

ESTABILIDADE DO SISTEMA DE INICIAÇÃO EM UMA RESINA AUTOADESIVA EXPERIMENTAL

CARINE TAIS WELTER MEEREIS¹; FERNANDA BARBOSA LEAL²; ARTHUR VIEIRA DALMAGRO³; FABRÍCIO AULO OGLIARI⁴

¹ Universidade Federal de Pelotas 1 – *carinemeereis@gmail.com*

² Universidade Federal de Pelotas – *fernandableal@gmail.com*

³ Universidade Federal de Pelotas – *arthur.dalmagro@gmail.com*

⁴ Universidade Federal de Pelotas – *ogliari@gmail.com*

1. INTRODUÇÃO

A simplificação da técnica adesiva tem sido um dos objetivos no desenvolvimento de novos materiais, a fim de eliminar os múltiplos passos de aplicação do sistema adesivo, diminuindo assim a sensibilidade técnica e tornando o procedimento restaurador mais simples e rápido. Para isso, a composição destes sistemas foi sendo amplamente estudada até a obtenção de sistemas de frasco único e, mais recentemente, resinas autoadesivas (VAN MEERBEEK, 2003). No entanto, esta simplificação não resultou em uma melhor união aos tecidos dentais (DE MUNCK, 2005), isto ocorre devido à dificuldade de se obter materiais estáveis diante da mistura complexa de monômeros, solventes e fotoiniciadores.

Ao selecionar o sistema fotoiniciador, a acidez dos monômeros que constituem a resina deve ser considerada, pois uma mistura desequilibrada de ingredientes pode levar a redução da estabilidade química do sistema de iniciação, resultando em uma menor eficácia com o passar do tempo em prateleira (WANG et al., 2006). O sistema de iniciação amplamente utilizado em resinas adesivas comerciais fotoativadas é constituído por canforoquinona (CQ) e amina terciária. No entanto, este sistema possui algumas limitações, como a cor amarelada da CQ que pode comprometer restaurações estéticas (TAY et al., 2001) e o decréscimo da reatividade da amina terciária quando adicionada a um meio ácido (ULLRICH et al., 2006).

Diante disso fez-se necessário a investigação de sistemas de iniciação que além de serem eficientes proporcionando uma melhor fotossensibilidade, possuam rápidas taxas de polimerização, elevado grau de conversão e boas propriedades mecânicas do polímero (ANDRZEJEWSKA, 2001; OGLIARI et al., 2007; SCHNEIDER et al., 2009), também preservem estas características com o passar do tempo, sendo estáveis em meio ácido. Neste sentido, fotoiniciadores alternativos tem sido incluídos na matriz resinosa para agirem isoladamente ou em sinergia com a CQ.

O objetivo deste estudo foi avaliar o desempenho de diferentes sistemas de iniciação na polimerização radicalar de uma resina autoadesiva experimental. E ainda, avaliar a estabilidade de união à dentina e o comportamento desses sistemas em longo prazo simulando o tempo de prateleira.

2. METODOLOGIA

2.1 Formulação das resinas autoadesivas experimentais

A resina autoadesiva modelo foi formulada utilizando glicidildimetacrilato de bisfenol A (Bis – GMA), dimetacrilato de trietilenoglicol (TEGDMA), dimetacrilato de 1,3 glicerol fosfato (GDMA-P) e partículas de carga silanizadas (0,7 micrometros e 9% de silano). Como sistema de iniciação da polimerização, diferentes combinações entre canforoquinona (CQ), etil 4-dimetilaminobenzoato (EDAB), difenil (2,4,6-trimetilbenzoil) – óxido fosfínico (TPO), bisfenil (2,4,6-

trimetilbenzoi) – óxido fosfínico (BAPO) e hexafluorofosfato de difeniliodonio (DPIHFP) foram utilizadas. Cinco resinas autoadesivas experimentais (RA) foram testadas R_{CQ} , $R_{CQ+EDAB}$, $R_{CQ+EDAB+DPIHFP}$, R_{BAPO} e R_{TPO} .

2.2 Grau de conversão - Espectroscopia de infravermelho

O grau de conversão das resinas autoadesivas experimentais foi avaliado através de um espectrofotômetro infravermelho com Transformada de Fourier. O software IRsolution foi utilizado no monitoramento da reação de polimerização. Uma pequena gota (3 μ l) do material foi dispensado sobre o cristal de SnZn. Espectros dos materiais foram coletados imediatamente e após 20 segundos de fotoativação com uma fonte de luz halógena XL-3000. A taxa das ligações duplas carbono-carbono (% C = C) que não reagirem será determinada a partir da razão da intensidade de absorvância do C = C alifático (altura do pico em 1635 cm^{-1}) contra um padrão interno (C = C aromático na altura do pico em 1610 cm^{-1}), antes e depois da fotoativação das amostras. O grau de conversão foi determinado subtraindo-se a porcentagem de ligações C=C de 100%. As análises foram realizadas em triplicata, imediatamente após a formulação e após 7, 15, 30, 60, 90 e 180 dias de tempo de prateleira. Os resultados serão submetidos a análise estatística ANOVA duas vias e teste complementar Holm-sidak.

2.3 Resistência de união à microtração em dentina

Duzentos e cinquenta incisivos bovinos tiveram a porção radicular, polpa e periodonto removidos. Em seguida as faces vestibulares foram desgastadas até a exposição da dentina, a qual foi polida sob refrigeração, com lixas de carbetto de silício (SiC) de granulação 600 durante 1 min.

Para a confecção das restaurações, a resina autoadesiva experimental foi aplicada vigorosamente sobre o substrato dentinário úmido durante 20 segundos e em seguida foi realizada a fotoativação pelo mesmo tempo com fonte de luz halógena XL3000. Sobre essa camada de resina autoadesiva experimental foi confeccionado um bloco de compósito restaurador (Filtek Z250, 3M ESPE, St. Paul, EUA) com dois incrementos de 2 mm, sendo cada incremento fotoativado por 20 segundos. O procedimento de confecção das restaurações foi realizado imediatamente após a formulação da resina autoadesiva e também após a sua armazenagem pelos períodos de 30, 60, 90 e 180 dias.

Após 24 horas, os dentes foram seccionados em cortadeira de precisão (ISOMET 1000, Buheler, IL, EUA) de maneira a produzir espécimes de aproximadamente 0,7 mm^2 de área de secção transversal. Para cada dente foram obtidos 6 espécimes, os quais foram distribuídos de forma aleatória para serem testado em dois períodos (24 horas e 6 meses).

O teste de resistência de união a microtração foi realizado após 24 horas e 6 meses de armazenagem dos espécimes. Os espécimes foram tracionados até sua falha em uma máquina de ensaios mecânicos (Emic DL 500, São José dos Pinhais, PR, Brasil). Os resultados foram submetidos a análise estatística ANOVA uma via e teste complementar Holm-sidak.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O grau de conversão das resinas autoadesivas experimentais de acordo com o tempo de prateleira esta apresentado na Fig. 1. O tempo de prateleira não prejudicou a reação de polimerização, ocorrendo um aumento progressivo do grau de conversão ao longo do tempo, que pode ter ocorrido devido ao aumento da dissolução dos iniciadores na matriz resinosa com o decorrer do tempo.

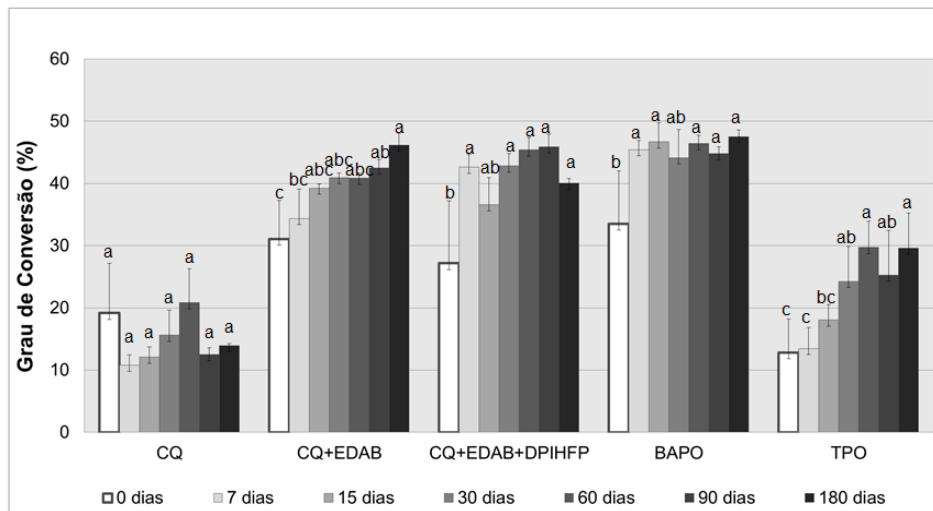


Figura 1. Grau de conversão das RA até 180 dias, simulando o tempo de prateleira.

Os valores de resistência de união a microtração de acordo com o tempo de prateleira, das resinas autoadesivas experimentais, 24 horas e 6 meses após a obtenção dos espécimes, esta apresentado na tab. 1. A acidez do monômero que constitui a resina deve ser considerada na escolha do sistema de iniciação para um melhor desempenho de resinas autoadesivas, pois as RA_{CQ}, RA_{CQ+EDAB} e RA_{TPO} não apresentaram adesão à dentina, ocorrendo a falha dos espécimes durante o preparo das amostras. A resistência de união imediata da RA_{CQ+EDAB+DPIHFP} foi semelhante a RA_{BAPO} e o tempo de prateleira das RA não prejudicou a adesão.

Tabela 1. Resistência de união a microtração (média e desvio padrão em MPa) de acordo com o tempo de prateleira das resinas autoadesivas experimentais, 24 horas e 6 meses após a obtenção dos espécimes.

Tempo de Prateleira	Longevidade da Adesão			
	CQ + EDAB + DPIHFP		BAPO	
	24h	6m	24h	6m
0 dias	8.2 (4.3) ^{B a}	6.0 (3.5) ^{AB a}	3.8 (5.1) ^{B a}	0.9 (1.5) ^{A b}
30 dias	8.1 (3.7) ^{B a}	3.8 (5.9) ^{B a}	10.7 (7.0) ^{AB a}	4.3 (8.0) ^{A b}
60 dias	19.2 (9.2) ^{A a}	12.7 (9.8) ^{A a}	12.6 (7.1) ^{A a}	4.6 (4.3) ^{A b}
90 dias	8.4 (4.7) ^{B a}	2.2 (1.2) ^{B b}	10.5 (5.2) ^{AB a}	3.5 (5.2) ^{A b}
180 dias	10.7 (6.1) ^{B a}	6.8 (3.9) ^{AB a}	7.0 (3.6) ^{AB a}	1.8 (2.2) ^{A b}

Os valores sucedidos por diferentes letras minúsculas sobrescritas indicam diferença estatística para tempo de prateleira, na coluna. Valores sucedidos por diferentes letras maiúsculas sobrescritas indicam diferença estatística na linha para período de armazenagem dos espécimes, considerando o mesmo grupo experimental e tempo de prateleira.

A RA_{CQ+EDAB+DPIHFP} obteve valores imediatos de resistência de união satisfatórios e após 6 meses, a adesão permaneceu estável. O que pode ser explicado devido ao DPIHFP catalisar a reação de polimerização, aumentando assim o número de ligações cruzadas, o que resulta em melhores propriedades mecânicas do polímero de camada adesiva e aumenta a resistência de união à

dentina (LIN, STANSBURY, 2003). Além disso, o sal de iodônio tem um carácter hidrofílico (WANG et al., 2006), o que poderia diminuir a degradação hidrolítica do polímero, durante o período de armazenagem em água.

A RA_{BAPO} não manteve os resultados de adesão em 6 meses. Isso pode ter ocorrido devido à camada híbrida absorver água, produzindo um processo de relaxamento, que leva a uma separação das cadeias do polímero e a sua dissolução, diminuindo assim as suas propriedades mecânicas (BRAZEL, PEPPAS, 1999).

4. CONCLUSÕES

O tempo de prateleira não comprometeu a reação de polimerização e a resistência de união das resinas autoadesivas experimentais, no entanto a seleção de um sistema de iniciação adequado é determinante para o desempenho do material quando em formulações ácidas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRZEJEWSKA, E. Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers. **Progress in Polymer Science**, v.26, n.4, p.605–65, 2001.
- DE MUNCK, J.; VAN LANDUYT, K; PEUMANS, M.; POITEVIN, A.; LAMBRECHTS, P.; BRAEM, M.; VAN MEERBEEK, B. A critical review of the durability of adhesion to tooth tissue: methods and results. **Journal of Dental Research**, v.84, n.2, p.118-32, 2005.
- OGLIARI, F.A.; et al. Onium salt improves the polymerization kinetics in an experimental dental adhesive resin. **Journal of Dentistry**, v.35, n.7, p.583–7, 2007
- SCHNEIDER, L.F.; et al. Alternative photoinitiator system reduces the rate of stress development without compromising the final properties of the dental composite. **Dental Materials**, v.25, n.5, p.566–72, 2009.
- TAY, F.R.; KING, N.M.; SUH, B.I.; PASHLEY, D.H. Effect of delayed activation of light-cured resin composites on bonding of all-in-one adhesives. **The Journal of Adhesive Dentistry**, v.3, n.3, p.207-25, 2001.
- ULLRICH, G.; GANSTER, B.; SALZ, U.; MOSZNER, N.; LISKA, R. Photoinitiators With Functional Groups. IX. Hydrophilic Bisacylphosphine Oxides for Acidic Aqueous Formulations. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v.44, p.1686–1700, 2006.
- 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**, v.28, n.3, p.215–35, 2003.
- WANG, Y.; SPENCER, P.; YAO, X.; YE, Q. Effect of coinitiator and water on the photoreactivity and photopolymerization of HEMA/camphoquinone-based reactant mixtures. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v.78, n.4, p.721–8, 2006.
- LIN, Y.; STANSBURY, J.W. Kinetics studies of hybrid structure formation by controlled photopolymerization. **Polymer**, v.44, n.17, p.4781-89, 2003.
- BRAZEL, C.S.; PEPPAS, N.A. Mechanisms of solute and drug transport in relaxing, swellable, hydrophilic glassy polymers. **Polymer**, v.40, n.12, p.3383-98, 1999.