



FACULDADE DE
MEDICINA DENTÁRIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

**Monografia de Investigação/ Relatório de
Atividade Clínica**

do Mestrado Integrado em Medicina Dentária

Adesão química: a incorporação do monómero 10-MDP nos adesivos dentários

Revisão bibliográfica

Mário Manuel Cardoso Ferreira do Amaral Figueiredo

Porto, 10 de Julho de 2015

Adesão química: a incorporação do monómero 10-MDP nos adesivos dentários

Revisão Bibliográfica

Mário Manuel Cardoso Ferreira do Amaral Figueiredo *

Prof. Doutor João Cardoso Ferreira **

*Estudante 5º ano Mestrado Integrado em Medicina Dentária do Porto

**Orientador: Assistente Convidado na Faculdade de Medicina Dentária da Universidade do Porto

Mario_figueiredo_5@hotmail.com

Porto, 10 de Julho de 2015

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais por todo amor, conforto e apoio que todos os dias me oferecem.

Agradeço ao Professor João Cardoso Ferreira por ter aceite ser orientador da minha tese e por todo o apoio prestado durante a sua realização.

Agradeço a todos os meus amigos pelo bem-estar que sempre me proporcionaram.

Resumo

Introdução: A adesão entre a resina adesiva e o substrato dentário (esmalte e dentina) é de extrema importância para a durabilidade e o sucesso da restauração, e atendendo ao facto de que interface de adesão continua a ser uma área bastante vulnerável, é imperativo que haja uma evolução neste tipo de materiais.

Objetivos: Através da realização deste trabalho pretende-se rever toda a literatura existente sobre os sistemas adesivos contendo o monómero 10-MDP, assim como as vantagens e desvantagens da sua incorporação na composição destes materiais, bem como as suas perspectivas futuras.

Materiais e Métodos: Para a realização deste trabalho foi efetuada uma pesquisa bibliográfica nas bases de dados digitais *Pubmed*, *Science Direct* e *Scopus* dos últimos 10 anos, em língua portuguesa e inglesa. A bibliografia dos artigos encontrados foi também revista, de forma a encontrar informação adicional de relevância.

Desenvolvimento: Apesar da grande evolução que as resinas compostas têm vindo a ser alvo nos últimos anos, o aparecimento de cáries secundárias é a principal causa da perda de restaurações. Sabe-se que a interface de adesão é o componente mais frágil e susceptível, e que o seu comprometimento pode ser devido a diversos factores, como a microinfiltração marginal e nanoinfiltração na camada híbrida, fruto da contração de polimerização, e que pode levar à perda de adesão. Pode-se assim concluir que uma boa adesão entre o substrato dentário e o sistema adesivo é de extrema importância para a longevidade e sucesso da restauração. A incorporação do monómero 10-MDP nos adesivos dentários representa um passo evolutivo no que toca à adesão. O 10-MDP, que pode ser adicionado ao *primer* e à resina adesiva, tem a capacidade formar fortes ligações com hidroxapatite presente no esmalte e dentina, permitindo assim associar a adesão química à adesão micromecânica, melhorando não só as forças de resistência adesiva, como a qualidade e longevidade da adesão.

Conclusões: A procura de uma adesão de qualidade e duradoura entre o sistema adesivo e o substrato dentário traz consigo novas estratégias e abordagens do processo de adesão. Pela eficácia demonstrada, este monómero é nos dias que correm o monómero funcional mais

promissor no que diz respeito à adesão química ao esmalte e dentina, não só pela eficácia da sua ligação química mas também pela sua estabilidade em meio aquoso.

Palavras-chave: “adhesive”, “bonding”, “dental adhesive”, “adhesive system”, “monomer”, “10-MDP” e “functional monomer”.

Abstract

Introduction: The adhesion between the bonding resin and the dental substrate (enamel and dentin) is crucial for the durability and success of the restoration, and due to the fact that adhesion interface remains a very vulnerable area, it has been imperative to develop this kind of materials.

Objectives: The main goal of this review is to review all the literature on dental adhesives containing the 10-MDP functional monomer, its advantages and disadvantages and also the future of these materials.

Materials and Methods: To the execution of this review a search was made in the digital databases Pubmed, Science Direct e Scopus of the last 10 years, in Portuguese and English languages. The articles found were later reviewed to find additional information in their references.

Development: Despite the great advances that composites have been suffering in recent years, the occurrence of secondary caries is the major cause of loss of restorations. It is known that the adhesion interface is the most fragile and susceptible component, and that its failure may be due to several factors such as microleakage and nanoleakage in the hybrid layer, due polymerization shrinkage, that can jeopardize the adhesion. So it can be concluded that a high quality adhesion between the dental substrate and adhesive system is extremely important to the longevity and success of the restoration. The incorporation of the 10-MDP monomer in dental adhesives is an evolutionary step regarding the adhesion process. The 10-MDP, which can be added to the primer and the adhesive resin, has the ability to form strong bonds with hydroxyapatite present in enamel and dentin, allowing to associate the chemical adhesion to the micromechanical adhesion, improving not only the adhesive bond strengths, but also the quality and longevity of the adhesion.

Conclusions: The search for a quality and durable adhesion between the adhesive system and the dental substrate brings new strategies and approaches of the adhesion process. For its effectiveness, this monomer is nowadays the most promising functional monomer on the chemical adhesion to enamel and dentin, not only due to its chemical bonding efficiency but also due to its stability in an aqueous environment.

Key-words: “adhesive”, “bonding”, “dental adhesive”, “adhesive system”, “monomer”, “10-MDP” e “functional monomer”.

Índice

Introdução	1
Materiais e Métodos	4
1- Sistemas adesivos atuais.....	5
1.1-Classificação	5
1.2-Limitações	5
1.3-Composição	7
1.3.1- <i>Primer</i>	7
1.3.2- Resina Adesiva.....	8
1.3.3- Solventes	8
1.3.4- Outros constituintes	9
2-Adesivos universais.....	9
3-Monómero 10-MDP	10
Conclusão	14
Bibliografia.....	15
Anexos.....	18

Introdução

Nos dias que correm, a dentisteria operatória está totalmente dominada pelas resinas compostas. A evolução deste material restaurador tem sido tão grande nos últimos anos que, atualmente, são variadas as suas aplicações, como por exemplo: restaurações definitivas, forro cavitário, selante de fossas e fissuras, restaurações provisórias, cimentação ortodôntica, inlays, onlays e cimentação na área da endodontia⁽¹⁾. Apesar da enorme evolução que este material restaurador tem vindo a sofrer nos últimos anos, a principal causa de perda de restaurações a resina composta ainda é o aparecimento de cáries secundárias^(2, 3). Estas lesões surgem devido á microinfiltração marginal e nanoinfiltração na camada híbrida, à contração de polimerização, à perda de adesão e à acumulação de biofilme bacteriano^(2, 3).

Sabendo que o termo adesão se refere à união entre um substrato (tecido dentário) e um aderente (por exemplo compósito) originada por um adesivo, importa aqui explicar de um modo sucinto, alguns conceitos relativos ao processo adesivo.

Tecidos dentários: esmalte e dentina

O esmalte é a camada mais externa do dente e possui uma espessura máxima de 2mm, espessura essa que vai variando ao longo da coroa do dente. Este tecido dentário é formado por 96% de matéria mineral, maioritariamente cristais de hidroxiapatite, e por 4% de matéria orgânica (água e proteínas) que se situa entre os cristais^(3, 4).

A dentina é um tecido dentário com uma dureza inferior á do esmalte mas ligeiramente superior á do osso. Esta é um tecido duro, elástico e não vascularizado, formado por 70% matéria inorgânica (hidroxiapatite), 18% matéria orgânica (fibras de colagénio tipo I) e 12% água. Possui uma estrutura tubular, que consiste em múltiplos túbulos preenchidos com fluído dentinário, que se estendem da polpa á junção amelodentinária⁽⁵⁾.

Adesão aos tecidos dentários

A adesão é a capacidade que os átomos ou moléculas de duas superfícies possuem de se unir, mantendo-se em íntimo contacto devido ás forças intermoleculares criadas. O mecanismo de união dos sistemas adesivos aos substratos dentários (esmalte e dentina) ocorre através de um processo que envolve a substituição dos minerais removidos dos tecidos dentários duros por monómeros resinosos que, após se infiltrarem nas microporosidades criadas, são aí

polimerizados, promovendo uma adesão micromecânica⁽⁶⁾. Na realidade, o termo adesão deveria ser utilizado apenas para descrever estes fenómenos de atração e ligação atómica e não apenas retenção micromecânica. Assim sendo, uma eficaz adesão consiste numa boa infiltração dos monómeros de resina na estrutura dentária, obtendo-se assim uma compacta e homogénea camada híbrida, através do encapsulamento das fibras de colagénio e espaços interfibrilares^(1, 5, 7). Como veremos mais adiante, este conceito evoluiu ao longo dos últimos anos e os sistemas adesivos atuais possuem também a capacidade de se aderirem quimicamente á estrutura dentária graças ao desenvolvimento de novos monómeros quimicamente ativos.

A adesão entre a resina adesiva e o substrato dentário (esmalte e dentina) é de extrema importância para a durabilidade e o sucesso da restauração, e atendendo ao facto de que interface de adesão continua a ser uma área bastante vulnerável, é imperativo que haja uma evolução neste tipo de materiais⁽⁸⁻¹⁰⁾. Enquanto a adesão ao esmalte está bem estudada e é considerada estável, por se tratar de um substrato uniforme, composto fundamentalmente por cristais inorgânicos, bem organizados em prismas, tal não acontece para a dentina, visto tratar-se de um substrato heterogéneo, húmido e com componente orgânico^(8, 9). Existe uma grande variedade de fatores que condicionam a adesão, tais como enzimas proteolíticas- metaloproteinases (MMP's), a contaminação, a permeabilidade dentinária, a incompleta infiltração dos monómeros, a microinfiltração marginal, a nanoinfiltração, a termociclagem e a remoção incompleta do solvente^(8, 10, 11).

Classificação dos sistemas adesivos

De acordo com a classificação segundo o modo de atuação sobre a *smear layer*, consideram-se dois sistemas adesivos: os chamados *etch-and-rinse* e os chamados *self-etch*. Uma das diferenças entre estes dois tipos de adesivos dentários é que o primeiro promove a remoção da *smear layer* (camada amorfa de restos de esmalte, dentina e processos odontoblásticos que se forma após o uso de um instrumento na remoção de tecido dentário) e o segundo promove a sua incorporação no processo adesivo^(5, 7, 12). O que estes sistemas adesivos têm em comum é que ambos têm como objetivo a formação de uma camada híbrida (camada formada por dentina infiltrada por monómeros resinosos) qualitativamente boa, compacta e homogénea (camada formada por dentina infiltrada por monómeros resinosos). A adesão conseguida através destes sistemas adesivos é uma adesão fundamentalmente mecânica, isto é, baseia-se numa adesão micromecânica á dentina conseguida pela infiltração e subsequente polimerização de monómeros

de resina nos nanoespaços interfibrilares da rede de colagénio exposta (onde se forma a camada híbrida)^(5, 7, 12) e nos túbulos dentinários (onde forma os prolongamentos de resina ou *tags*)^(13, 14).

Com o objetivo de associar a adesão química á adesão micromecânica, melhorando não só as forças de resistência adesiva, como a qualidade e longevidade da adesão foi desenvolvido e sintetizado um monómero que foi incorporado no primer e na resina adesiva: o 10-metacrilóiloxidecil dihidrogenofosfato (10-MDP)^(15, 16). Este monómero tem a capacidade de formar uma ligação com a hidroxiapatite do esmalte e dentina, aumentando a longevidade da interface de ligação. Inicialmente sintetizado pela *Kurakay* (Osaka, Japão), é atualmente considerado como o monómero funcional mais promissor na adesão química ao esmalte e dentina⁽¹⁵⁻¹⁷⁾.

Objetivos

Através da realização deste trabalho pretende-se rever toda a literatura existente sobre os sistemas adesivos contendo o monómero 10-MDP, assim como as vantagens e desvantagens da sua incorporação nestes materiais, bem como as suas perspetivas futuras.

Materiais e Métodos

A pesquisa bibliográfica para este trabalho de revisão foi realizada recorrendo às bases de dados digitais *Pubmed*, *Science Direct* e *Scopus*.

Foram aceites todos os artigos em língua portuguesa ou inglesa, desde artigos de revisão a casos clínicos, dentro dos últimos 10 anos. O único critério de exclusão foi a falta de acesso ao texto integral do artigo disponível *on-line*.

Com o auxílio SCImago Journal and Country Ranking selecionaram-se as revistas mais prestigiadas a nível científico.

As palavras-chave, usadas isoladamente ou em diferentes combinações foram: “adhesive”, “bonding”, “dental adhesive”, “adhesive system”, “monomer”, “10-MDP” e “functional monomer”.

Os Mesh-Terms foram: “dental adhesive”.

Discussão

1- Sistemas adesivos atuais

1.1-Classificação

A classificação dos sistemas adesivos é feita segundo dois critérios distintos. O primeiro critério é a maneira como os sistemas adesivos interagem com a *smear layer*. A *smear layer* é uma camada de restos de esmalte, dentina e processos odontoblásticos que se deposita na superfície dentária após o uso de um instrumento, manual ou mecanizado, na remoção de tecido dentário⁽⁷⁾. Se incorporam esta camada no processo de adesão são considerados *self-etch* ou autocondicionates, se por outro lado esta camada é removida por condicionamento ácido seguido de enxaguamento com água, os sistemas adesivos são considerados *etch-and-rinse*. O segundo critério é o número de passos clínicos necessários à sua utilização. Os sistemas *self-etch* podem ser de 1 ou 2 passos, enquanto os *etch-and-rinse* podem ser de 2 ou 3^(5, 12). Nos sistemas de 3 passos, o processo de aplicação divide-se em: 1-aplicação de ácido fosfórico; 2-aplicação de *primer*; 3- aplicação da resina adesiva. Outra forma de classificar os adesivos dentários (esta de carácter mais comercial do que científico) é por gerações. As gerações vão da 1ª à 7ª, e estas são constantemente atualizadas sempre que surge um novo adesivo no mercado.^(5, 7, 10, 12)

Os sistemas adesivos *self-etch* podem ainda ser divididos de acordo com o seu pH em fortes (pH igual a 1), intermédios (pH aproximadamente igual a 1,5) e suaves (pH maior ou igual a 2,5)^(7, 12). Os “fortes” promovem uma dissolução de praticamente toda a *smear layer*, mas não removem os fosfatos de cálcio dissolvidos. Estes últimos possuem baixa resistência á hidrólise e são quimicamente instáveis na sua interacção com o colagénio exposto, o que provoca um enfraquecimento da interface de ligação e afecta a sua longevidade^(7, 12, 18).

1.2-Limitações

O esmalte é formado por 96% de matéria mineral, maioritariamente cristais de hidroxiapatite, e por 4% de matéria orgânica que se situa entre os cristais. A adesão a este substrato é conseguida através de condicionamento com ácido fosfórico a 30-37% durante 30 segundos. A ação do ácido vai promover a desmineralização seletiva dos cristais de esmalte, criando microporidades que serão posteriormente infiltradas pelo adesivo. Sendo o esmalte um substrato homogéneo e

maioritariamente mineral, a adesão a esta estrutura está bem estudada, sendo bastante estável e duradoura^(2, 9, 19).

A dentina é um tecido duro, elástico e avascular, formado por 70% matéria mineral, 18% matéria orgânica (fibras de colagénio) e 12% água. A estrutura da dentina é formada por múltiplos túbulos preenchidos com fluído dentinário, que se estendem da polpa até à junção amelodentinária. Esta sua composição ultra-estrutural húmida e heterogénea, associada a alterações fisiológicas e patológicas a que este substrato está sujeito, tornam o mecanismo de adesão á dentina bastante complexo e difícil de controlar^(2, 9, 13, 18, 19).

Apesar da grande evolução a que os sistemas adesivos têm sido sujeitos, fruto de inúmeros estudos, a adesão à dentina continua a ser um desafio, visto que muitas restaurações perdem a sua capacidade de selamento, levando à microinfiltração marginal e à recorrência e/ou recidiva de lesões de cárie^(18, 19).

A ação dos sistemas adesivos atuais apresenta duas grandes limitações, limitações essas que ainda estão longe de serem totalmente controladas. A primeira limitação é a não evaporação do excesso de água que persiste após o enxaguamento realizado o condicionamento ácido ou pela deficiente evaporação do solvente quando este é a água. O ácido fosfórico a 37% promove a dissolução da componente mineral da dentina (hidroxiapatite), provocando a sua desmineralização, e deixando as fibras de colagénio não envolvidas por hidroxiapatite encharcadas em água, o que leva ao inchaço das fibras de colagénio que fecham os nanoespaços criados pela dissolução mineral e dessa forma os monómeros resinosos não podem penetrar nos mesmos. A não evaporação desta água, associada a uma infiltração deficiente dos monómeros da resina adesiva, vão condicionar a formação de uma boa camada híbrida entre a resina e as fibras de colagénio expostas^(9, 20). A outra limitação, também relacionada com o condicionamento ácido, é a ativação das metaloproteínases (MMP's) presentes na matriz da dentina. Estas proteínas são secretadas na forma inativa porém, o ácido fosfórico promove a sua ativação, tornando-as capazes de hidrolisar as fibras de colagénio da dentina desmineralizada, influenciando negativamente o sucesso das restaurações⁽²¹⁾.

A causa principal da perda de restaurações é um deficiente selamento, que provoca microinfiltração marginal, alteração da coloração das margens e aparecimento de recidiva de cárie, que culmina com a perda da restauração⁽¹⁷⁾.

Embora os adesivos *self-etch* sejam mais fáceis e rápidos de usar e exijam uma menor minúcia por parte do Médico Dentista, também apresentam as suas desvantagens⁽¹²⁾. Nestes sistemas adesivos, principalmente nos de 1 passo único (*all-in-one*) a solução adesiva tornou-se mais hidrofílica visto apresentar água na sua composição. Este facto resulta na formação de uma camada híbrida mais permeável, com bolhas de água aprisionadas no seu interior, prejudicando as propriedades mecânicas e provocando a sua hidrolisação ao longo do tempo^(12, 22-24). A presença da *smear layer* pode também funcionar como uma barreira física á penetração dos monómeros resinosos, tornando-se um obstáculo à adesão⁽¹⁰⁾.

1.3-Composição

A composição dos sistemas adesivos é bastante complexa. Esta composição é independente de se tratar de um adesivo *self-etch* ou *etch-and-rinse* e independente do número de passos, visto cada componente possuir funções distintas dentro do processo de adesão^(17, 25).

1.3.1- Primer

Os *primers* são o constituinte do sistema adesivo que inicia a formação da camada híbrida. Estes monómeros infiltram-se por entre as fibras de colagénio, ocupando os espaços formados pela desmineralização da dentina após o condicionamento ácido, substituindo a água aí presente. Estas moléculas possuem uma porção hidrofílica capaz de se ligar ao colagénio da dentina, e uma porção hidrofóbica que se liga á resina adesiva. São formados maioritariamente por moléculas de metacrilato⁽¹⁷⁾. De maneira a tornar a infiltração do primer na dentina desmineralizada um processo mais fácil e eficiente, estes monómeros são muitas vezes diluídos em acetona ou etanol. Estes solventes permitem a remoção da água presente nas fibras de colagénio e na superfície da dentina, maximizando a infiltração do *primer*. Nos casos em que ocorreu uma desidratação exagerada da dentina, as fibras de colagénio colapsam e são usados *primers* com água como solvente, de maneira a “regenerar” as fibras de colagénio colapsadas^(17, 25, 26).

O *primer* mais usado nos adesivos dentários é o 2-hidroxietil metacrilato (HEMA). Este monómero de baixo peso molecular possui uma excelente capacidade de difusão e penetração na estrutura dentinária. Graças à sua capacidade hidrofílica e à sua molhabilidade, este monómero é um excelente promotor da adesão e ajuda na difusão de outros monómeros. A porção homopolar da molécula de metacrilato possui grande afinidade com os monómeros hidrofóbicos da resina

adesiva. Por outro lado, a sua porção hidrofílica tem a capacidade de se ligar ao substrato dentinário húmido^(17, 26, 27).

1.3.2- Resina Adesiva

A resina adesiva, ou *bonding*, é o componente do sistema adesivo que deve ser aplicado logo a seguir ao *primer* (no caso dos sistemas adesivos de vários passos). Trata-se de uma resina adesiva, formada maioritariamente por monómeros resinosos hidrofóbicos que se unem quimicamente ao *primer* na zona mais superficial da camada híbrida^(12, 17). Na extremidade mais interior, o *bonding* penetra nos espaços interfibrilares onde copolimeriza com o *primer*, dando origem á camada híbrida, e realiza o selamento dos túbulos dentinários, dando origem aos prolongamentos de resina. Na extremidade mais exterior, este material vai formar fortes ligações com a resina composta^(7, 17). Em alguns sistemas adesivos, o *bonding* também pode conter monómeros hidrofílicos como o HEMA, de maneira a facilitar a sua penetração e difusão na estrutura dentária. No entanto, como a incorporação de monómeros hidrofílicos aumentava bastante a permeabilidade da camada híbrida, estes têm vindo a ser substituídos por outros monómeros com carácter mais hidrofóbico, como é o caso do TEGMA e o UDMA^(17, 26). Estes monómeros hidrofóbicos apresentam um maior peso molecular e uma maior viscosidade, quando comparados com os hidrofílicos. São exemplos de resinas adesivas o Bis-GMA (monómero utilizado com maior frequência), o TEGDMA, o UDMA, o PENTA, entre outros⁽¹⁷⁾.

1.3.3- Solventes

Os solventes são um constituinte fulcral do sistema adesivo. São eles que vão permitir a dissolução dos monómeros, proporcionado assim um contacto íntimo entre estes últimos e o substrato dentário. Os solventes promovem uma diminuição da viscosidade do adesivo e melhoram a sua molhabilidade, aumentando a capacidade de penetração e difusão do adesivo na estrutura dentária^(5, 17, 28). A sua função principal é auxiliar a infiltração dos monómeros na rede de colagénio da dentina desmineralizada (comportam-se como transportadores de monómeros). No entanto, em casos onde ocorreu uma secagem excessiva da dentina, levando á sua desidratação, a água usada como solvente também é capaz de re-expandir as fibras de colagénio colapsadas^(17, 29).

Os solventes mais usados nos sistemas adesivos são a água (solvente inorgânico), o etanol e a acetona (solventes inorgânicos). Atualmente, alguns sistemas adesivos usam também o ter-butanol como solvente^(17, 18).

1.3.4- Outros constituintes

Na sua constituição, os adesivos dentários apresentam ainda estabilizadores, fotoiniciadores e, em alguns casos, partículas de carga inorgânica^(17, 18).

2-Adesivos universais

Embora os adesivos etch-and-rinse sejam os mais utilizados, a procura por um adesivo que assegure uma boa adesão a longo prazo, com uma técnica de aplicação cada vez mais simples é constante^(30, 31). Conseqüentemente, os estudos têm incidido mais sobre o desenvolvimento dos sistemas *self-etch*, principalmente os de 1 só passo, visto estes adesivos serem mais fáceis de usar, terem um protocolo de utilização mais rápido e serem menos sujeitos a erros por parte do utilizador^(5, 7, 32). Contudo, como se sabe, apresentam elevada hidrofília, o que pode levar à formação de uma camada híbrida e uma camada adesiva porosas, comportando-se mesmo como membranas semi-permeáveis ao permitir o fluxo de água através das mesmas, e dessa forma vai existindo degradação hidrolítica com a conseqüente queda das forças adesivas^(7, 12, 18, 33).

Com os objetivos de simplificar o protocolo de aplicação dos adesivos, de dar uma maior margem de decisão ao Médico Dentista e otimizar o potencial das forças de adesão através de ligação química à hidroxiapatite dada pelo monómero 10-MDP (para além da convencional microretenção mecânica), surgiram os adesivos universais, que são atualmente a geração de adesivos mais recente presente no mercado^(30, 34). Estes sistemas adesivos, confeccionados no modelo *all-in-one* (já existente nos adesivos *self-etch*) dão a oportunidade ao clínico de escolher se utiliza este adesivo através da técnica *etch-and-rinse* ou da técnica *self-etch*^(34, 35). Assim, médico dentista tem a possibilidade de escolher qual a técnica adesiva que mais se adequa a determinado caso^(34, 35).

Este tipo de sistemas adesivos apresenta numerosas vantagens em relação aos adesivos convencionais, para além das supracitadas. Estes adesivos podem ser utilizados para restaurações

directas, restaurações indirectas, são compatíveis com todos os cimentos de resina à base de metacrilatos e têm a capacidade de aderir a diversos materiais, como o esmalte, a dentina, o amálgama e diversos tipos de cerâmica^(31, 32, 34, 35). Os adesivos universais possuem uma composição muito semelhante à dos adesivos self-etch de passo único. Assim sendo, apresentam algumas das mesmas limitações. Para além de conterem água na sua composição, possuem também monómeros hifrofilicos, comportando-se assim como membranas semi-permeáveis ao permitir a passagem de fluido pela interface dentina-resina, podendo levar á degradação da adesão⁽³⁶⁾.

Estudos demonstraram que um aumento do tempo de evaporação do solvente, aumento não só as forças de adesão, mas também a capacidade de selamento marginal dos adesivos universais⁽³⁶⁾.

Miguel Angel Muñoz et al compararam o desempenho de adesivos universais com um adesivo self-etch de 2 passos e um adesivo etch-and rinse de 2 passos tendo em conta 3 factores: força de resistência adesiva, nanoinfiltração e grau de conversão. A força de resistência adesiva foi testada com recurso a um dinamómetro. Estes investigadores concluíram que os adesivos universais eram inferiores aos 2 adesivos usados como controlo, em pelo menos um dos factores avaliados⁽³⁷⁾.

Apesar das suas vantagens, o aparecimento dos adesivos universais não conseguiu contornar algumas das dificuldades apresentadas pelos sistemas adesivos convencionais, como a eliminação da água na interface de ligação, a degradação do colagénio e a acumulação de biofilme bacteriano⁽³¹⁾.

3-Monómero 10-MDP

Atualmente, muitos sistemas adesivos contêm monómeros específicos na sua composição, tanto no *primer* como no *bonding*, com variadas funções: condicionamento ácido do esmalte e/ou dentina, prevenção da separação de fases, melhoramento da difusão e penetração de outros monómeros e até mesmo ação antimicrobiana^(38, 39). Apesar de todas estas funcionalidades, a maior vantagem destes monómeros funcionais é o aumento das forças de ligação e a melhoria das propriedades físico químicas dos sistemas adesivos *self-etch*.^(38, 40)

A adesão ao esmalte consiste na infiltração do adesivo nas microporosidades criadas pelo condicionamento ácido, enquanto a adesão à dentina baseia-se na penetração dos monómeros

resinosos nos espaços intra e intertubulares formando, respetivamente, os prolongamentos de resina e a camada híbrida. Trata-se assim de uma adesão baseada na retenção micromecânica^(2, 9, 14, 41). De maneira a melhorar não só as forças de resistência adesiva, como a qualidade e longevidade da adesão, surgiu a ideia de associar a adesão química à adesão micromecânica já conseguida pelos sistemas adesivos tradicionais^(6, 40, 41). Com esse intuito, foi desenvolvido e sintetizado um monómero que foi incorporado no *primer* e na resina adesiva: o 10-metacrililoiloxidecil dihidrogenofosfato (10-MDP)^(5, 15, 16, 40, 41).

O 10-MDP foi sintetizado pela *Kurakay* (Osaka, Japão) e é nos dias que correm o monómero funcional mais promissor no que diz respeito à adesão química ao esmalte e dentina, não só pela eficácia da sua ligação química mas também pela sua estabilidade em meio aquoso^(6, 15-17, 25). Este monómero funcional ácido é usado não só como agente de condicionamento nos *primers self-etch*, como também na solução do *bonding* (resina adesiva) como estimulador da difusão do adesivo e agente de ligação⁽³⁹⁾. Possui um grupo polimerizável que interage com outros monómeros resinosos através de copolimerização, e um grupo funcional ácido que lhe dá a capacidade de interagir com os tecidos duros do dente⁽⁴²⁾. O grupo fosfato do 10-MDP tem a capacidade de se ligar de uma forma bastante intensa e estável à hidroxiapatite da dentina e do esmalte, mais precisamente aos iões de cálcio⁽¹⁵⁾. Esta ligação electrostática entre o 10-MDP e a hidroxiapatite ocorre segundo um conceito de “adesão-descalcificação”. Este conceito mostra que, inicialmente, todos os ácidos possuem a capacidade de se ligar quimicamente ao cálcio da hidroxiapatite, verificando-se a libertação de iões fosfato e hidróxido. A manutenção desta ligação vai depender da estabilidade do sal de cálcio formado^(6, 43, 44). Assim, os sistemas adesivos que possuem o 10-MDP na sua composição têm a capacidade de formar sais MDP-Ca. Estes sais apresentam grande estabilidade, resistência à hidrólise e elevada longevidade, conferindo maior estabilidade e longevidade à interface de ligação.^(16, 38, 41, 45)

Nos que diz respeito à sua classificação segundo o pH, é nos sistemas *self-etch* suaves que a adição do monómero 10-MDP é mais vantajosa. Como estes adesivos apenas dissolvem parcialmente a *smear layer*, deixando cristais de hidroxiapatite aderidos às fibras de colagénio exposto, para além do efeito de proteção natural que este mineral tem sobre o colagénio, permite ainda a criação de ligações electrostáticas entre o 10-MDP e os cristais de hidroxiapatite^(12, 45, 46).

Estudos laboratoriais demonstraram que a interação de pó de hidroxiapatite com o monómero 10-MDP resultava na formação de uma camada estratificada com a espessura de 4 nanómetros.

Cada estrato era constituído por duas moléculas de 10-MDP com os seus grupos metacrilado direccionados um para o outro, e os seus grupos funcionais de hidrogénio-fosfato virados para direcções opostas. Entre cada estrato verificava-se a presença de sais de cálcio que mantinham os estratos unidos uns aos outros. A formação desta camada estratificada tomou a designação de *nanolayering*^(15, 46). Foi demonstrado a partir de outras investigações que este processo de *nanolayering* também ocorre no esmalte e na dentina^(6, 15, 45, 46). Esfregar a solução do primer na superfície dentinária intensifica este fenómeno de *nanolayering*, o que explica o facto de esta técnica de aplicação promover uma intensificação das forças de ligação obtidas^(6, 46).

Através da utilização de adesivos *self-etch* contendo o monómero 10-MDP foi possível visualizar a criação de uma área distinta, situada por baixo da camada híbrida, que apresentava resistência às variações ácido-base⁽⁴⁷⁾. Esta zona é constituída por dentina e camada híbrida, e origina-se devido à penetração e polimerização dos monómeros na dentina desmineralizada^(16, 48). Esta área, que posteriormente tomou a designação de zona de resistência ácido-base (ABRZ), e que é claramente visível quando são aplicados sistemas adesivos *self-etch* contendo o 10-MDP, desempenha um papel importante no aumento da longevidade das restaurações^(39, 47). As bactérias presentes no meio oral produzem produtos acídicos que têm a capacidade de infiltrar a interface de ligação e as margens das restaurações, provocando alteração da cor, desmineralização e, conseqüentemente, aparecimento de cárie secundária^(39, 49). Assim, a presença de uma zona como a ABRZ adjacente à camada híbrida com capacidade de resistir às variações de pH promove não só o selamento das margens da restauração como o aparecimento de cárie secundária^(16, 39, 50). Embora o mecanismo através do qual esta zona se origina ainda não esteja totalmente compreendido, estudos realizados até á data indicam que a infiltração de monómeros funcionais (como o 10-MDP) para além da camada híbrida, e a posterior interacção destes monómeros com a hidroxiapatite contribui para a sua formação^(39, 49, 50).

Um estudo realizado por *Yang Yuan et al* avaliou a capacidade de selamento de 5 sistemas adesivos através da avaliação nanoinfiltração, recorrendo a nitrato de prata amoniacal. Dois dos adesivos presentes na investigação, o Clearfil SE bond (*self-etch* de 2 passos) e o Clearfil S³ Bond (*self-etch* de passo único) continham o monómero 10-MDP na sua composição. Através de análise através de microscopia electrónica, os investigadores chegaram à conclusão que os 2 sistemas adesivos que continham o 10-MDP eram os que apresentavam menor nanoinfiltração, possuindo assim uma melhor capacidade de selamento⁽¹¹⁾.

Através da realização de dois estudos independentes, *Yoshida et al* e *Teshima I* demonstraram que o HEMA interagia negativamente com o 10-MDP. O HEMA não inibe por completo a atuação do 10-MDP mas reduz a sua eficácia. Este monómero funcional, que é o *primer* mais usado nos adesivos dentários, reduz significativamente o processo de *nanolayering* ao diminuir a taxa de desmineralização da hidroxiapatite, diminuindo a formação de sais MDP-Ca^(51, 52). Estes investigadores concluíram que são necessários mais estudos para compreender a interação do HEMA com o 10-MDP e o seu impacto na formação da camada híbrida e força de resistência adesiva.

Conclusão

O monómero 10-MDP é definitivamente um passo evolutivo no que toca ao processo de adesão. A sua incorporação nos sistemas adesivos, quer no *primer* quer na resina adesiva, permitiu associar a adesão química à adesão micromecânica já existente. O 10-MDP possui um grupo polimerizável que interage com outros monómeros resinosos através de copolimerização, e um grupo funcional ácido que lhe dá a capacidade de interagir com os tecidos duros do dente. O grupo fosfato deste monómero a capacidade de se ligar de uma forma bastante intensa e estável à hidroxiapatite da dentina e do esmalte, mais precisamente aos iões de cálcio, formando sais MDP-Ca. Estes sais apresentam grande estabilidade, resistência à hidrólise e elevada longevidade, conferindo maior estabilidade e longevidade à interface de ligação. Estas fortes ligações, associadas à criação da zona ABRZ e ao processo de nanolayering tornam o monómero 10-MDP capaz de aumentar as forças de resistência adesiva, aumentar a capacidade de selamento marginal, diminuir a nanoinfiltração e, conseqüentemente, aumentar o sucesso e a longevidade das restaurações.

Bibliografia

1. Ferracane JL. Resin composite--state of the art. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 2011;27(1):29-38.
2. Carvalho RM, Manso AP, Geraldeli S, Tay FR, Pashley DH. Durability of bonds and clinical success of adhesive restorations. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 2012;28(1):72-86.
3. Pallesen U, van Dijken JW, Halken J, Hallonsten AL, Hoigaard R. Longevity of posterior resin composite restorations in permanent teeth in Public Dental Health Service: a prospective 8 years follow up. *Journal of dentistry*. 2013;41(4):297-306.
4. Kunin AA, Evdokimova AY, Moiseeva NS. Age-related differences of tooth enamel morphochemistry in health and dental caries. *The EPMA journal*. 2015;6(1):3.
5. Pashley DH, Tay FR, Breschi L, Tjaderhane L, Carvalho RM, Carrilho M, et al. State of the art etch-and-rinse adhesives. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 2011;27(1):1-16.
6. Yoshida Y, Inoue S. Chemical analyses in dental adhesive technology. *Japanese Dental Science Review*. 2012;48(2):141-52.
7. Van Meerbeek B, Yoshihara K, Yoshida Y, Mine A, De Munck J, Van Landuyt KL. State of the art of self-etch adhesives. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 2011;27(1):17-28.
8. Sabatini C, Pashley DH. Mechanisms regulating the degradation of dentin matrices by endogenous dentin proteases and their role in dental adhesion. A review. *American journal of dentistry*. 2014;27(4):203-14.
9. Breschi L, Mazzoni A, Ruggeri A, Cadenaro M, Di Lenarda R, De Stefano Dorigo E. Dental adhesion review: aging and stability of the bonded interface. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 2008;24(1):90-101.
10. De Munck J, Van Landuyt K, Peumans M, Poitevin A, Lambrechts P, Braem M, et al. A critical review of the durability of adhesion to tooth tissue: methods and results. *Journal of dental research*. 2005;84(2):118-32.
11. Yuan Y, Shimada Y, Ichinose S, Tagami J. Qualitative analysis of adhesive interface nanoleakage using FE-SEM/EDS. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 2007;23(5):561-9.
12. Giannini M, Makishi P, Ayres AP, Vermelho PM, Fronza BM, Nikaido T, et al. Self-etch adhesive systems: a literature review. *Brazilian dental journal*. 2015;26(1):3-10.
13. Drobac M, Stojanac I, Ramic B, Premovic M, Petrovic L. Micromorphological characterization of adhesive interface of sound dentin and total-etch and self-etch adhesives. *Medicinski preglod*. 2015;68(1-2):10-6.
14. Langer A, Ilie N. Dentin infiltration ability of different classes of adhesive systems. *Clinical oral investigations*. 2013;17(1):205-16.
15. Fukegawa D, Hayakawa S, Yoshida Y, Suzuki K, Osaka A, Van Meerbeek B. Chemical interaction of phosphoric acid ester with hydroxyapatite. *Journal of dental research*. 2006;85(10):941-4.
16. Matsui N, Takagaki T, Sadr A, Ikeda M, Ichinose S, Nikaido T, et al. The role of MDP in a bonding resin of a two-step self-etching adhesive system. *Dental materials journal*. 2015;34(2):227-33.
17. 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):3757-85.

18. Oliveira NAd, Diniz LSM, Svizero Ndr, D'Alpino PHP, Pegoraro CACC. Dental Adhesives: new concepts and clinical applications *Revista Dentística* on line. 2010.
19. 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. *Operative dentistry*. 2003;28(3):215-35.
20. Tay FR, Hashimoto M, Pashley DH, Peters MC, Lai SC, Yiu CK, et al. Aging affects two modes of nanoleakage expression in bonded dentin. *Journal of dental research*. 2003;82(7):537-41.
21. Zhang SC, Kern M. The role of host-derived dentinal matrix metalloproteinases in reducing dentin bonding of resin adhesives. *International journal of oral science*. 2009;1(4):163-76.
22. Tay FR, Pashley DH, Suh BI, Carvalho RM, Itthagarun A. Single-step adhesives are permeable membranes. *Journal of dentistry*. 2002;30(7-8):371-82.
23. Yiu CK, King NM, Pashley DH, Suh BI, Carvalho RM, Carrilho MR, et al. Effect of resin hydrophilicity and water storage on resin strength. *Biomaterials*. 2004;25(26):5789-96.
24. Cantanhede de Sa RB, Oliveira Carvalho A, Puppim-Rontani RM, Ambrosano GM, Nikaido T, Tagami J, et al. Effects of water storage on bond strength and dentin sealing ability promoted by adhesive systems. *The journal of adhesive dentistry*. 2012;14(6):543-9.
25. 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. *Journal of dental research*. 2008;87(8):757-61.
26. Van Landuyt KL, Snauwaert J, Peumans M, De Munck J, Lambrechts P, Van Meerbeek B. The role of HEMA in one-step self-etch adhesives. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 2008;24(10):1412-9.
27. Nakaoki Y, Nikaido T, Pereira PN, Inokoshi S, Tagami J. Dimensional changes of demineralized dentin treated with HEMA primers. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 2000;16(6):441-6.
28. Mohan B, Kandaswamy D. A confocal microscopic evaluation of resin-dentin interface using adhesive systems with three different solvents bonded to dry and moist dentin in vitro study. *Quintessence international (Berlin, Germany : 1985)*. 2005;36(7-8):511-21.
29. Jacobsen T, Soderholm KJ. Some effects of water on dentin bonding. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 1995;11(2):132-6.
30. Wagner A, Wendler M, Petschelt A, Belli R, Lohbauer U. Bonding performance of universal adhesives in different etching modes. *Journal of dentistry*. 2014;42(7):800-7.
31. Chen C, Niu LN, Xie H, Zhang ZY, Zhou LQ, Jiao K, et al. Bonding of universal adhesives to dentine - Old wine in new bottles? *Journal of dentistry*. 2015;43(5):525-36.
32. Perdigao J, Munoz MA, Sezinando A, Luque-Martinez IV, Staichak R, Reis A, et al. Immediate adhesive properties to dentin and enamel of a universal adhesive associated with a hydrophobic resin coat. *Operative dentistry*. 2014;39(5):489-99.
33. Tay FR, Pashley DH. Have dentin adhesives become too hydrophilic? *Journal (Canadian Dental Association)*. 2003;69(11):726-31.
34. Rosa WL, Piva E, Silva AF. Bond strength of universal adhesives: A systematic review and meta-analysis. *Journal of dentistry*. 2015;43(7):765-76.
35. de Goes MF, Shinohara MS, Freitas MS. Performance of a new one-step multi-mode adhesive on etched vs non-etched enamel on bond strength and interfacial morphology. *The journal of adhesive dentistry*. 2014;16(3):243-50.
36. Luque-Martinez IV, Perdigao J, Munoz MA, Sezinando A, Reis A, Loguercio AD. Effects of solvent evaporation time on immediate adhesive properties of universal adhesives to dentin. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 2014;30(10):1126-35.
37. Munoz MA, Luque I, Hass V, Reis A, Loguercio AD, Bombarda NH. Immediate bonding properties of universal adhesives to dentine. *Journal of dentistry*. 2013;41(5):404-11.

38. Feitosa VP, Pomacondor-Hernandez C, Ogliari FA, Leal F, Correr AB, Sauro S. Chemical interaction of 10-MDP (methacryloyloxi-decyl-dihydrogen-phosphate) in zinc-doped self-etch adhesives. *Journal of dentistry*. 2014;42(3):359-65.
39. Li N, Nikaido T, Takagaki T, Sadr A, Makishi P, Chen J, et al. The role of functional monomers in bonding to enamel: acid-base resistant zone and bonding performance. *Journal of dentistry*. 2010;38(9):722-30.
40. Yoshida Y, Van Meerbeek B, Nakayama Y, Snauwaert J, Hellemans L, Lambrechts P, et al. Evidence of chemical bonding at biomaterial-hard tissue interfaces. *Journal of dental research*. 2000;79(2):709-14.
41. Turp V, Sen D, Tuncelli B, Ozcan M. Adhesion of 10-MDP containing resin cements to dentin with and without the etch-and-rinse technique. *The journal of advanced prosthodontics*. 2013;5(3):226-33.
42. Kim EC, Park H, Lee SI, Kim SY. Effect of the Acidic Dental Resin Monomer 10-methacryloyloxydecyl Dihydrogen Phosphate on Odontoblastic Differentiation of Human Dental Pulp Cells. *Basic & clinical pharmacology & toxicology*. 2015.
43. Yoshida Y, Van Meerbeek B, Nakayama Y, Yoshioka M, Snauwaert J, Abe Y, et al. Adhesion to and decalcification of hydroxyapatite by carboxylic acids. *Journal of dental research*. 2001;80(6):1565-9.
44. Yoshioka M, Yoshida Y, Inoue S, Lambrechts P, Vanherle G, Nomura Y, et al. Adhesion/decalcification mechanisms of acid interactions with human hard tissues. *J Biomed Mater Res*. 2002;59(1):56-62.
45. Yoshida Y, Nagakane K, Fukuda R, Nakayama Y, Okazaki M, Shintani H, et al. Comparative study on adhesive performance of functional monomers. *Journal of dental research*. 2004;83(6):454-8.
46. Yoshihara K, Yoshida Y, Hayakawa S, Nagaoka N, Irie M, Ogawa T, et al. Nanolayering of phosphoric acid ester monomer on enamel and dentin. *Acta biomaterialia*. 2011;7(8):3187-95.
47. Tsuchiya S, Nikaido T, Sonoda H, Foxton RM, Tagami J. Ultrastructure of the dentin-adhesive interface after acid-base challenge. *The journal of adhesive dentistry*. 2004;6(3):183-90.
48. Waidyasekera K, Nikaido T, Weerasinghe DS, Ichinose S, Tagami J. Reinforcement of dentin in self-etch adhesive technology: a new concept. *Journal of dentistry*. 2009;37(8):604-9.
49. Bakry AS, Sadr A, Inoue G, Otsuki M, Tagami J. Effect of Er:YAG laser treatment on the microstructure of the dentin/adhesive interface after acid-base challenge. *The journal of adhesive dentistry*. 2007;9(6):513-20.
50. Inoue G, Nikaido T, Foxton RM, Tagami J. The acid-base resistant zone in three dentin bonding systems. *Dental materials journal*. 2009;28(6):717-21.
51. Yoshida Y, Yoshihara K, Hayakawa S, Nagaoka N, Okihara T, Matsumoto T, et al. HEMA inhibits interfacial nano-layering of the functional monomer MDP. *Journal of dental research*. 2012;91(11):1060-5.
52. Teshima I. Degradation of 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate. *Journal of dental research*. 2010;89(11):1281-6.

Anexos

DECLARAÇÃO
Monografia de Investigação/Relatório de Atividade Clínica

Declaro que o presente trabalho, no âmbito da Monografia de Investigação/Relatório de Atividade Clínica, integrado no Mestrado Integrado em Medicina Dentária, da Faculdade de Medicina Dentária da Universidade do Porto, é da minha autoria e todas as fontes foram devidamente referenciadas.

14/07/2015

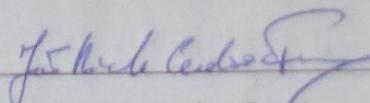
Matias Figueiredo

PARECER

(Entrega do trabalho final de Monografia)

Informo que o Trabalho de Monografia desenvolvido pelo estudante Mário Manuel Cardoso Ferreira do Amaral Figueiredo com o título "Adesão química: a incorporação do monómero 10-MDP nos adesivos dentários" está de acordo com as regras estipuladas na FMDUP, foi por mim conferido e encontra-se em condições de ser apresentado em provas públicas.

14, 07, 2015



Prof. Doutor João Cardoso Ferreira