

4.02.09 - Odontologia / Materiais Odontológicos

INFLUÊNCIA DE DIFERENTES SISTEMAS DE INICIAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO NAS PROPRIEDADES QUÍMICO-FÍSICAS DE CIMENTOS RESINOSOS EXPERIMENTAIS

Marcos Vinícius de O. Salvador^{1}, Cintia Helena C. Saraceni², Luciano de Souza Gonçalves³, Adriano Fonseca de Lima⁴

1. Estudante de IC da Fac. de Odontologia da Universidade Paulista (FOUNIP)
2. Mestre e Doutora em Dentística Restauradora/ FOUNIP
3. Mestre e Doutor em Materiais Dentários/ Fac. de Odontologia da UFRGS
4. Mestre e Doutor em Dentística/ FOUNIP/ Orientador

Resumo

O objetivo do presente estudo foi avaliar a influência de diferentes sistemas iniciadores no grau de conversão e taxa de polimerização de resinas experimentais. Compósitos resinosos fotoativáveis foram formulados. Oito grupos experimentais foram estabelecidos de acordo com o tipo e concentração do sistema iniciador (canforoquinona (CQ) 0,5 e 1 mol%; CQ 0,5 e 1mol% + difeniliodônio hexafluorofosfato (DFI) 0,5mol%; óxido de bisacilfosfino (BAPO) 0,5 e 1mol%; óxido de monoacilfosfino (MAPO) 0,5 e 1mol%). A polimerização em tempo real foi monitorada em um espectrômetro infra-vermelho transformado de Fourier (FTIR). As resinas contendo 0,5mol% de CQ sem DFI apresentaram menor grau de conversão como reduzida taxa de polimerização comparado aos outros grupos. A adição de DFI em resinas contendo CQ acarretou em aumento no grau de conversão e promoveu as maiores taxas de polimerização entre as composições avaliadas. Resinas contendo 1mol% de BAPO tiveram o maior grau de conversão.

Palavras-chave: grau de conversão, iniciadores, resinas dentais.

Apoio financeiro: CNPq.

JNIC: UNIP

Introdução

Os cimentos resinosos são atualmente a primeira escolha para a cimentação de restaurações indiretas livres de metal, proporcionando melhor distribuição de forças, e resistência à fratura (Groten et al. 1997).

Os cimentos podem ser classificados pelo seu mecanismo de polimerização, como ativados por luz, por ativação química ou de modo dual (Hofmann et al. 2001). O maior número de procedimentos com cimentos resinosos fotoativáveis seria extremamente relevante, uma vez que facilitaria o emprego, diante da ausência de necessidade de mistura de pastas e devido ao tempo de trabalho controlado pelo clínico, facilitaria a aplicação e remoção de excessos durante o processo de cimentação. Para que isso ocorra, se faz necessário a melhora na reação de polimerização presente nestes sistemas.

Diferentes procedimentos são adotados para melhorar a polimerização dos sistemas resinosos, entre eles o uso de diferentes sistemas de iniciação (Goncalves et al. 2013; Meereis et al. 2014; Ogliari et al. 2007). Uma das alternativas propostas para a alteração do sistema de iniciação é o uso de difeniliodônio hexafluorofosfato (DFI) (Goncalves et al. 2013; Ogliari et al. 2007). Após a reação da canforoquinona (CQ) com a amina terciária, estes reagem com o DFI promovendo a formação de dois radicais fenil, que posteriormente reagem com aminas remanescentes, formando um novo radical livre. DFI também é capaz de reagir com radicais inativos da CQ, diminuindo a taxa de terminação e gerando novos radicais para manutenção do processo de polimerização (Crivello and Lam 1977; Goncalves et al. 2013; Ogliari et al. 2007).

Além dos compostos citados, outros fotoiniciadores têm sido avaliados e vêm apresentando ótimos resultados. O óxido de bisacilfosfino (BAPO) e o óxido de monoacilfosfino (MAPO) são fotoiniciadores do tipo I, ou seja, a geração de radicais livres se dá, sem a necessidade de um co-iniciador (Allen 1996). Estes iniciadores promovem grau de conversão semelhante ou maior do que os observados em materiais contendo CQ.

Sendo assim, a comparação dos diferentes sistemas iniciadores se faz importante para que melhores e mais eficientes sistemas sejam adotados na elaboração de novos compósitos. Diante do exposto, os objetivos do presente estudo são avaliar a influência do DFI, MAPO e BAPO nas propriedades químicas e físicas (grau de conversão, taxa de polimerização, sorção de água e solubilidade, microdureza) de cimentos resinosos experimentais.

Materiais e Métodos

Cimentos experimentais

Para o presente estudo foram avaliados cimentos resinosos experimentais. Para esta análise, um monômero base foi manipulado composto de 50% em peso de bisfenol glicidil metacrilato (Bis-GMA) e 50% em peso de trietileno glicol dimetacrilato (TEGDMA), mais 45% de partículas inorgânicas. Após a constituição da matriz base, o monômero foi dividido em oito grupos (CQ 0,5 e 1mol%, CQ 0,5 e 1mol% + 0,5mol% DFI, BAPO 0,5 e 1 mol% e MAPO 0,5 e 1 mol%).

Grau de conversão e Taxa de Polimerização

Para a avaliação do grau de conversão e taxa de polimerização, uma matriz circular de silicone (5mm de diâmetro, 1mm de altura) foi preenchida com a resina experimental respectiva a cada grupo, e então fotoativada por 40s, utilizando um aparelho LED poli-ondas (Bluephase, Ivoclar Vivadent), com irradiância de 1200mW/cm^2 . A conversão foi analisada em tempo real por um período de 90s, utilizando-se de um espectrômetro infra-vermelho transformado de Fourier - FTIR (ThermoNicolet).

Sorção e solubilidade

O teste de sorção e solubilidade foi realizado de acordo com a norma ISO 4049-2009, com modificação nas dimensões das amostras e forma de ativação. Para a confecção das amostras, foi utilizada uma matriz de silicone com formato circular, com dimensões de 5 mm de diâmetro e 1mm de espessura.

Os corpos de prova foram armazenados em tubos eppendorfs secos por 24 horas após a fotoativação a 37°C . Em seguida, os mesmos foram submetidos ao dessecamento inicial, até a obtenção de uma massa constante (m_1). As medidas iniciais foram obtidas utilizando paquímetro digital (Mitutoyo, Tóquio, Japão), para cálculo do volume das amostras em mm^3 . Após a estabilização das massas, os corpos de prova foram imersos em 1,5 ml de água destilada e armazenados em estufa a 37°C , onde permaneceram por 7 dias.

Após o período de contato com água destilada, os corpos-de-prova foram levemente secos de ambos os lados com papel absorvente, sem pressão. Em seguida, foram pesados em balança analítica para a obtenção da massa após imersão em água (m_2). Em seguida, as amostras foram novamente colocadas no dessecador, a 37°C a fim de se obter o dessecamento final. Para isto, foram novamente pesados diariamente até a obtenção de uma massa constante (m_3). Os valores de sorção e solubilidade foram calculados em $\mu\text{g/mm}^3$, através das seguintes fórmulas: Sorção = $(m_2 - m_3)/V$; Solubilidade = $(m_1 - m_3)/V$.

Microdureza

Para análise da microdureza foi utilizado um microdurômetro Shimadzu HMV-2 (Shimadzu, Tokyo, Japan). Espécimes com 5mm de diâmetro e 1mm de altura foram preparados utilizando uma matriz de silicone. Após a polimerização (20s), a superfície dos espécimes foi polida e então realizada a análise. A mesma foi padronizada com uma carga de 50g por 15s, sendo 5 indentações por amostra ($n=5$). A leitura foi feita com um aumento de 10x.

Resultados

Cinética de Conversão

A adição de DFI melhorou a conversão dos cimentos assim como promoveu as maiores taxas de conversão entre os sistemas analisados, sendo que os cimentos contendo BAPO como iniciador obtiveram os maiores valores.

Grau de conversão e Taxa de Polimerização

Em geral, os cimentos contendo BAPO como sistema iniciador apresentaram melhor conversão, seguido dos materiais contendo CQ somada ao DFI.

Para a taxa de polimerização, os cimentos contendo 1mol% de CQ com DFI tiveram melhor resultado.

Sorção e Solubilidade

Apesar da diferente conversão, as diferenças foram sutis, não exercendo influência em propriedades como a sorção de água e solubilidade.

Microdureza

Os maiores valores de microdureza foram observados nos cimentos contendo CQ +DFI como iniciador, assim como naqueles contendo 1mol% de BAPO. A menor dureza foi observada no grupo contendo somente 0,5mol% de CQ.

Discussão

Nas avaliações do grau de conversão, os sistemas contendo BAPO apresentaram maiores valores. O BAPO possui rápida auto-clivagem, o que aumenta a velocidade de reação.

O DFI somado à CQ promove um aumento da eficiência da conversão (Ogliari et al. 2007), que apesar de uma reduzida conversão em comparação com o BAPO, demonstrou maior velocidade (maior taxa de polimerização).

Os resultados da microdureza podem ser explicados pelos mesmos fatores descritos acima, todavia com maior semelhança entre os sistemas.

Os resultados do presente estudo divergem de outros publicados na literatura. Esta diferença ocorreu por dois motivos: um é o uso do dimetilaminoetil benzoato (EDAB) como co-iniciador, em vez de dimetilaminoetil metacrilato (DMAEMA) como utilizado nos estudos prévios em conjunto com a CQ. O outro motivo é a adição do DFI, formando desta maneira um sistema ternário de iniciação combinado com a CQ e amina, com os melhores valores na taxa de

polimerização e excelentes valores de conversão, acima daqueles obtidos pelos cimentos contendo MAPO.

Conclusão

Resinas contendo BAPO apresentaram maior grau de conversão;

A adição de DFI promoveu aumento na taxa de polimerização dos sistemas contendo CQ, conferindo maior velocidade de reação entre os sistemas testados;

Resinas contendo um sistema fotoiniciador binário com CQ/amina obtiveram os menores valores nas análises realizadas;

Em composições monoméricas semelhantes, o valor da dureza reflete aqueles obtidos no grau de conversão. Quanto maior a conversão, mais rígido o material, maior a dureza;

Os diferentes sistemas iniciadores não exerceram influência na sorção e solubilidade dos cimentos experimentais.

Referências bibliográficas

Allen NS. 1996. Photoinitiators for uv and visible curing of coatings: Mechanisms and properties. *J Photoch Photobio A*. 100(1-3):101-107.

Andrade KM, Paliolol AR, Lancellotti AC, Aguiar FH, Watts DC, Goncalves LS, Lima AF, Marchi GM. 2016. Effect of diphenyliodonium hexafluorophosphate on resin cements containing different concentrations of ethyl 4-(dimethylamino)benzoate and 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate as co-initiators. *Dent Mater*. 32(6):749-755.

Crivello JV, Lam JHW. 1977. Diaryliodonium salts - new class of photo-initiators for cationic polymerization. *Macromolecules*. 10(6):1307-1315.

Daronch M, Rueggeberg FA, De Goes MF. 2005. Monomer conversion of pre-heated composite. *J Dent Res*. 84(7):663-667.

de Oliveir DCRS, Rocha MG, Gatti A, Correr AB, Ferracane JL, Sinhoreti MAC. 2015. Effect of different photoinitiators and reducing agents on cure efficiency and color stability of resin-based composites using different led wavelengths. *Journal of Dentistry*. 43(12):1565-1572.

dos Santos RE, Lima AF, Soares GP, Ambrosano GM, Marchi GM, Lovadino JR, Aguiar FH. 2011. Effect of preheating resin composite and light-curing units on the microleakage of class ii restorations submitted to thermocycling. *Oper Dent*. 36(1):60-65.

Dressano D, Paliolol AR, Xavier TA, Braga RR, Oxman JD, Watts DC, Marchi GM, Lima AF. 2016. Effect of diphenyliodonium hexafluorophosphate on the physical and chemical properties of ethanolic solvated resins containing camphorquinone and 1-phenyl-1,2-propanedione sensitizers as initiators. *Dent Mater*. 32(6):756-764.

Faria-e-Silva AL, Fabiao MM, Arias VG, Martins LR. 2010. Activation mode effects on the shear bond strength of dual-cured resin cements. *Oper Dent*. 35(5):515-521.

Gaglianone LA, Lima AF, Goncalves LS, Cavalcanti AN, Baggio Aguiar FH, Marchi GM. 2012a. Mechanical properties and degree of conversion of etch-and-rinse and self-etch adhesive systems cured by qth and led. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*.

Gaglianone LA, Lima AF, Napoleao de Araujo LS, Cavalcanti AN, Marchi GM. 2012b. Influence of different shades and led irradiance on the degree of conversion of composite resins. *Braz Oral Res*.

Goncalves LS, Moraes RR, Ogliari FA, Boaro L, Braga RR, Consani S. 2013. Improved polymerization efficiency of methacrylate-based cements containing an iodonium salt. *Dental Materials*. 29(12):1251-1255.

Groten M, Girthofer S, Probster L. 1997. Marginal fit consistency of copy-milled all-ceramic crowns during fabrication by light and scanning electron microscopic analysis in vitro. *J Oral Rehabil*. 24(12):871-881.

Hofmann N, Papsthart G, Hugo B, Klaiber B. 2001. Comparison of photo-activation versus chemical or dual-curing of resin-based luting cements regarding flexural strength, modulus and surface hardness. *J Oral Rehabil*. 28(11):1022-1028.

