

Avaliação do efeito de primers experimentais a base de fósforo e enxofre em ligas metálicas

CARIANNE MENDES DE ALMEIDA¹; ALINE OLIVEIRA OGLIARI, EVANDRO PIVA, KATERINE JAHNECKE PILOWNIC²; FABRÍCIO AULO OGLIARI³

¹*Faculdade de Odontologia - UFPel – carianne_ma@yahoo.com.br*

²*Faculdade de Odontologia - UFPel*

³*Engenharia de Materiais - UFPel - ogliari@gmail.com*

1. INTRODUÇÃO

As restaurações metalocerâmicas, embora não tenham uma vantagem estética quando comparadas aos sistemas cerâmicos, ainda são muito usadas em reabilitação oral devido à sua resistência mecânica e baixo custo (CHUNG, 1997; OZCAN, 2002). Além disso, são o material de primeira escolha em casos que a porção remanescente do dente está muito fragilizada. Para o sucesso dessas restaurações, é necessária uma união entre o metal e a cerâmica através de embricamento micromecânico e adesão química (MINAMI, 2013). Tal adesão requer a combinação das propriedades, tanto da liga metálica quanto do sistema cerâmico utilizado (TAIRA, 2008; YOSHIBA et al., 1996).

As ligas metálicas normalmente usadas são de níquel-cromo (NiCr), prata-paládio (AGPd) e prata-ouro (AgAu). A fim de promover longevidade e resistência das restaurações metalocerâmicas, essas ligas necessitam de um tratamento de superfície do metal apropriado (SANOHKAN et al., 2012). A partir daí sistemas adesivos têm sido utilizados como alternativas viáveis para promover adesão entre as ligas e os compósitos de cimentação (DENEHY et al., 1998).

Os adesivos autocondicionantes contendo HEMA-P, por exemplo, promovem a adesão entre o esmalte do dente e as ligas de metal. Um outro método simples na obtenção desse tipo de ligação é o tratamento de superfície de ligas de metais preciosos com enxofre (SUZUKI et al., 1999). O metacrilato de 2,3-epithiopropyl (ETMA) tem características interessantes para a ligação à dentina, além de ser um monômero relativamente simples para a síntese de alto rendimento (OGLIARI et al., 2006). Vários primers comercialmente disponíveis, tais como V-Primer (Sun Medical Co., Japão) e liga Primer (Kuraray Co Medical Japão) tem monômeros à base de enxofre na sua composição. Estes monômeros são capazes de aumentar a resistência de união dos metais preciosos, principalmente em ligas de prata-paládio (MATSUMURA, 1996; MONYA, 1998).

O objetivo deste estudo foi avaliar o efeito de três primers experimentais sintetizados a partir de monômeros fosforados e sulfurados sintetizados (HEMA-P, ETMA e uma mistura de HEMA-P / ETMA) na união de ligas metálicas de níquel-cromo (NiCr), prata-paládio (AGPd) e prata-ouro (AgAu).

2. METODOLOGIA

2.1 Síntese do HEMA-P

Em um balão foi adicionado 50mL de cloreto de metileno e 4,82 mmol de pentóxido de fósforo, sobre agitação vigorosa com uma barra magnética. Com um

funil, 29mmol de 2-hidroxietil metacrilato foi adicionado lentamente durante 1 h. Em seguida, a reação foi realizada em temperatura ambiente durante 5 h. O produto foi filtrado, e adicionado 0,006 g de fenol-2,6-di-terc-butil-4-metil. O solvente foi removido num evaporador rotativo. O concentrado foi caracterizado por FTIR e confirmado por ^1H RMN.

2.2 Síntese do ETMA

10 g (0,07 mol) de metacrilato de glicil (Sigma-Aldrich Co, EUA) foi dissolvido em 80 mL de éter dietílico e 20 mL de iso-propanol. A esta mistura, 5,9 g (0,078 mol) de NH_4SCN (Nuclear, Brasil) e 0,5 g de nitrato de amônio (Vetec, Brasil) foram adicionados. O sistema foi deixado numa atmosfera inerte à temperatura ambiente durante 6 h. O solvente foi eliminado num evaporador rotativo e o produto foi isolado por destilação a vácuo. O produto obtido foi caracterizado e confirmado por ^1H RMN como descrito em estudo anterior (OGLIARI et al., 2006). A pureza foi determinada por cromatografia em fase gasosa (Shimadzu GC-17A Cromatógrafo de Gás, equipado com um detector FID).

2.3 Formulação dos Primers

Três primers experimentais foram preparados. Soluções de 5% em massa, de HEMA-P, 5% em massa ETMA, 2,5% em massa de HEMA-P + 2,5% em massa de ETMA foram obtidos. Três primers experimentais (HEMA-P, ETMA e HEMA-P / ETMA) e um primer disponível comercialmente (Alloy Primer, Kuraray Medical Co., Kurashiki, Japão) foram testados. Foi utilizado para cada primer, três tipos de ligas metálicas: NiCr (Wiron, Bego GmbH & Co., Bremen, Alemanha), AgAu (Minigold, Ivoclar Vivadent Inc., Mississauga, Canadá), AgPd (Castwell, GC Dental Industrial Co., Tóquio, Japão).

2.4 Preparação das amostras

As ligas foram fundidas e discos (3,0mm X 10,0mm) foram confeccionados e incluídos em resina acrílica. Essas amostras foram polidas com lixas de SiC #320, #400, #600 e #1200, para padronização da superfície. Os espécimes foram limpos com ultrassom em água destilada durante 10 minutos e secos com jatos de ar.

O primer foi aplicado na superfície da liga durante 5 s, seco por 10 s e uma camada de Adper Scotchbond (3M ESPE, Saint Paul, MN, EUA) foi aplicada com ativação de 40 s utilizando uma unidade de diodo emissor de luz (Radii; SDI, Bayswater Victoria, Austrália) com irradiância de $1.200 \text{ mW} / \text{cm}^2$. O cimento resinoso RelyX ARC (3M ESPE, Saint Paul, MN, EUA) foi misturado de acordo com as instruções do fabricante e colocado sobre um molde de elastômero cilíndrico (1,5mm X 1,0mm), coberto com uma tira de poliéster e lâmina de vidro, e fotoativado durante 40 s. As amostras foram armazenadas em água destilada a 37°C , durante 24 h.

2.5 Resistência de união ao cisalhamento e análise de falhas

Para o ensaio, um fio de aço fino (diâmetro 0,2 mm) foi colocado ao redor dos cilindros e alinhado com a interface de união, sendo então submetidos ao teste de microcisalhamento em máquina de ensaios mecânicos (EMIC DL 500, São José dos Campos, PR, Brasil) a uma velocidade de 0,5mm/min..Os valores de resistência de união foram obtidos em Mpa. Para cada grupo, foram testadas 12 amostras. Os dados foram submetidos a ANOVA duas vias e teste Student–Newman–Keulspost-hoc ($p < 0,05$). Os espécimes fraturados foram examinados

sob aumento de 100x em microscopia óptica. O modo de falha foi classificado de três modos: falha adesiva, coesiva (apenas restos de cimento) e mista (quando restos de cimento foram identificados na superfície da liga após a fratura).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A resistência ao cisalhamento e análise do modo de falha são mostrados na Tabela 1. Alloy Primer mostrou resistência de união estatisticamente superior com a liga AgPd, enquanto uma resistência de união significativamente inferior foi encontrada quando foi usado uma liga com NiCr ($p < 0,05$). A liga AgPd apresenta em sua composição o monômero ácido (VBATDT), que é um composto contendo enxofre polimerizável capaz de aumentar a resistência de união de metais preciosos. Essa resistência de união elevada também se deve ao fato da presença do monômero MDP o qual afeta positivamente o efeito do VBATDT, em especial aqueles em que Ag está presente na composição da liga. Assim, a força de união elevada encontrada para ligas AgPd está provavelmente relacionado com a eficácia na ligação que resulta da presença destes monômeros (KADOMA, 2003).

Tabela 1. Média e desvio padrão da resistência de união ao cisalhamento (Mpa) e modos de falha.

Primers	Ligas metálicas			Modo de falha	
	NiCr	AgPd	AgAu	Mista	Adesiva
Alloy Primer	^C 7.5 (2.4) b	^A 32.6 (4.6) a	^B 24.0 (3.2) a	70%	30%
HEMA-P	^C 15.4 (5.3) a	^A 23.9 (3.4) b	^B 18.8 (3.5) ab	0	100%
ETMA	^C 15.3 (6.7) a	^B 19.9 (4.1) c	^A 21.0 (5.7) ab	25%	75%
HEMA-P/ETMA	^B 8.5 (3.5) b	^A 18.2 (4.2) d	^A 17.4 (4.2) b	0	100%

Letras maiúsculas diferentes indicam diferenças estatisticamente significativas na mesma linha e letras minúsculas diferentes indicam diferenças estatisticamente significativas na mesma coluna.

Os grupos de HEMA-P e ETMA mostraram um desempenho semelhante quando usado em liga NiCr e também superiores aos primers pertencentes ao grupo HEMA-P / ETMA ($p < 0,05$). Isto justifica-se pelo fato do mecanismo de ligação entre monômeros ácido e ligas de metais não-preciosos, ocorre através da interação entre a camada passiva de óxidos formadas sobre a superfície do metal e os ácidos hidrofóbicos dos monómeros funcionais presentes em produtos adesivos. No que se refere às superfícies de metal precioso, a formação da camada de óxido de pouca expressão pode prejudicar a ligação química dos primers (ECHIZENYA, 1992).

Enquanto o primer comercial mostrou uma predominância de falhas mistas (70%), a predominância de falha adesiva foi detectada em primers experimentais.

4. CONCLUSÕES

A escolha dos monômeros é essencial no desempenho de primers destinados a adesão de ligas metálicas para uso odontológico.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CHUNG, KH. Bonding strengths of porcelain repair systems with various surface treatments. **Journal Prosthetic Dentistry**, v. 78, n. 3 p. 267-274 , 1997.

DENEGY, G. Intraoral repair of cosmetic restorations, **Dental Clinics of North America**, v. 42, n. 4, p. 719-737, 1998.

KADOMA, Y. Chemical structures of adhesion promoting monomers for precious metals and their bond strengths to dental metals, **Dental Materials Journal**, v. 22, n. 3, p. 343-358, 2003.

MINAMI, H. Effect of adhesion promoting monomer addition to MMA-TBBO resin on bonding to pure palladium. **Dental Materials Journal**, v. 32, n. 1, p. 173-180, 2013.

OGLIARI, F. 2,3-Epithiopropyl methacrylate as functionalized monomer in a dental adhesive, **Journal of Dentistry**, v. 34, n. 7, p. 472-477, 2006.

OZCAN, M. Clinical study on the reasons for and location of failures of metal–ceramic restorations and survival of repairs. **International Journal Prosthodont**, v. 15, n. 3, p. 299-302, 2002.

SANOHKAN, S. Shear bond strength between autopolymerizing acrylic resin and Co-Cr alloy using different primers, **Dental Materials Journal**, v. 31, n. 5, p. 765-771, 2012.

SUZUKI, M. A study on the adsorption structure of an adhesive monomer for precious metals by surface-enhanced Raman scattering spectroscopy, **Biomaterials**, v. 20, n. 9, p. 839-845, 1999.

TAIRA, Y. Effects of primers containing sulfur and phosphate monomers on bonding type IV gold alloy. **Journal of Dentistry**, v. 36, n. 8, p. 595-599, 2008.

YOSHIDA, K. Shear bond strengths of three resin cements used with three adhesive primers for metal. **The Journal of prosthetic dentistry**, v. 75, n. 3, p. 254-261, 1996.