 cm^{-1} , tempo de acumulação de 30s com 5 co-adições. Para cada fatia, foram obtidos espectros na interface adesiva, em três locais aleatórios, na região mais profunda da dentina intertubular. Espectros de cimentos não polimerizados foram obtidos como referência. A porcentagem do grau de conversão foi calculada de acordo com Hass et al. 2012 [28].

2.7. Análise Estatística

A média de RU, NI e GC de todas as fatias do mesmo dente foram calculadas para fins estatísticos. Os dados de cada teste foram avaliados por ANOVA -2 fatores (cimento resinoso vs. terço radicular) e teste de Tukey ($\alpha = 5\%$).

3. Resultados

A ANOVA - 2 fatores detectou diferenças estatisticamente significantes para todos os grupos experimentais, em todas as propriedades avaliadas (Tabelas 2 a 4; $p = 0,0000$). Porém não foi detectada interação destes fatores ($p > 0,05$).

Os resultados obtidos para resistência de união push-out são mostrados na Tabela 2. O 6-MHP apresentou a maior média ($p < 0,0001$) quando comparado a outros cimentos, e não houve diferença entre os terços radiculares ($p > 0,05$). As médias intermediárias foram obtidas nos grupos CAP-P e os menores valores para MTEP ($p < 0,0001$). Para todos os cimentos, valores maiores foram obtidos para o terço cervical ($p < 0,0001$), quando comparados aos terços médio e apical, que foram estatisticamente semelhantes ($p > 0,05$). Em relação ao modo de fratura, apenas uma fratura coesiva na dentina foi observada para o 6-MHP no terço cervical, e todas as outras falhas foram adesivas entre dentina / cimento, seguidas de mistas. Não houve falha adesiva entre o cimento e o pino (Tabela 1).

Os resultados do grau de conversão in situ (%) estão apresentados na Tabela 3. Para todos os cimentos, valores mais elevados foram obtidos nos terços cervical e médio ($p < 0,001$), que foram estatisticamente semelhantes ($p > 0,05$). Os menores valores foram obtidos no terço apical ($p < 0,001$). No modo geral, o maior GC foi obtido para o 6-MHP e o menor para o MTEP ($p < 0,0001$), o CAP-P demonstrou valores intermediários.

Os resultados de nanoinfiltração são mostrados na Tabela 4. A maior infiltração de nitrato de prata foi obtida nos terços apicais, para todos os grupos experimentais ($p < 0,0001$). Os menores valores foram obtidos nos terços cervicais e intermediários nos terços médios ($p < 0,0001$). Considerando o cimento como principal fator, o 6-MHP apresentou menores valores de nanoinfiltração e o MTEP os maiores valores, enquanto o CAP-P apresentou valores intermediários ($p < 0,0001$).

4. Discussão

O uso de cimentos autoadesivos para cimentação de pinos de fibra de vidro na dentina radicular foi avaliado previamente (29-31), porém, esses estudos não levaram em consideração especificamente o papel da hidrofilia, nem mesmo do espaçamento de cadeia carbônica na performance adesiva. Um estudo anterior investigou a interação química de monômeros funcionais na dentina desproteínizada pelo hipoclorito de sódio (32), condição semelhante ao que ocorre na dentina radicular. No entanto, este estudo não investigou diferentes monômeros acídicos fosfatados e, além disso, usou adesivos autocondicionantes, que é diferente de cimentos autoadesivos. Assim, ao nosso entendimento, este é o primeiro estudo que avaliou o papel de monômeros funcionais fosfatados alterando características como a hidrofilia e comprimento de cadeias carbônicas em cimentos autoadesivos.

A formulação dos cimentos experimentais baseou-se na formulação do cimento comercial U200, na tentativa de diminuir as variáveis, variando apenas o monômero funcional fosfatado acídico, na tentativa de reduzir às limitações referentes à formulação.

Os resultados encontrados no presente estudo demonstraram diferença significativa entre os cimentos testados e entre os diferentes terços radiculares, levando à rejeição das hipóteses nulas aqui testadas. Os três monômeros funcionais aqui investigados apresentam características estruturais em comum na cadeia carbônica tais como o grupo funcional acídico fosfato e o grupamento polimerizável, variando apenas o espaçamento da cadeia (número de carbonos) e o grau de hidrofília.

De acordo com Wang et al. 2017 [18], o 6-MHP (monômero funcional presente em U200) apresenta maior espaçamento na cadeia, bem como maior hidrofobicidade (2,05) entre os monômeros presentes nos cimentos testados. Enquanto que CAP-P apresenta espaçamento médio da cadeia carbônica e hidrofiliidade intermediária (2,01), já MTEP (0,71) o menor espaçamento e mais hidrofílico entre eles.

Sabe que mesmo o espaçamento da cadeia carbônica não tenha uma função própria além de manter separado o grupamento funcional do polimerizável, ele têm demonstrado afetar as propriedades poliméricas [34] bem como as adesivas em dentina [24] e nos esmalte dental [13]. O monômero 6-MHP apresenta em sua cadeia carbônica 6 grupos metilenos (CH_2) e maior massa molar, ao contrário de CAP-

P que tem um grupamento éster, e MTEP tem grupamentos éter na cadeia, o que faz desses dois últimos uma natureza mais hidrofílica [24].

De acordo com o conceito de descalcificação/adesão, monômeros funcionais interagem ionicamemente com a hidroxiapatita da dentina, promovendo a formação de nanocamadas com a presença de sais de cálcio [33]. Foi previamente documentado que monômeros fosfatados com maior espaçamento na cadeia carbônica promove uma maior formação de nanocamadas de sais de cálcio e estabilidade das interfaces formadas [35] assim, melhor performance adesiva ao substrato dental [12, 24]. Então, um monômero funcional com maior espaçamento da cadeia carbônica como o 6-MHP poderia ter promovido uma maior interação com o substrato dental, explicando maior RU do grupo U200. Além do mais, a maior estabilidade hidrolítica pelas interfaces formadas pelas nanocamadas de sais de cálcio [33, 36] poderia ter contribuído para uma menor nanoinfiltração do grupo U200, mesmo no terço apical, o qual apresenta maior umidade [3].

Além da maior interação e estabilidade, os valores de RU e NI para o grupo U200 podem ser suportados pelo maior GC encontrado para esses grupos. Um maior GC reflete em melhores propriedades poliméricas, formando interfaces adesivas mais densas, com maior capacidade de selamento. Isso reflete em maior RU e menor NI para as interfaces poliméricas ao substrato dental [28, 37, 38].

O grupo CAP apresentou valores intermediários de RU, e MTEP menores valores. Isso poderia ser explicado pelo intermediário (para CAP) e menor espaçamento (para MTEP) das cadeias carbônicas, promovendo menor interação com o substrato dental, refletindo nos valores encontrados [12]. Da mesma maneira, a menor formação de nanocamadas de sais de cálcio promovidas por esses monômeros, poderiam estar relacionadas com menor estabilidade da interface formada com o substrato dental [35], e conseqüentemente maior nanoinfiltração. Isso poderia ser confirmado com resultados prévios que encontraram evidentes sinais de degradação hidrolítica nas interfaces formadas por esses monômeros [12].

Contudo, ao contrário de U200, os grupos CAP e MTEP demonstraram uma redução de performance para o terço médio, e isso foi intensificado para o terço apical. Nesse aspecto, talvez as características de hidrofiliçidade foram mais relevantes do que o espaçamento das cadeias carbônicas. Sabe-se que a maior quantidade de monômeros hidrofílicos está relacionado a um menor GC [39], o qual afeta diretamente as propriedades de RU e NI na adesão à dentina radicular [40].

A presença de monômeros hidrofílicos contribui para retenção de solventes durante o processo de polimerização, pois evita a aproximação entre monômeros reativos pendentos, tornando a ligação cruzada dentro da camada híbrida dificultada [41, 42, 43]. Assim, ao invés de alcançar a densidade macromolecular ideal de formação polimérica, a espinha dorsal do polímero pode ter seu

espaço livre aumentado [44]. Em dentina radicular esse efeito poderia ser ainda mais evidente no terço apical, já que concentra mais umidade em relação ao terço cervical [3].

Também fatores como a distância do aparelho fotopolimerizador poderia ser especulados, pois sabe-se que a proximidade da incidência de luz ao ponto irradiado é de grande importância para atingir a irradiância adequada no processo de fotopolimerização [40, 45]. A maior distância e difícil acesso da luz emitida na embocadura do conduto até o terço apical, promove uma menor quantidade de energia nessa região, e então o co-iniciador amina geraria menos radicais livres requeridos para a polimerização [46], gerando um menor GC nos terços médio e apical. Então, essas poderiam ser as razões pelas quais CAP e MTEP apresentaram menor performance adesiva nos terços médio e apical.

Todos esses achados demonstram que mesmo utilizando técnicas simplificadas como cimentos autoadesivos, a adesão à dentina radicular ainda é representa um desafio devido às variáveis presentes nesse substrato.

5. Conclusão

Características estruturais dos monômeros funcionais presentes em cimentos autoadesivos afetam as propriedades adesivas na dentina radicular. Monômeros com maior espaçamento na cadeia carbônica e menor hidrofobicidade demonstraram melhor performance

adesiva na dentina radicular, minimizando as condições desfavoráveis no terço apical.

Tabela 1. Informações detalhadas sobre o cimento resinoso comercial utilizado neste estudo.

Produto / Fabricante / Lote	Composição
RelyX U200 / 3M ESPE Oral Care, St. Paul, MN, USA / 649590	<p><i>Base: monômeros de metacrilato contendo grupos ácido fosfórico, monômeros de metacrilato, iniciadores, estabilizadores, aditivos reológicos.</i></p> <p><i>Catalisador: monômeros de metacrilato, cargas alcalinas, componentes iniciadores, estabilizadores, pigmentos, aditivos reológicos. Cargas de zircônia / sílica. Sistema Clicker.</i></p>

Tabela 2. Valores de médias e desvios-padrão de resistência de união (RU) por *push out* (MPa)*, bem como modo de fratura§ para todos os grupos experimentais.

	RU			Modo de Fratura		
	6-MHP	CAP-P	MTEP	6-MHP	CAP-P	MTEP
Cervical	9,77±2,27 a	6,12±2,63 b	4,73±1,86 c	15/1/0 (93,75/6,25/0)	16/0/0 (100/0/0)	16/0/0 (100/0/0)
Médio	9,74±2,64 a	3,71±1,86 c	2,22±0,73 d	16/0/0 (100/0/0)	16/0/0 (100/0/0)	16/0/0 (100/0/0)
Apical	9,37±3,3 a,b	3,71±1,43 c	2,5±1,27 d	16/0/0 (100/0/0)	16/0/0 (100/0/0)	16/0/0 (100/0/0)

* Letras diferentes indicam diferença estatisticamente significativa.

§ Fratura mista e adesiva/coesiva em dentina/coesiva cimento ou pino

Tabela 3. Valores de média e desvio padrão para grau de conversão (%) para todos os grupos experimentais.

	6-MHP	CAP-P	MTEP
Cervical	80,31±2,83 a	67,94±10,97 c	47,06±5,05 e
Médio	77,78±1,45 a	66,26±9,16 c	50,38±9,45 e
Apical	72,68±3,63 b	59,39±6,86 d	29,58±8,30 f

Letras diferentes indicam diferença estatisticamente significativa.

Tabela 4. Valores de média e desvio-padrão para nanoinfiltração (%) para todos os grupos experimentais.

	6-MHP	CAP-P	MTEP
Cervical	14,15±2,49 a	17,37±1,47 b	19,11±1,61 d
Médio	18,6±1,97 c	21,13±1,84 e	24,14±2,26 f
Apical	34,77±1,72 g	38,0±3,49 h	39,6±4,3 i

Letras diferentes indicam diferença estatisticamente significativa.

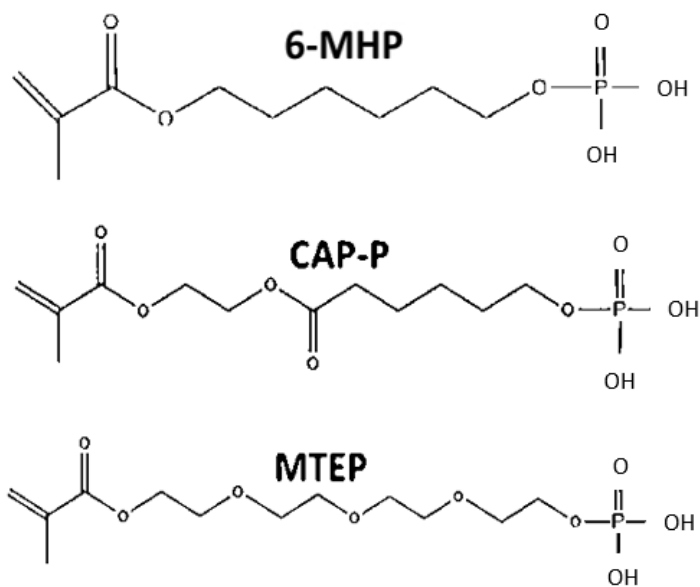


Figura 1. Estrutura química dos monômeros funcionais testados.

6. Referências

1. Coelho CS, Biffi JC, Silva GR, Abrahao A, Campos RE, Soares CJ. Finite element analysis of weakened roots restored with composite resin and posts. *Dent Mater J*, 2009; 28(6):671-8.
2. Torabi K, Fattahi F. Fracture resistance of endodontically treated teeth restored by different FRC posts: an in vitro study. *Indian J Dent Res*, 2009;20(3):282-7.
3. Hayashi M, Ebisu S. Key factors in achieving firm adhesion in post–core restorations. *Jpn Dent Sci Rev*, 2008;44(1):22-8.
4. Mjor IA, Smith MR, Ferrari M, Mannocci F. The structure of dentine in the apical region of human teeth. *Int Endod J*, 2001;34(5):346-53.
5. Tay FR, Loushine RJ, Lambrechts P, Weller RN, Pashley DH. Geometric factors affecting dentin bonding in root canals: a theoretical modeling approach. *J Endod*, 2005;31(8):584-9.
6. Breschi L, Mazzoni A, De Stefano Dorigo E, Ferrari M. Adhesion to intraradicular dentin: a review. *J Adh Sci Technol*, 2009;23(7-8):1053-83.
7. Aguiar TR, Andre CB, Correr-Sobrinho L, Arrais CA, Ambrosano GM, Giannini M. Effect of storage times and mechanical load cycling on dentin bond strength of conventional and self-adhesive resin luting cements. *J Prosthet Dent*, 2014;111(5):404-10.
8. Yaman BC, Ozer F, Takeichi T, Karabucak B, Koray F, Blatz MB. Effect of thermomechanical aging on bond strength and interface

morphology of glass fiber and zirconia posts bonded with a self-etch adhesive and a self-adhesive resin cement to natural teeth. *J Prosthet Dent*, 2014;112(3):455-64.

9. Moszner N, Salz U, Zimmermann J. Chemical aspects of self-etching enamel-dentin adhesives: a systematic review. *Dent Mater*, 2005; 21(10):895-910.

10. Van Meerbeek B, De Munck J, Yoshida Y, Inoue S, Vargas M, Vijay P, et al. Buonocore memorial lecture. Adhesion to enamel and dentin: current status and future challenges. *Oper Dent*. 2003;28(3):215-35.

11. Manso AP, Carvalho RM. Dental Cements for Luting and Bonding Restorations: Self-Adhesive Resin Cements. *Dent Clin North Am*, 2017;61(4):821-34.

12. Feitosa VP, Sauro S, Ogliaeri FA, Ogliaeri AO, Yoshihara K, Zanchi CH, et al. Impact of hydrophilicity and length of spacer chains on the bonding of functional monomers. *Dent Mater*, 2014; 30(12):e317-23.

13. Hass V, Abuna G, Pinheiro Feitosa V, Martini EC, Sinhoretta MA, Furtado Carvalho R, et al. Self-Etching Enamel Bonding Using Acidic Functional Monomers with Different-length Carbon Chains and Hydrophilicity. *J Adhes Dent*, 2017;19(6):497-505.

14. Peumans M, De Munck J, Van Landuyt K, Van Meerbeek B. Thirteen-year randomized controlled clinical trial of a two-step self-etch adhesive in non-carious cervical lesions. *Dent Mater*, 2015;31(3):308-14.

15. Van Meerbeek B, Yoshihara K, Yoshida Y, Mine A, De Munck J, Van Landuyt KL. State of the art of self-etch adhesives. *Dent Mater*, 2011;27(1):17-28.
16. Ogliari FA, Ely C, Zanchi CH, Fortes CB, Samuel SM, Demarco FF, et al. Influence of chain extender length of aromatic dimethacrylates on polymer network development. *Dent Mater*, 2008;24(2):165-71.
17. Van Landuyt KL, Yoshida Y, Hirata I, Snauwaert J, De Munck J, Okazaki M, et al. Influence of the chemical structure of functional monomers on their adhesive performance. *J Dent Res*, 2008; 87(8):757-61.
18. Wang R, Shi Y, Li T, Pan Y, Cui Y, Xia W. Adhesive interfacial characteristics and the related bonding performance of four self-etching adhesives with different functional monomers applied to dentin. *J Dent*, 2017; 62:72-80.
19. Yoshihara K, Hayakawa S, Nagaoka N, Okihara T, Yoshida Y, Van Meerbeek B. Etching Efficacy of Self-Etching Functional Monomers. *J Dent Res*, 2018; 0022034518763606.
20. Mai S, Kim YK, Arola DD, Gu LS, Kim JR, Pashley DH, et al. Differential aggressiveness of ethylenediamine tetraacetic acid in causing canal wall erosion in the presence of sodium hypochlorite. *J Dent*, 2010; 38(3):201-6.
21. Zhang K, Tay FR, Kim YK, Mitchell JK, Kim JR, Carrilho M, et al. The effect of initial irrigation with two different sodium hypochlorite

concentrations on the erosion of instrumented radicular dentin. *Dent Mater*, 2010;26(6):514-23.

22. Viswanadhan VN, Ghose AK, Revankar GR, Robins RK. Atomic physicochemical parameters for three dimensional structure directed quantitative structure–activity relationships. 4. Additional parameters for hydrophobic and dispersive interactions and their application for an automated superposition of certain naturally occurring nucleoside antibiotics. *J Chem Inf Comput Sci*, 1989;29:163–72.

23. Ogliari FA, da Silva Ede O, Lima Gda S, Madruga FC, Henn S, Bueno M, et al. Synthesis of phosphate monomers and bonding to dentin: esterification methods and use of phosphorus pentoxide. *J Dent*, 2008;36(3):171-7.

24. Feitosa VP, Ogliari FA, Van Meerbeek B, Watson TF, Yoshihara K, Ogliari AO, et al. Can the hydrophilicity of functional monomers affect chemical interaction? *J Dent Res*, 2014; 93(2):201-6.

25. Cecchin D, de Almeida JF, Gomes BP, Zaia AA, Ferraz CC. Influence of chlorhexidine and ethanol on the bond strength and durability of the adhesion of the fiber posts to root dentin using a total etching adhesive system. *J Endod*, 2011;37(9):1310-5.

26. Tay FR, Pashley DH, Yoshiyama M. Two modes of nanoleakage expression in single-step adhesives. *J Dent Res*, 2002;81(7):472-6.

27. Cuadros-Sanchez J, Szesz A, Hass V, Patzlaff RT, Reis A, Loguercio AD. Effects of sonic application of adhesive systems on bonding fiber posts to root canals. *J Endod*, 2014;40(8):1201-5.
28. Hass V, Luque-Martinez I, Sabino NB, Loguercio AD, Reis A. Prolonged exposure times of one-step self-etch adhesives on adhesive properties and durability of dentine bonds. *J Dent*, 2012;40(12):1090-102.
29. Aktemur Turker S, Uzunoglu E, Yilmaz Z. Effects of dentin moisture on the push-out bond strength of a fiber post luted with different self-adhesive resin cements. *Restor Dent Endod*, 2013;38(4):234-40.
30. Faria-e-Silva AL, Menezes Mde S, Silva FP, Reis GR, Moraes RR. Intra-radicular dentin treatments and retention of fiber posts with self-adhesive resin cements. *Braz Oral Res*, 2013;27(1):14-9.
31. Suzuki TY, Gomes-Filho JE, Gallego J, Pavan S, Dos Santos PH, Fraga Briso AL. Mechanical properties of components of the bonding interface in different regions of radicular dentin surfaces. *J Prosthet Dent*, 2015;113(1):54-61.
32. Zhou L, Wang Y, Yang H, Guo J, Tay FR, Huang C. Effect of chemical interaction on the bonding strengths of self-etching adhesives to deproteinised dentine. *J Dent*, 2015;43(8):973-80.
33. Yoshihara K, Yoshida Y, Hayakawa S, Nagaoka N, Torii Y, Osaka A, et al. Self-etch monomer-calcium salt deposition on dentin. *J Dent Res*, 2011;90(5):602-6.

34. Van Landuyt KL, Snauwaert J, De Munck J, Peumans M, Yoshida Y, Poitevin A, et al. Systematic review of the chemical composition of contemporary dental adhesives. *Biomaterials*. 2007;28(26):3757-3785.
35. Yoshihara K, Yoshida Y, Nagaoka N, Hayakawa S, Okihara T, De Munck J, et al. Adhesive interfacial interaction affected by different carbon-chain monomers. *Dent Mater*. 2013;29(8):888-897.
36. Yoshida Y, Yoshihara K, Nagaoka N, Hayakawa S, Torii Y, Ogawa T, et al. Self-assembled Nano-layering at the Adhesive interface. *J Dent Res*. 2012;91(4):376-381.
37. Reis A, Carrilho M, Breschi L, Loguercio AD. Overview of clinical alternatives to minimize the degradation of the resin-dentin bonds. *Oper Dent*. 2013;38(4):E1-e25.
38. Reis A, Ferreira SQ, Costa TR, Klein-Junior CA, Meier MM, Loguercio AD. Effects of increased exposure times of simplified etch-and-rinse adhesives on the degradation of resin-dentin bonds and quality of the polymer network. *Eur J Oral Sci*. 2010;118(5):502-509.
39. Yiu CK, Pashley EL, Hiraishi N, King NM, Goracci C, Ferrari M, et al. Solvent and water retention in dental adhesive blends after evaporation. *Biomaterials*. 2005;26(34):6863-6872.
40. Szesz A, Cuadros-Sanchez J, Hass V, da Cruz GK, Arrais CA, Reis A, et al. Influence of delivered radiant exposure values on bonding of fiber posts to root canals. *J Adhes Dent*. 2015;17(2):181-188.

41. Paul SJ, Leach M, Rueggeberg FA, Pashley DH. Effect of water content on the physical properties of model dentine primer and bonding resins. *J Dent.* 1999;27(3):209-214.
42. Ye Q, Spencer P, Wang Y, Misra A. Relationship of solvent to the photopolymerization process, properties, and structure in model dentin adhesives. *J Biomed Mater Res A.* 2007;80(2):342-350.
43. Loguercio AD, Loeblein F, Cherobin T, Ogliari F, Piva E, Reis A. Effect of solvent removal on adhesive properties of simplified etch-and-rinse systems and on bond strengths to dry and wet dentin. *J Adhes Dent.* 2009;11(3):213-219.
44. Cho BH, Dickens SH. Effects of the acetone content of single solution dentin bonding agents on the adhesive layer thickness and the microtensile bond strength. *Dent Mater.* 2004;20(2):107-115.
45. Konerding KL, Heyder M, Kranz S, Guellmar A, Voelpel A, Watts DC, et al. Study of energy transfer by different light curing units into a class III restoration as a function of tilt angle and distance, using a MARC Patient Simulator (PS). *Dent Mater.* 2016;32(5):676-686.
46. Peutzfeldt A. Resin composites in dentistry: the monomer systems. *Eur J Oral Sci.* 1997;105(2):97-116.

ANEXOS

1. Metodologia detalhada

1.1. Grupos experimentais

Três cimentos resinosos duais autoadesivos foram investigados neste estudo, um comercial RelyX U200 (3M ESPE oral care, St. Paul, MN, EUA) contendo 6-metacrilóilohexilo di-hidrogenofosfato (6-MHP); e dois cimentos experimentais, sendo um à base de metacrilóiloxi-caprolactona-di-hidrogenofosfato (CAP-P) e outro à base de metacrilóiloxi-tetraetileno-glicol-di-hidrogenofosfato (MTEP). A síntese dos monômeros e formulação dos cimentos experimentais estão detalhadas abaixo. A composição do cimento comercial está detalhada na Tabela 1. A estrutura química de todos os monômeros funcionais está descrita na Figura 1.

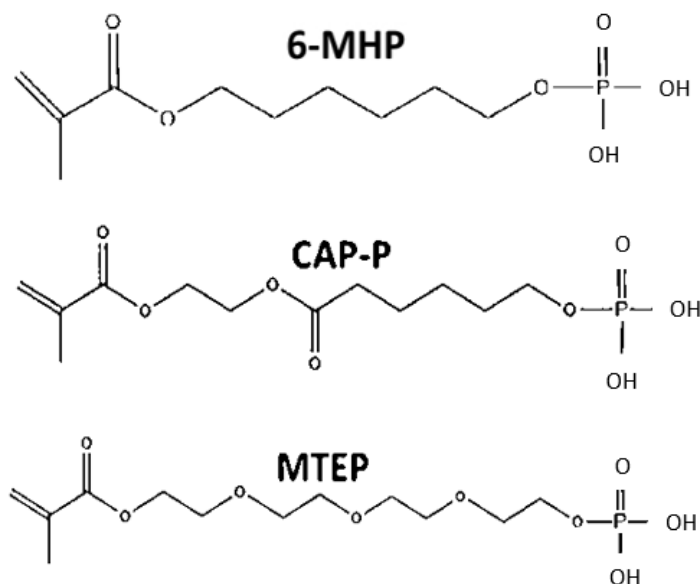


Figura 1. Estrutura química dos monômeros funcionais testados.

1.2. Síntese dos monômeros funcionais e manipulação dos cimentos experimentais autoadesivos.

Os monômeros funcionais foram sintetizados seguindo o método descrito por Ogliari et al, 2008 [21]. Brevemente, 1,10-decanodiol [HO (CH₂)₁₀ OH], 1,12-dodecanodiol [HO (CH₂)₁₂ OH] e tetra etileno glicol [HO (CH₂ CH₂ O)₃ CH₂ CH₂ OH] (Sigma Aldrich, St. Louis, MO, EUA) foram esterificados por ácido metacrílico (Sigma Aldrich). Caprolactona éster 2-metacrililoiloxi-etil [HO (CH₂)₅ CO₂ CH₂ CH₂ O₂ CC (CH₃) = CH₂] (Sigma Aldrich) não foi submetida a este processo, pois contém o grupamento funcional metacrilato. Metacrililoiloxi-tetraetileno-glicol-di-hidrogenofosfato (MTEP) e metacrililoiloxi-caprolactona-di-hidrogenofosfato (CAP-P) foram então finalmente sintetizados pela reação entre pentóxido de fósforo em cloreto de metileno por 48 horas. Depois os monômeros foram purificados [21] para a remoção de todo o pentóxido de fósforo e atingir a pureza mínima de 95% em peso. Por último, os produtos resultantes foram caracterizados por espectroscopia por infravermelho (FTIR). A hidrofobicidade de cada monômero funcional ácido foi verificada por um software de descrição de estrutura química (Chem Draw Ultra versão 6.0.2, Perkin Elmer, Waltham, EUA) o qual calculou as médias estimadas de hidrofobicidade pelo método de fragmentação de Viswanadhan [22], onde maiores logaritmos de coeficiente de partição indicam estruturas mais hidrofóbicas.

Os cimentos autoadesivos duais experimentais foram produzidos pela combinação de BisGMA (bisfenol-A diglicidil dimetacrilato), TEGDMA (triétilenoglicol dimetacrilato) todos da Esstech (Essington, PA, EUA) e o monômero funcional ácido previamente sintetizado (CAP-P e MTEP) numa proporção de massa 40:40:20 respectivamente. A esta resina, adicionou-se 1% em peso de dl-canfoquinona, 2% em peso de uma amina terciária (EDMAB [etilo-4-dimetilaminobenzoato]) (Sigma Aldrich) para produzir o componente A. O segundo componente, B, foi feito pela adição de 1% em peso de peróxido de benzoílo (Sigma Aldrich). Para cada componente (A e B), foi adicionado um total de 50% em peso de carga.

1.3. Preparo dos dentes

Após aprovação pelo Comitê de Ética local (nº 2.408.873) foram utilizados 36 pré-molares inferiores humanos, com um comprimento de raiz de 14 mm medidos a partir da junção cimento-esmalte (CEJ) e armazenados em água destilada a 4°C por até 6 meses após a extração.



Figura 2. Pré-molares humanos selecionados de acordo com o comprimento da raiz.

Os dentes foram seccionados transversalmente imediatamente abaixo do CEJ usando um disco diamantado em baixa rotação (Isomet 1000, Buehler; Lake Bluff, IL, EUA).



Figure 3. Dentes seccionados abaixo da junção cimento-esmalte (CEJ) com o auxílio de um disco diamantado em baixa rotação - Isomet.

Após acesso endodôntico, o comprimento de trabalho foi estabelecido em 13 mm. Todos os dentes foram preparados usando o sistema Reciproc (R40) em um motor elétrico (VDW GmbH, Munique, Alemanha) ajustado para movimento recíprocante de acordo com as instruções do fabricante. Os canais foram irrigados com NaOCl a 1% entre cada etapa de instrumentação. Ao final deste processo, os canais foram lavados com EDTA a 17% durante 5 min seguido por irrigação com NaOCl a 1% e lavagem final com água destilada. Então, os canais foram obturados com AH Plus (Dentsply Ind. Com. Ltda., Petrópolis, RJ, Brasil) utilizando a técnica de cone único (R40; Reciproc).

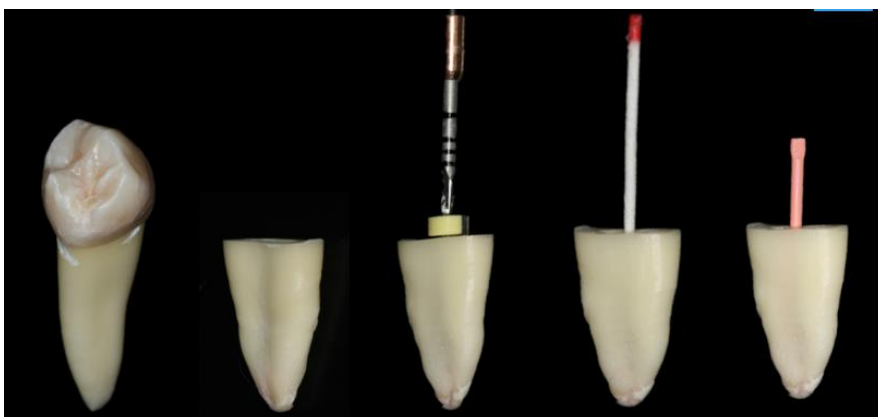


Figure 4. Tratamento endodôntico dos dentes.

O acesso radicular foi provisoriamente preenchido com cimento de ionômero de vidro quimicamente polimerizável (Maxxion R, FGM; Joinville, SC, Brasil) e as fatias foram armazenadas a 37°C em 100% de umidade. Após uma semana, a obturação foi removida com brocas Gates Glidden, deixando 4 mm do selamento apical, e o espaço do

pino (10 mm) foi preparado com uma broca em baixa rotação fornecida pelo fabricante do pino (FGM). Então, os dentes foram aleatorizados em 3 grupos experimentais (n = 12) de acordo com o cimento utilizado (U200, CAP-P, MTEP). As paredes do canal radicular foram umedecidas com água destilada com um microbrush e depois secas com pontas de papel absorvente, até que o mesmo saísse seco do conduto. Posteriormente, foram inseridos os cimentos autoadesivos no interior dos canais radiculares com seringa Centrix (DFL; São Paulo, SP, Brasil), e os pinos (White Post DC 2, FGM) foram inseridos imediatamente após e fotopolimerizados (1400 mW/cm², Valo Ultradent Products, Lake City, Utah, EUA).

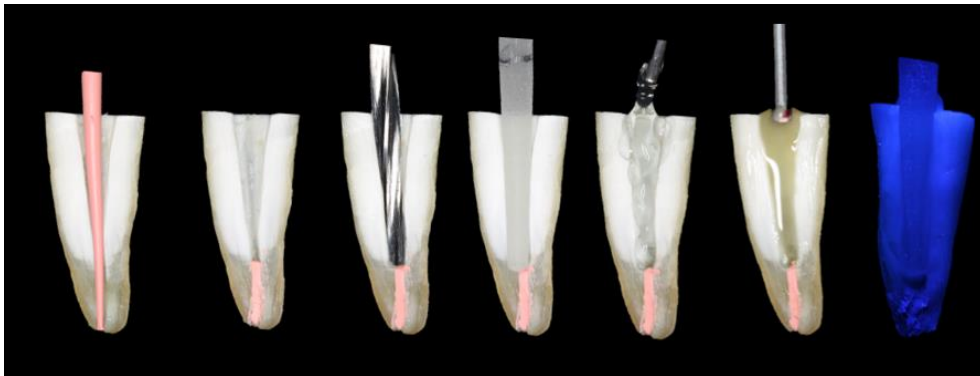


Figura 6. Protocolo de cimentação dos pinos de fibra de vidro com cimentos auto-adesivos.

Após armazenamento em água a 37 ° C por uma semana, os dentes foram seccionados perpendicularmente ao longo eixo em seis cortes seriados, para obtenção de fatias (1 mm) sob refrigeração (Isomet 1000, Buehler).



Figura 6. Corte seriado das raízes para obtenção das fatias (1mm).

1.4. Resistência de União por push-out

Ambos os lados de cada fatia foram fotografados com um microscópio óptico (Olympus, modelo BX 51, Olympus, Tóquio, Japão) com ampliação de 40X para medir os diâmetros coronal e apical dos pinos, para calcular as áreas adesivas de cada fatia (software UTHSCSA ImageTool 3.0 Centro de Ciências da Saúde da Universidade do Texas, San Antonio, TX, EUA).

Após o cálculo da área adesiva, o teste de resistência de união por *push out* (RU; n = 8 dentes) foi realizado em uma máquina universal de ensaios (Instron; Canton, MA, EUA) à velocidade de 0,5 mm/min e a carga máxima de fratura foi calculada em MPa (25). O padrão de fratura também foi avaliado por microscopia ótica e classificado como fratura adesiva entre dentina e cimento, fratura coesiva em dentina ou pino, ou fraturas mistas [25].

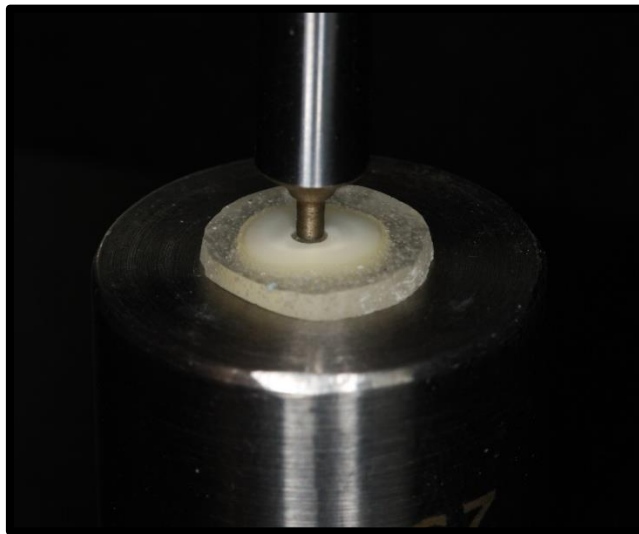


Figura 7. Teste de Resistência de União por push-out

1.5. Análise da nanoinfiltração por microscopia eletrônica de varredura

Para análise de nanoinfiltração (NI; n = 2 dentes), as fatias foram imersas em solução de nitrato de prata amoniacal a 50% por 48 horas e depois em solução reveladora por 8 horas de acordo com Tay et al. 2002 [26]. As fatias foram polidas sequencialmente com lixas de carbeto de silício, lavadas em banho ultrassônico (10 min), secas com jato de ar e fixadas em stubs de alumínio. Após isso, as fatias foram desidratadas em sílicas coloidal (24 horas) e pulverizadas a vácuo com ouro paládio (SCD 050, Balzers Union, Balzers Liechtenstein). Então, foram examinadas em um microscópio eletrônico de varredura (Vega, Tescan, Warrendale, PA, EUA). Para cada fatia, primeiramente foi identificado a região central (600 X). Então três

fotomicrografias foram obtidas da interface dentina/cimento (1000 X). A porcentagem relativa da NI na interface adesiva foi medida em quatro regiões da fatia (mesial, distal, vestibular e lingual) [27].

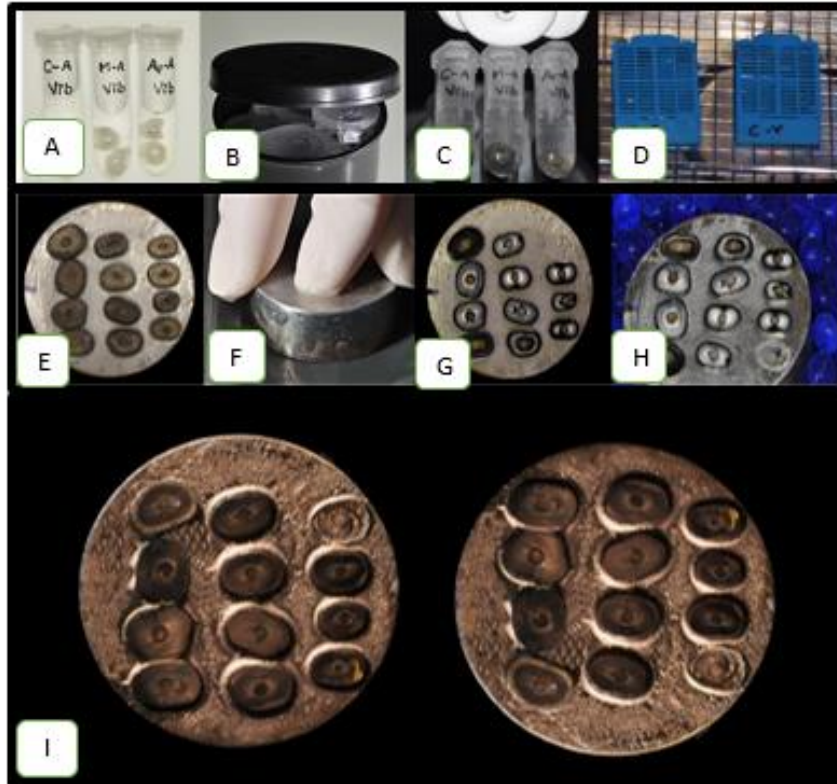


Figura 8. Passo a passo da análise da nanoinfiltração por microscopia eletrônica de varredura.

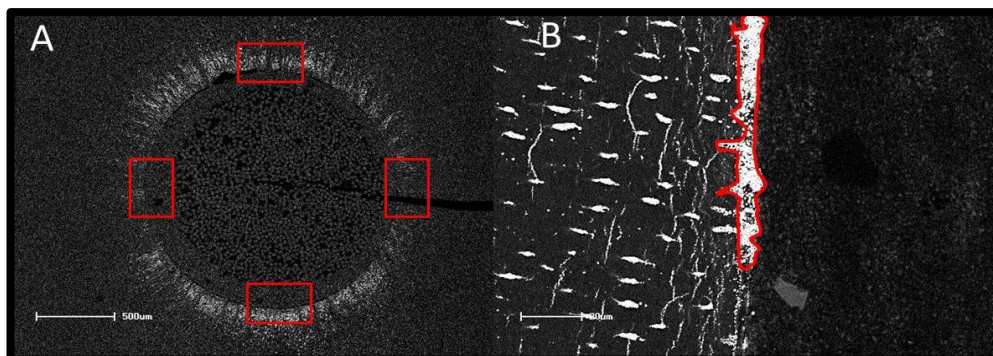


Figura 9. A – Fotomicrografia do pino ; B – Fotomicrografia da camada híbrida de um lado do pino para avaliação da infiltração de nitrato de prata.

1.6. Grau de conversão in situ por espectroscopia micro-Raman

O grau de conversão (GC; n = 2 dentes) foi analisado de acordo com Hass et al. 2012 [28]. Foi utilizado um espectrofotômetro micro-Raman (Horiba Scientific Xplora, Villeneuve d'Ascq, França), com um laser de diodo 785 nm, objetiva de 100 X, usando os seguintes parâmetros: grade de 600-linhas/mm, faixa espectral de 500 e 1800 cm^{-1} , 100 mW de potência, numa resolução espacial de 3 μm e espectral 5 cm^{-1} , tempo de acumulação de 30s com 5 co-adições. Para cada fatia, foram obtidos espectros na interface adesiva, em três locais aleatórios, na região mais profunda da dentina intertubular. Espectros de cimentos não polimerizados foram obtidos como referência. A porcentagem do grau de conversão foi calculada de acordo com Hass et al. 2012 [28].

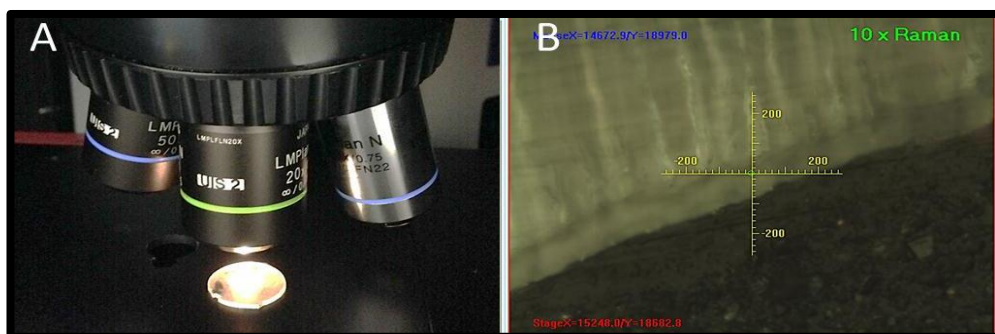


Figura 10. A – Análise da fatia por espectroscopia Micro-Raman. B –
Leitura feita apenas na camada híbrida.

1.7. Análise Estatística

A média de RU, NI e GC de todas as fatias do mesmo dente foram calculadas para fins estatísticos. Os dados de cada teste foram avaliados por ANOVA -2 fatores (cimento resinoso vs. terço radicular) e teste de Tukey ($\alpha = 5\%$).

2. Aprovação do CEP



CENTRO UNIVERSITÁRIO DO
MARANHÃO - UNICEUMA



PARECER CONSUBSTANCIADO DO CEP

DADOS DO PROJETO DE PESQUISA

Título da Pesquisa: Efeito do sistema de polimerização do adesivo, cimentos autoadesivos contendo diferentes monômeros funcionais e diferentes biovidros, na adesão à dentina radicular.

Pesquisador: Viviane Hass

Área Temática:

Versão: 1

CAAE: 80337717.9.0000.5084

Instituição Proponente: Centro Universitário do Maranhão - UniCEUMA

Patrocinador Principal: Financiamento Próprio

DADOS DO PARECER

Número do Parecer: 2.408.873

Apresentação do Projeto:

Esse projeto de pesquisa engloba 3 estudos conforme os objetivos. Após submissão e aprovação pela Comitê de Ética do UNICEUMA serão

utilizados 138 pré-molares humanos uniradiculares livres de cárie, extraídos por indicação odontológica, doados por pacientes. Esses dentes

tiveram sua coroa removida por um disco de corte diamantado sob refrigeração. Esses dentes então, receberam tratamento endodôntico,

desobturação permanecendo 4 mm apicais de obturação com guta percha, e então o conduto radicular preparado para protocolo de cimentação de

pino de fibra de vidro. Após isso, os dentes foram aleatorizados conforme os 3 estudos propostos nesse projeto. Estudo 1-o protocolo adesivo será

realizado utilizando os sistemas adesivos universais Single Bond Universal (3M ESPE), Ambar Universal (FGM), Ambar APS (FGM) conforme

recomendações do fabricante. Todos o adesivos serão aplicados nas estratégias convencional e autocondicionante. Assim, resultando em 8 grupos

experimentais (n=10). Depois, serão cimentados os pinos de fibra de vidro com cimentos dos respectivos fabricantes. Estudo 2-serão utilizados

cimentos autoadesivos para cimentação de pinos, totalizando 4 grupos experimentais (Controle

Endereço: DOS CASTANHEIROS

Bairro: JARDIM RENASCENÇA

UF: MA

Município: SAO LUIS

CEP: 65.075-120

Telefone: (98)3214-4212

E-mail: cep@ceuma.br

3. Normas da revista



DENTAL MATERIALS

Official Publication of the Academy of Dental Materials

AUTHOR INFORMATION PACK

GUIDE FOR AUTHORS

INTRODUCTION

Authors are requested to submit their original manuscript and figures via the online submission and editorial system for *Dental Materials*. Using this online system, authors may submit manuscripts and track their progress through the system to publication. Reviewers can download manuscripts and submit their opinions to the editor. Editors can manage the whole submission/review/revise/publish process. Please register at: <https://www.evise.com/profile/api/navigate/DEMA>. *Dental Materials* now only accepts online submissions. The Artwork Quality Control Tool is now available to users of the online submission system. To help authors submit high-quality artwork early in the process, this tool checks the submitted artwork and other file types against the artwork requirements outlined in the Artwork Instructions to Authors on <http://www.elsevier.com/artworkinstructions>. The Artwork Quality Control Tool automatically checks all artwork files when they are first uploaded. Each figure/file is checked only once, so further along in the process only new uploaded files will be checked.

Manuscripts

The journal is principally for publication of **Original Research Reports**, which should preferably investigate a defined hypothesis. Maximum length 6 journal pages (approximately 20 double-spaced typescript pages) including illustrations and tables.

Systematic Reviews will however be considered. Intending authors should communicate with the Editor beforehand, by email, outlining the proposed scope of the review. Maximum length 10 journal pages (approximately 33 double-spaced typescript pages) including figures and tables. Three copies of the manuscript should be submitted: each accompanied by a set of illustrations. The requirements for submission are in accordance with the "Uniform Requirements for Manuscripts Submitted to Biomedical Journals", *Annals of Internal Medicine*, 1997,126, 36-47. All manuscripts must be written in American English. Authors are urged to write as concisely as possible. The Editor and Publisher reserve the right to make minimal literary corrections for the sake of clarity. Authors for whom English is not the first language should have their manuscripts read by colleagues fluent in English. If extensive English corrections are needed, authors may be charged for the cost of editing. For additional reference, consult issues of *Dental Materials* published after January 1999 or the Council of Biology Editors Style Manual (1995 ed.). All manuscripts should be accompanied by a **letter of transmittal**, signed by each author, and stating that the manuscript is not concurrently under consideration for publication in another journal, that

all of the named authors were involved in the work leading to the publication of the paper, and that all the named authors have read the paper before it is submitted for publication.

Always keep a backup copy of the electronic file for reference and safety.

Manuscripts not conforming to the journal style will be returned. In addition, manuscripts which are not written in fluent English will be rejected automatically without refereeing. For further guidance on electronic submission, please visit the [Elsevier Support Center](#).

Page charges

This journal has no page charges.

Submission checklist

You can use this list to carry out a final check of your submission before you send it to the journal for review. Please check the relevant section in this Guide for Authors for more details. **Ensure that the following items are present:**

One author has been designated as the corresponding author with contact details:

- E-mail address
- Full postal address

All necessary files have been uploaded:

Manuscript:

- Include keywords
- All figures (include relevant captions)
- All tables (including titles, description, footnotes)
- Ensure all figure and table citations in the text match the files provided
- Indicate clearly if color should be used for any figures in print

Graphical Abstracts / Highlights files (where applicable)

Supplemental files (where applicable)

Further considerations

- Manuscript has been 'spell checked' and 'grammar checked'
- All references mentioned in the Reference List are cited in the text, and vice versa
- Permission has been obtained for use of copyrighted material from other sources (including the Internet)
- A competing interests statement is provided, even if the authors have no competing interests to declare
- Journal policies detailed in this guide have been reviewed
- Referee suggestions and contact details provided, based on journal requirements

For further information, visit our [Support Center](#).

BEFORE YOU BEGIN

Ethics in publishing

Please see our information pages on [Ethics in publishing](#) and [Ethical guidelines for journal publication](#).

Human and animal rights

If the work involves the use of human subjects, the author should ensure that the work described has been carried out in accordance with [The Code of Ethics of the World Medical Association](#) (Declaration of Helsinki) for experiments involving humans; [Uniform Requirements for manuscripts submitted to Biomedical journals](#). Authors should include a statement in the manuscript that informed consent was obtained for experimentation with

human subjects. The privacy rights of human subjects must always be observed. All animal experiments should comply with the [ARRIVE guidelines](#) and should be carried out in accordance with the U.K. Animals (Scientific Procedures) Act, 1986 and associated guidelines, [EU Directive 2010/63/EU for animal experiments](#), or the National Institutes of Health guide for the care and use of Laboratory animals (NIH Publications No. 8023, revised 1978) and the authors should clearly indicate in the manuscript that such guidelines have been followed.

Declaration of interest

All authors must disclose any financial and personal relationships with other people or organizations that could inappropriately influence (bias) their work. Examples of potential conflicts of interest include employment, consultancies, stock ownership, honoraria, paid expert testimony, patent applications/ registrations, and grants or other funding. Authors must disclose any interests in two places: 1. A summary declaration of interest statement in the title page file (if double-blind) or the manuscript file (if single-blind). If there are no interests to declare then please state this: 'Declarations of interest: none'. This summary statement will be ultimately published if the article is accepted. 2. Detailed disclosures as part of a separate Declaration of Interest form, which forms part of the journal's official records. It is important for potential interests to be declared in both places and that the information matches. [More information.](#)

Submission declaration and verification

Submission of an article implies that the work described has not been published previously (except in the form of an abstract, a published lecture or academic thesis, see '[Multiple, redundant or concurrent publication](#)' for more information), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright holder. To verify originality, your article may be checked by the originality detection service [Crossref Similarity Check](#).

Article structure

Subdivision - numbered sections

Divide your article into clearly defined and numbered sections. Subsections should be numbered 1.1 (then 1.1.1, 1.1.2,...), 1.2, etc. (the abstract is not included in section numbering). Use this numbering also for internal cross-referencing: do not just refer to 'the text'. Any subsection may be given a brief heading. Each heading should appear on its own separate line.

Introduction

This must be presented in a structured format, covering the following subjects, although actual subheadings should not be included:

- succinct statements of the issue in question;
- the essence of existing knowledge and understanding pertinent to the issue (reference);
- the aims and objectives of the research being reported relating the research to dentistry, where not obvious.

Materials and methods

- describe the procedures and analytical techniques.
- only cite references to published methods.
- include at least general composition details and batch numbers for all materials.
- identify names and sources of all commercial products e.g.

"The composite (Silar, 3M Co., St. Paul, MN, USA)..."

"... an Au-Pd alloy (Estheticor Opal, Cendres et Metaux, Switzerland)."

- specify statistical significance test methods.

Results

- refer to appropriate tables and figures.
- refrain from subjective comments.
- make no reference to previous literature.
- report statistical findings.

Discussion

- explain and interpret data.
- state implications of the results, relate to composition.
- indicate limitations of findings.
- relate to other relevant research.

Conclusion (if included)

- must NOT repeat Results or Discussion
- must concisely state inference, significance, or consequences

Appendices

If there is more than one appendix, they should be identified as A, B, etc.

Formulae and equations in appendices should be given separate numbering:

Eq. (A.1), Eq. (A.2), etc.; in a subsequent appendix, Eq. (B.1) and so on.

Similarly for tables and figures: Table A.1; Fig. A.1, etc.

Essential title page information

- **Title.** Concise and informative. Titles are often used in information-retrieval systems. Avoid abbreviations and formulae where possible.

- **Author names and affiliations.** Please clearly indicate the given name(s) and family name(s) of each author and check that all names are accurately spelled. You can add your name between parentheses in your own script behind the English transliteration. Present the authors' affiliation addresses (where the actual work was done) below the names. Indicate all affiliations with a lowercase superscript letter immediately after the author's name and in front of the appropriate address. Provide the full postal address of each affiliation, including the country name and, if available, the e-mail address of each author.

- **Corresponding author.** Clearly indicate who will handle correspondence at all stages of refereeing and publication, also post-publication. This responsibility includes answering any future queries about Methodology and Materials. **Ensure that the e-mail address is given and that contact details are kept up to date by the corresponding author.**

- **Present/permanent address.** If an author has moved since the work described in the article was done, or was visiting at the time, a 'Present address' (or 'Permanent address') may be indicated as a footnote to that author's name. The address at which the author actually did the work must be retained as the main, affiliation address. Superscript Arabic numerals are used for such footnotes.

Abstract (structured format)

- 250 words or less.
- subheadings should appear in the text of the abstract as follows: Objectives, Methods, Results, Significance. (For Systematic Reviews: Objectives, Data, Sources, Study selection, Conclusions). The Results section may incorporate small tabulations of data, normally 3 rows maximum.

Graphical abstract

Although a graphical abstract is optional, its use is encouraged as it draws more attention to the online article. The graphical abstract should summarize

the contents of the article in a concise, pictorial form designed to capture the attention of a wide readership. Graphical abstracts should be submitted as a separate file in the online submission system. Image size: Please provide an image with a minimum of 531 × 1328 pixels (h × w) or proportionally more. The image should be readable at a size of 5 × 13 cm using a regular screen resolution of 96 dpi. Preferred file types: TIFF, EPS, PDF or MS Office files. You can view [Example Graphical Abstracts](#) on our information site.

Authors can make use of Elsevier's [Illustration Services](#) to ensure the best presentation of their images and in accordance with all technical requirements.

Highlights

Highlights are mandatory for this journal. They consist of a short collection of bullet points that convey the core findings of the article and should be submitted in a separate editable file in the online submission system. Please use 'Highlights' in the file name and include 3 to 5 bullet points (maximum 85 characters, including spaces, per bullet point). You can view [example Highlights](#) on our information site.

Highlights are mandatory for this journal. They consist of a short collection of bullet points that convey the core findings of the article and should be submitted in a separate file in the online submission system. Please use 'Highlights' in the file name and include 3 to 5 bullet points (maximum 85 characters, including spaces, per bullet point). See <http://www.elsevier.com/highlights> for examples.

Keywords

Up to 10 keywords should be supplied e.g. dental material, composite resin, adhesion.

Abbreviations

Define abbreviations that are not standard in this field in a footnote to be placed on the first page of the article. Such abbreviations that are unavoidable in the abstract must be defined at their first mention there, as well as in the footnote. Ensure consistency of abbreviations throughout the article.

Acknowledgements

Collate acknowledgements in a separate section at the end of the article before the references and do not, therefore, include them on the title page, as a footnote to the title or otherwise. List here those individuals who provided help during the research (e.g., providing language help, writing assistance or proof reading the article, etc.).

Formatting of funding sources

List funding sources in this standard way to facilitate compliance to funder's requirements:

Funding: This work was supported by the National Institutes of Health [grant numbers xxxx, yyyy]; the Bill & Melinda Gates Foundation, Seattle, WA [grant number zzzz]; and the United States Institutes of Peace [grant number aaaa]. It is not necessary to include detailed descriptions on the program or type of grants and awards. When funding is from a block grant or other resources available to a university, college, or other research institution, submit the name of the institute or organization that provided the funding.

If no funding has been provided for the research, please include the following sentence: This research did not receive any specific grant from funding agencies in the public, commercial, or not-for-profit sectors.

Units

Follow internationally accepted rules and conventions: use the international system of units (SI). If other units are mentioned, please give their equivalent in SI.

Math formulae

Please submit math equations as editable text and not as images. Present simple formulae in line with normal text where possible and use the solidus (/) instead of a horizontal line for small fractional terms, e.g., X/Y. In principle, variables are to be presented in italics. Powers of e are often more conveniently denoted by exp. Number consecutively any equations that have to be displayed separately from the text (if referred to explicitly in the text).

Embedded math equations

If you are submitting an article prepared with Microsoft Word containing embedded math equations then please read this ([related support information](#)).

Footnotes

Footnotes should be used sparingly. Number them consecutively throughout the article. Many word processors can build footnotes into the text, and this feature may be used. Otherwise, please indicate the position of footnotes in the text and list the footnotes themselves separately at the end of the article. Do not include footnotes in the Reference list.

Tables

Please submit tables as editable text and not as images. Tables can be placed either next to the relevant text in the article, or on separate page(s) at the end. Number tables consecutively in accordance with their appearance in the text and place any table notes below the table body. Be sparing in the use of tables and ensure that the data presented in them do not duplicate results described elsewhere in the article. Please avoid using vertical rules and shading in table cells.

References

Must now be given **according to the following numeric system**:

Cite references in text in numerical order. Use square brackets: in-line, not superscript e.g. [23]. All references must be listed at the end of the paper, double-spaced, without indents. For example:

1. Moulin P, Picard B and Degrange M. Water resistance of resin-bonded joints with time related to alloy surface treatments. J Dent, 1999; 27:79-87.
2. Taylor DF, Bayne SC, Sturdevant JR and Wilder AD. Comparison of direct and indirect methods for analyzing wear of posterior composite restorations. Dent Mater, 1989; 5:157-160.

Avoid referencing abstracts if possible. If unavoidable, reference as follows:

3. Demarest VA and Greener EH . Storage moduli and interaction parameters of experimental dental composites. J Dent Res, 1996; 67:221, Abstr. No. 868.

Citation in text

Please ensure that every reference cited in the text is also present in the reference list (and vice versa). Any references cited in the abstract must be given in full. Unpublished results and personal communications are not recommended in the reference list, but may be mentioned in the text. If these references are included in the reference list they should follow the standard reference style of the journal and should include a substitution of the publication date with either 'Unpublished results' or 'Personal communication'. Citation of a reference as 'in press' implies that the item has been accepted for publication.

Reference links

Increased discoverability of research and high quality peer review are ensured by online links to the sources cited. In order to allow us to create links to abstracting and indexing services, such as Scopus, CrossRef and PubMed, please ensure that data provided in the references are correct. Please note that incorrect surnames, journal/book titles, publication year and pagination may prevent link creation. When copying references, please be careful as they may already contain errors. Use of the DOI is encouraged. A DOI can be used to cite and link to electronic articles where an article is in press and full citation details are not yet known, but the article is available online. A DOI is guaranteed never to change, so you can use it as a permanent link to any electronic article. An example of a citation using DOI for an article not yet in an issue is: VanDecar J.C., Russo R.M., James D.E., Ambeh W.B., Franke M. (2003). Aseismic continuation of the Lesser Antilles slab beneath northeastern Venezuela. *Journal of Geophysical Research*, <https://doi.org/10.1029/2001JB000884>. Please note the format of such citations should be in the same style as all other references in the paper.

Web references

As a minimum, the full URL should be given and the date when the reference was last accessed. Any further information, if known (DOI, author names, dates, reference to a source publication, etc.), should also be given. Web references can be listed separately (e.g., after the reference list) under a different heading if desired, or can be included in the reference list.

Data references

This journal encourages you to cite underlying or relevant datasets in your manuscript by citing them in your text and including a data reference in your Reference List. Data references should include the following elements: author name(s), dataset title, data repository, version (where available), year, and global persistent identifier. Add [dataset] immediately before the reference so we can properly identify it as a data reference. The [dataset] identifier will not appear in your published article.

References in a special issue

Please ensure that the words 'this issue' are added to any references in the list (and any citations in the text) to other articles in the same Special Issue.

Reference management software

Most Elsevier journals have their reference template available in many of the most popular reference management software products. These include all products that support [Citation Style Language styles](#), such as [Mendeley](#) and [Zotero](#), as well as [EndNote](#). Using the word processor plug-ins from these products, authors only need to select the appropriate journal template when preparing their article, after which citations and bibliographies will be automatically formatted in the journal's style.

If no template is yet available for this journal, please follow the format of the sample references and citations as shown in this Guide.

Users of Mendeley Desktop can easily install the reference style for this journal by clicking the following link: <http://open.mendeley.com/use-citation-style/dental-materials>

When preparing your manuscript, you will then be able to select this style using the Mendeley plugins for Microsoft Word or LibreOffice.

Reference style

Text: Indicate references by number(s) in square brackets in line with the text. The actual authors

can be referred to, but the reference number(s) must always be given.

List: Number the references (numbers in square brackets) in the list in the order in which they appear

in the text.

Examples:

Reference to a journal publication:

[1] Van der Geer J, Hanraads JAJ, Lupton RA. The art of writing a scientific article. *J Sci Commun* 2010;163:51–9.

Reference to a book:

[2] Strunk Jr W, White EB. *The elements of style*. 4th ed. New York: Longman; 2000.

Reference to a chapter in an edited book:

[3] Mettam GR, Adams LB. How to prepare an electronic version of your article. In: Jones BS, Smith RZ, editors. *Introduction to the electronic age*, New York: E-Publishing Inc; 2009, p. 281–304.

Reference to a website:

[4] Cancer Research UK. Cancer statistics reports for the UK, <http://www.cancerresearchuk.org/aboutcancer/statistics/cancerstatsreport/>; 2003 [accessed 13 March 2003].

Reference to a dataset:

[dataset] [5] Oguro M, Imahiro S, Saito S, Nakashizuka T. Mortality data for Japanese oak wilt disease and surrounding forest compositions, Mendeley Data, v1; 2015. <https://doi.org/10.17632/xwj98nb39r.1>.

Note shortened form for last page number. e.g., 51–9, and that for more than 6 authors the first 6 should be listed followed by 'et al.' For further details you are referred to 'Uniform Requirements for Manuscripts submitted to Biomedical Journals' (*J Am Med Assoc* 1997;277:927–34) (see also [Samples of Formatted References](#)).

Journal abbreviations source

Journal names should be abbreviated according to the [List of Title Word Abbreviations](#).