

EFEITOS DO MODO DE ATIVAÇÃO DA POLIMERIZAÇÃO E ENVELHECIMENTO ACELERADO SOBRE A RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DE CIMENTOS RESINOSOS DUAL

Carlos Allan de Lima Rosendo
Ana Carolina Omena Barbosa Silva
Jefersson Tomio Sanada
Thiago Amadei Pegoraro
Faculdade de Ciências Biológicas e da Saúde

RESUMO: Este estudo teve como objetivo avaliar os efeitos de variações no protocolo de ativação e envelhecimento acelerado na resistência à tração de cimentos resinosos dual. O envelhecimento acelerado foi determinado pela armazenagem dos cimentos, em suas embalagens originais, e após os testes iniciais, em estufa a 37°C por 12 semanas. Os cimentos foram manipulados de acordo com as instruções dos fabricantes e ativados por luz imediatamente (controle) ou mantidos no escuro por 15 minutos, permitindo a reação química (Exp 1). Logo, a propriedade mecânica de resistência à tração foi significativamente afetada pelo modo de polimerização e envelhecimento dos cimentos resinosos de polimerização dual.

PALAVRAS-CHAVES: Cimento Resinoso Dual. Modo de polimerização. Envelhecimento. Propriedades Mecânicas.

ABSTRACT: This study aimed to evaluate the effects of different activation protocol and accelerated aging on microtensile strength of dual curing resin cements. Accelerated aging was determined by storage of cement, in their original packaging, and after initial tests in an oven at 37°C for 12 weeks. The cements were handled according to manufacturers' instructions and light-activated immediately (control) or kept in the dark for 15 minutes, allowing the chemical reaction, without photoactivation (Exp 1). The effects of aging were material dependent. Thus, the mechanical property of tensile strength was significantly affected by the mode of curing and aging of the dual-curing resin cements.

KEY WORDS: Dual Resin Cement. Mode of polymerization. Aging. Mechanical Properties.

INTRODUÇÃO

Procedimentos clínicos que integram trabalhos de coroas totais, facetas estéticas, “inlays” e “onlays”, pinos endodônticos e próteses fixas, os quais são rotineiramente fixados ao substrato dental pelo uso de cimentos resinosos adesivos de polimerização dual, estão cada vez mais sendo utilizados na Odontologia contemporânea.

Vários estudos têm questionado a habilidade de cimentos resinosos de polimerização auto ou dual para efetivamente se unirem com sistemas adesivos simplificados (Carvalho et. al., 2004; Pegoraro et. al., 2007). A possibilidade de ocorrência de fenômenos adversos entre sistemas adesivos simplificados e resinas de polimerização química ou dual tem profundas implicações na prática clínica. Isso ocorre por meio de dois mecanismos, os quais são a incompatibilidade com resinas compostas de polimerização química ou dual e a permeabilidade ao fluxo de água desses adesivos.

Outro fator adverso, porém intrínseco dos cimentos, é o mecanismo de polimerização empregado nesses tipos de materiais. Como regra geral, sabe-se que os cimentos dual devem ser misturados, aplicados e em seguida fotoativados. A fotoativação imediata assegura a estabilidade inicial necessária para suportar tensões clínicas e a polimerização química deverá assegurar o alcance de suas propriedades máximas ao longo do tempo. Ainda que deflagrados de modo independente, os dois modos de polimerização iniciam uma dinâmica de formação de radicais livres e conversão de monômeros que naturalmente se sobrepõem durante a fase de polimerização. Assim, o enrijecimento de cadeias poliméricas iniciadas pela fotoativação (mais rápida) pode dificultar a movimentação espacial das mesmas, impedindo a posterior conclusão da polimerização química (mais lenta), resultando em um menor grau de conversão e conseqüente alteração das propriedades mecânicas (Peutzfeldt e Asmussen, 2005).

Afirmações recentemente lançadas na literatura, como a de que “nem todos cimentos resinosos de dupla polimerização podem ou devem ser fotoativados” para atingirem propriedades máximas (Miller, 2005), levantam questionamentos sobre a real necessidade de foto-ativação imediata dos cimentos. À parte das conseqüências sobre as propriedades mecânicas do cimento e sua performance clínica, cimentos de polimerização dual que apresentam mecanismo de auto polimerização deficiente ou mecanismo de auto-polimerização que é comprometido pela foto-ativação podem apresentar alterações nas suas características de união com os adesivos. A resposta para este e outros questionamentos sobre o modo de polimerização dos cimentos pode gerar uma mudança nos conceitos e, principalmente, na conduta clínica de emprego dos mesmos.

Outros estudos apontam para a problemática da degradação dos cimentos durante a armazenagem. Demonstrou-se que, após o envelhecimento acelerado, alguns cimentos podem apresentar alteração nos seus tempos de trabalho e presa (SHARP, 2005). É sabido que cimentos resinosos de polimerização dual apresentam seu mecanismo de autopolimerização baseado na reação REDOX (oxi-redução), que acontece entre o peróxido de benzoíla (pasta catalisadora) com as aminas aromáticas terciárias (pasta base). Aliado a isso, uma ou ambas as pastas contêm em sua composição um componente foto-sensível, responsável pelo mecanismo de ativação pela luz. A velocidade da reação de autopolimerização é controlada pela presença de inibidores, que são responsáveis por permitir um tempo de trabalho adequado após a mistura das pastas, e pela quantidade relativa de peróxido e aminas terciárias responsáveis pelo tempo de presa e conseqüente desenvolvimento da polimerização.

Os inibidores e os peróxidos presentes na composição do cimento são componentes químicos orgânicos e, assim sendo, são susceptíveis aos fenômenos de degradação sob armazenagem (Pegoraro, 2007). Por todos esses fatores, os cimentos resinosos têm prazo de armazenagem limitado e alterações no mecanismo de polimerização podem ocorrer durante esse período. O método conhecido como “Envelhecimento Acelerado” (Sharp, 2005) proporciona condições de simular as alterações nos materiais que poderão comprometer a sua função em um curto espaço de tempo. A armazenagem em temperatura elevada acelera o processo de degradação do peróxido e dos inibidores. Um período de armazenagem do material em ambiente escuro à 37°C por 12 semanas corresponde, por exemplo, a aproximadamente 9 meses de prazo de validade em temperatura ambiente (CLARK, 1991). Esse processo de envelhecimento simula, de forma mais rápida, as condições em que o material se encontra em longo prazo, sendo conveniente para pré-testes de aprovação realizados pela indústria, bem como para pesquisas laboratoriais longitudinais.

Diante da problemática que aparentemente envolve esses tipos de materiais, o projeto em questão propõe avaliar cimentos resinosos de polimerização dual, com diferentes modos de ativação da polimerização, e suas possíveis relações com a propriedade mecânica de tração, através de teste de resistência antes e após o processo de envelhecimento acelerado.

Portanto, o objetivo geral do presente projeto é o de avaliar os efeitos do modo de ativação da polimerização e envelhecimento acelerado sobre a resistência à tração de cimentos resinosos dual. Já o objetivo específico é de testar a hipótese de que o modo de ativação da polimerização e envelhecimento acelerado não alteram a resistência à tração de cimentos resinosos dual.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Todos os espécimes para o teste de resistência mecânica à tração foram confeccionados a partir do preenchimento de tubos de polietileno (cargas de caneta Bic[®]) como matriz, previamente esvaziados, limpos e secos. Os cimentos resinosos foram manipulados de acordo com as instruções dos fabricantes e inseridos na luz dos tubos com auxílio de seringas de pressão manual de 1ml (seringa de insulina – Injex[®], São Paulo, Brasil) a fim de se evitar a presença de bolhas, através da pressão exercida pelo ar da seringa durante a inserção. Após a inserção do cimento resinoso no tubo, foram ativados de acordo com o seu respectivo grupo e seccionados em espécimes de 10,0 mm de comprimento, por meio de um disco diamantado em baixa rotação e refrigeração abundante.

Cada palito foi então removido do tubo de polietileno seccionado, através do uso de uma sonda exploradora empurrando o palito do tubo. Os espécimes obtidos foram fixados em um dispositivo rotatório e desgastados com o auxílio de uma broca diamantada esférica N^o 1016 (KG Sorensen[®]) em alta rotação na sua região central, com a conformação de uma ampulheta com área de secção transversal na sua região mais central de 1.0 mm². Esse desgaste é necessário para induzir um local padronizado de ruptura do material, também conhecido como técnica de “trimming” (PASHLEY, 1999). Todos os espécimes foram previamente avaliados em um microscópio óptico (OPMI pico[®], Carl Zeiss, Oberkochen, Germany), em aumento de 30x, a fim de verificar a integridade estrutural dos mesmos. Para cada grupo foram confeccionados 5 espécimes (tubo de polietileno) de cada cimento resinoso e seus respectivos grupo controle e grupos experimentais. Os espécimes foram individualmente afixados às extremidades de um dispositivo especial de tração com cola à base de cianoacrilato e montado na máquina de ensaios (Vitrodyne[®], V-1000, ChatillonBros. Co., Greensboro, NC, EUA).

A resistência foi ensaiada por aplicação de forças de tração, a uma velocidade de 0,6 mm/min (PASHLEY, 1999). Após a fratura dos espécimes, estes foram removidos do dispositivo e a área de secção transversal, no local da fratura, medida com um paquímetro digital (Mitutoyo[®], Japão) até a aproximação de 0,01 mm. Esse valor de área é utilizado para o cálculo da resistência mecânica à tração, que é expressa em Mega Pascal (MPa). O teste de resistência à tração foi realizado com o material em seu estado novo e foi repetido novamente após o processo de envelhecimento acelerado. Esse processo consiste do armazenamento do “kit” do cimento em questão, em estufa por 12 semanas a uma temperatura de 37C.

Os grupos foram divididos de acordo com modo de ativação da polimerização de cimentos resinosos dual, sendo fotoativados e ativados de forma exclusivamente química.

Grupo controle: todos os materiais foram manipulados de acordo com o tempo descrito nas instruções do fabricante. Neste grupo, os cimentos de ativação dual foram fotoativados após o tempo de mistura recomendado pelo fabricante, de acordo com o tempo de fotoativação descrito pelo mesmo.

Grupo Experimental 1: os cimentos foram manipulados de acordo com o tempo descrito pelo fabricante e sua fotoativação foi suprimida por um período de 15 minutos.

Foram utilizados dois materiais com grande utilização pelos cirurgiões – dentistas e vendidos em todo mundo. Tais materiais são cimentos resinosos de ativação da polimerização de forma dual chamados de RelyX ARC® (3M ESPE, EUA) e Duolink® (BISCO, Inc, EUA).

A análise estatística dos dados compilados foi investigada através da análise de variância a dois critérios (ANOVA) e teste de Tukey, isolando cada material utilizado, objetivando assim a comparação entre valores de resistência mecânica à tração dos diferentes modos de ativação da polimerização com a condição de envelhecimento. Toda a análise estatística foi realizada empregando o pacote estatístico Sigma Stat 2.5 (Jandel Scientific, USA) com nível de significância de $\alpha = 5\%$.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

ANOVA e teste de Tukey revelaram influência significativa do modo de polimerização e envelhecimento acelerado ($p < 0.05$) na propriedade mecânica de micro-tração de cimentos resinosos de polimerização dual. Os valores médios de resistência à tração (Mpa – Mega Pascal) e desvio padrão (DP), bem como a análise de significância estatística está descrito na tabela 1.

Tabela 1: Os resultados estão descritos a seguir (MPa \pm DP):

Materiais	Grupo Controle envelhecido	Grupo Experimental 1 envelhecido
RelyX ARC® (3M ESPE)	52,88 \pm 8,87 *	43,46 \pm 6,35 * ‡
Duolink® (Bisco, Inc)	69,46 \pm 14,42	68,04 \pm 10,89
	62,79 \pm 18,66	53,03 \pm 17,43

* Indica diferença estatisticamente significativa entre novo vs. envelhecido;

‡ Indica diferença estatisticamente significativa com relação ao GRUPO CONTROLE;

As médias dos valores do teste de micro-tração, independentemente do material, do modo de polimerização e envelhecimento acelerado variaram de 40,12 \pm 9,31 à 69,46 \pm 14,42 no grupo controle e de 12,86 \pm 4,58 à 68,04 \pm 10,89 no grupo experimental 1.

Os resultados de resistência a tração, diminuíram significativamente (* **asterisco**) após o envelhecimento acelerado dos cimentos no grupo controle ($p < 0.05$), especialmente para o material RelyX ARC[®]. No grupo experimental 1, pode-se notar o mesmo comportamento para o mesmo material. Tal comportamento também foi observado para o material Duolink[®], porém sem diferença estatisticamente significativa.

Com base nos resultados obtidos, pode-se observar que, o envelhecimento afetou dramaticamente a capacidade de polimerização exclusivamente química dos cimentos dual, e um material não apresentou habilidade suficiente de polimerização química independentemente da condição de envelhecimento ($p < 0.05$).

Pode-se dizer que os resultados obtidos nesse projeto, estão de acordo com o descrito por Ruggerberg em 1999, onde todos os cimentos dual devem ser fotoativados para que atinjam suas propriedades mecânicas máximas, ou pelo menos aceitáveis do ponto de vista laboratorial e clínico. Não foi observado o comprometimento da resistência à tração quando a foto-ativação foi aplicada para os cimentos dual em questão, o que não vai de acordo com os dados demonstrados por Valverde em 2005. Em um material que apresenta um mecanismo dual de polimerização, é possível que as reações se sobreponham ou até que a formação de uma cadeia deflagrada pela foto-ativação cause impedimentos espaciais para que a mesma cadeia participe da reação química. Variações dessa natureza podem determinar a formação de um polímero que apresente, por exemplo, alto grau de conversão, mas baixa densidade de ligações cruzadas (Peutzfeldt, 2004).

É interessante notar, entretanto, que alterações de grau de conversão causadas por diferentes modos de polimerização, não necessariamente afeta propriedades mecânicas de alguns materiais (Peutzfeldt, 2004). Isto ocorre provavelmente pela falta de relações lineares entre o grau de conversão e a densidade de ligações cruzadas do polímero. À parte das conseqüências sobre as propriedades mecânicas do cimento e sua performance clínica, cimentos de polimerização dual que apresentam mecanismo de auto polimerização deficiente ou mecanismo de auto-polimerização que é comprometido pela foto-ativação podem apresentar alterações nas suas características de união. Outros estudos apontam para a problemática da degradação dos cimentos durante a armazenagem. Demonstrou-se que, após o envelhecimento acelerado, alguns cimentos podem apresentar alteração nos seus tempos de presa (Sharp, 2005). É sabido que cimentos resinosos de polimerização dual geralmente apresentam seu mecanismo de presa baseada na reação REDOX, que acontece através da reação entre o peróxido de benzoíla (pasta catalisadora) com as aminas aromáticas terciárias (pasta base). Aliado a isso, uma ou ambas as pastas contêm em sua composição um componente foto-sensível, responsável pelo mecanismo de ativação pela luz. A velocidade da reação de auto polimerização é controlada pela presença de inibidores, que são responsáveis por permitir um tempo de trabalho adequado após a mistura das pastas, e pela quantidade de peróxido e aminas terciárias responsáveis pelo desenvolvimento da polimerização.

Os inibidores e os peróxidos presentes na composição do cimento são componentes químicos orgânicos, e assim sendo, são susceptíveis aos fenômenos de degradação sob armazenagem (Carvalho, 2004). Por esses fatores, os cimentos resinosos têm prazo de armazenagem limitado e alterações no mecanismo de polimerização podem ocorrer durante esse período. As alterações resultam em um cimento resinoso instável, causando conseqüente alteração no tempo de trabalho e de endurecimento do material.

Dessa forma, cimentos resinosos com tempo de trabalho e de presa aumentados, podem comprometer os mecanismos de união com sistemas adesivos simplificados. Os efeitos das reações químicas adversas (incompatibilidade) e permeabilidade dos

sistemas adesivos simplificados com os cimentos resinosos são tempo – dependentes (Pegoraro, 2007). Assim, cimentos que apresentem o tempo de polimerização aumentado tornam-se mais propensos a sofrerem as reações adversas com o sistema adesivo.

O potencial de polimerização dos componentes da polimerização química e foto polimerização presentes nos cimentos de polimerização dual variam grandemente de acordo com diferentes marcas comerciais (El-Badrawy, 1995; Rueggeberg, 1993; Peutzfeldt, 1995), como também foi observado nos resultados desse estudo em particular. Por outro lado, inibidores presentes nas pastas base e catalisadoras dos cimentos resinosos dual podem interferir com o início da reação de polimerização induzida pela luz, o qual pode ser mais evidente após o envelhecimento acelerado, como descrito em nossos resultados. De acordo com outro estudo (Darr, 1995), se a polimerização química fosse o único mecanismo de polimerização, os materiais com mecanismo de auto-polimerização comprometidos poderiam gerar problemas clínicos potenciais como deslocamento da restauração e vulnerabilidade às cargas oclusais imediatamente à cimentação.

Os resultados desse projeto demonstraram que o efeito do modo de polimerização é material dependente no modo exclusivamente químico. O envelhecimento também afetou significativamente a habilidade de polimerização química dos cimentos. Em outros estudos (Pegoraro, 2008; Hofmann, 2001; Rueggerberg, 1993) foram reportados resultados baixos relacionados à propriedades mecânicas quando os cimentos foram quimicamente ativados, os quais acordam com os resultados desse projeto. Clinicamente, a espessura das restaurações indiretas tem papel importante na atenuação da luz e conseqüentemente determinam uma diminuição nos valores de dureza e tração, bem como o grau de conversão dos cimentos resinosos de polimerização dual (El Mowafy, 2000; Rueggeberg, 1993).

CONCLUSÃO

A propriedade mecânica de resistência à tração foi significativamente afetada pelo modo de polimerização e envelhecimento dos cimentos resinosos de polimerização dual. Portanto, a hipótese proposta pelo presente estudo foi rejeitada.

REFERÊNCIAS

- CARVALHO, R.M., PEGORARO, T.A., TAY, F.R., PEGORARO, L.F., SILVA, N.R.F.A., DH Pashley. Adhesive permeability affects coupling of resin cements that utilize self-etching primers to dentin. **J Dent**, v.32, p.55-65, 2004.
- PEGORARO, T.A., SILVA, N.R.F.A., CARVALHO, R.M. Cements for use in esthetic dentistry. **Dent Clin N Amer**, v.51, p.453-471, 2007.
- PEUTZFELDT, A., ASMUSSEN, E. Investigations on polymer structure of dental resinous materials. **Trans Acad Dent Mater**, v.18, p. 81-104, 2004.
- RUEGGERBERG, F.A., CAUGHMAN, W.F., CHAN, D.C., Novel approach to measure composite conversion kinetics during exposure with stepped or continuous light-curing. **J Esthet Dent**, v.11 n.4, p.197-205, 1999.

VELARDE, M.E., MILLER, M.B., MARIÑO, K.L., DIAZ, C.P., IGLESIAS, I.R., OLIVARES, G., **Hardness of dual-cure resin cements using three polymerization methods.** Disponível em: http://iadr.confex.com/iadr/2005Balt/techprogram/abstract_61904.htm. Acesso em: 13 mar.2010.

MILLER, M.B., Do we really need dual-cure cements? **Acad Gen Dent.** P.494-495, 2004.

FONSECA, R.G., SANTOS, J.G., ADABO, G.L., Influence of activation modes on diametral tensile strength of dual curing cements. **Braz Oral Res**, v.19, n.4, p.267-71, 2005.

SHARP, L.J., YIN, R., KANG, W.H., SUH, B.I., **Comparison of curing of resin cements.** Disponível em: http://iadr.confex.com/iadr/2005Balt/techprogram/abstract_60685.htm. Acesso em 12 fev. 2010.

PASHEY, D.H., CARVALHO, R.M., ANO, H., NAKAJIMA, M., YOSHIYAMA, M., SHONO, Y., FERNANDES, C.A., TAY, F.R., The microtensile bond test: A review. **J Adhesive Dent**, v.1, p.299-309, 1999.

SANTOS, G.C., EL-MOWAFY, O., RUBO, J.H., SANTOS, MJMC. Hardening of dual-cure resin cements and a resin composite restorative cured with Qth and Led curing units – **Journal of the Canadian Dental Association**, v.70, n.05, p.323-328, 2004.

RUEGGERBERG, F.A., CAUGHMAN, W.F., The influence of light exposure on polymerization of dual-cure resin cements. **Operative Dentistry**, v.18, p.48-55, 1993.

DARR, A.H., JACOBSEN, P.H., Conversion of dual-cure luting cements. **Journal of Oral Rehabilitation**, v.22, p.43-47, 2005.

MENDONÇA, J.S., SOUZA, M.H.S., CARVALHO, R.M., Effect of storage time on microtensile strength of poliacid-modified resin composites. **Dental Materials**, v.19, p.308-312, 2003.

FRAGA, R.C., FRAGA, LRL., PIMENTA, A.F., Physical Properties of resinous cements: an in vitro study. **Journal of Oral Rehabilitation**, v.27, p.1064-1067, 2003.

EL-BADRAWY, W.A., EL-MOWAFY, O.M., Chemical versus dual curing of resin inlay cements. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v.73, p.515-524, 1995.

CLARK, GS. Shelf life of medical devices. In: Microbiology, **Food and Drug Administration**, 1991.