

## **METACRILATO PIPERONÍLICO UTILIZADO COM COINICIADOR COPOLIMERIZÁVEL DE ALTA BIOCOMPATIBILIDADE**

**ANDRESSA GOICOCHEA MOREIRA<sup>1</sup>; ALINE OGILIARI<sup>2</sup>, FABRICIO AULO  
OGILIARI<sup>3</sup>, EVANDRO PIVA<sup>4</sup>; GIANA DA SILVEIRA LIMA<sup>5</sup>**

<sup>1</sup>Faculdade de Odontologia - UFPel – andressagoicocheaa@gmail.com

<sup>2</sup>Faculdade de Odontologia - UFPel – alineso.odonto@yahoo.com.br

<sup>3</sup>Faculdade de Odontologia - UFPel – ogliari@gmail.com

<sup>4</sup>Faculdade de Odontologia – UFPel – evpiva@gmail.com

<sup>5</sup>Faculdade de Odontologia – UFPel – gianalima@gmail.com

### **1. INTRODUÇÃO**

As aminas terciárias são amplamente utilizadas como iniciadoras apresenta polimerização radicalar ativada por luz. A característica nucleofílica apresentada principalmente pelas aminas terciárias às torna excelentes doadoras de prótons na polimerização (ANDRZEJEWSKA, 2001). No entanto, apesar do bom desempenho como iniciadoras da polimerização, as aminas apresentam potencial citotóxico e mutagênico (ALBRECHT; STEPHENSON, 1988).

A substituição de amina terciária por derivados de benzodioxolas em um sistema de fotoiniciação binário (canforoquinona + benzodioxola) de uma blenda modelo, apresenta desempenho satisfatório e similar aos sistemas convencionais compostos por CQ e amina (LIU e cols. 2007). Estes derivados são potencialmente biocompatíveis sendo substâncias promissoras para substituição das aminas. O objetivo desse trabalho foi a realização da síntese de uma nova molécula, o metacrilato piperonílico, ainda não descrita na literatura e com potencial aplicação como um iniciador copolimerizável de alta biocompatibilidade para sistemas de polimerização radicalar fotoiniciados.

A abordagem a ser realizada consiste em utilizar como material de partida o álcool piperonílico, um iniciador de eficiência já conhecida e de reduzida citotoxicidade. Uma característica peculiar do álcool piperonílico é a presença em sua estrutura molecular, de sítio com labilidade suficiente para a promoção de reações específicas. Dessa forma é hipotetizado que substituindo o grupamento OH presente no álcool piperonílico pela função metacrilato será possível a obtenção de um iniciador de melhor desempenho, uma vez que o mesmo terá a habilidade de copolimerizar juntamente com os demais monômeros do meio. É esperado com tal abordagem, uma maior biocompatibilidade e uma melhoria nas propriedades físico-químicas do polímero.

### **2. METODOLOGIA**

A metodologia foi constituída basicamente de duas etapas começando pela síntese do metacrilato piperonílico seguida pela caracterizações do novo iniciador copolimerizável, ambas detalhadas a seguir.

#### **2.1 Síntese do metacrilato piperonílico**

Para a síntese do metacrilato piperonílico, foram avaliadas duas diferentes rotas sintéticas conforme ilustrado na Figura 1. O produto obtido foi purificado por meio de destilação fracionada e coluna cromatográfica, sendo submetido à

ressonância magnética nuclear protônica e de carbono para confirmação da estrutura.

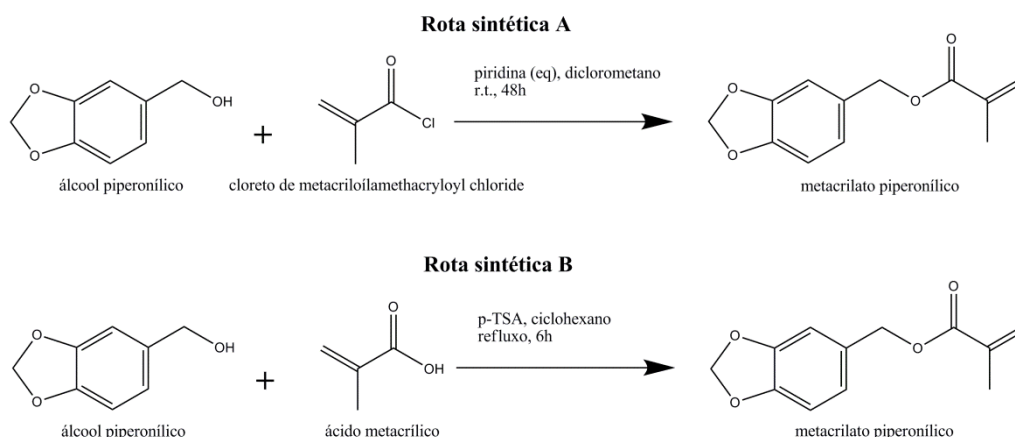


Figura 1. Rotas sintéticas para obtenção do metacrilato piperonílico.

## 2.2 Caracterização do novo coiniçiador copolimerizável

O produto obtido pela síntese será analisado por espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Ressonância magnética nuclear protônica (HRMN) e de Carbono (CRMN). Uma resina adesiva experimental, contendo canforoquinona como fotoiniciador foi formulada para avaliação do desempenho do novo coiniçiador. Posteriormente grupos experimentais foram selecionados: canforoquinona e metacrilato piperonílico ( $G_{CMP}$ ), canforoquinona e amina ( $G_{CA}$ ), e o grupo referência comercial Scotch bond - 3M ( $G_S$ ), foram analisados quanto à cinética de conversão e taxa de polimerização por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier em Tempo Real (RT-FTIR). A resistência de união ao microcisalhamento (RU), dos sistemas adesivos foi testada em esmalte bovino ( $n=10$ /grupo) com superfície previamente polida com pedra pomes e armazenados em água destilada em estufa a 37° por 24h. Na sequência foi realizada a análise do padrão de fratura e análise estatística por ANOVA segundo uma via.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A síntese do metacrilato piperonílico foi obtida com sucesso e confirmada com Análise por espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e Ressonância magnética Protônica (HRMN) e de Carbono (CRMN) .

O Grau de Conversão médio após 20 segundos de fotoativação empregando, o Radii foi de 60% ( $\pm 1,4$ ) para o  $G_{CA}$  e de 82% ( $\pm 5,8$ ) para o  $G_{CMP}$ . A  $T_p$  de  $G_{CMP}$  foi superior aos demais grupos, revelando maior reatividade do novo e potencial coiniçiador obtido neste estudo.

O uso de materiais restauradores diretos, como os compósitos restauradores e sistemas adesivos fotoativados, se apresenta como primeira escolha para o clínico, quando dentes com moderada perda de estrutura tecidual necessitam ser restaurados. Esses materiais a base de metracilatos devem apresentar bom desempenho físico e mecânico. Os sistemas de fotoiniciação utilizados para a polimerização radicalar de materiais odontológicos, a base de matakrilatos,

fotopolimerizáveis usualmente são constituídos por dois componentes: o fotoiniciador, que absorve luz diretamente e co-iniciador, que atua como redutor da reação. Canforoquinona(CQ) e amina constituem o sistema de fotoiniciação mais amplamente utilizado na polimerização radicalar desses materiais (JAKUBIAK et al., 2003, MUSANJE; FERRACANE; SAKAGUCHI, 2009; SCHROEDER; COOK; VALLO, 2008). Apesar desse sistema ser amplamente utilizado, ele apresenta alguns problemas para a estética das restaurações, a CQ apresenta uma coloração fortemente amarelada e a amina por sua vez, pode apresentar um amarelamento com o passar do tempo (NEUMANN et al., 2006, OGUNYINKA, et al., 2007, SHIN; RAWLS, 2009). A amina, apesar de possuir um bom desempenho como co-iniciadoras da polimerização, apresentam potencial citotóxico e mutagênico

Na busca por um novo co-iniciador menos tóxico, vários anti-oxidantes presentes nos alimentos são de grande interesse, pois ligam-se facilmente a radicais livres e não são tóxicos aos tecidos do organismo humano, os derivados das benzodioxolas. Substâncias presentes em manjerição, canela, noz moscada, são menos citotóxicos e apresentam potencial anticariogênico (MICALE; ZAPPALA; GRASSO, 2002, TSENG; TSHENG; LEE, 2001). O emprego desses co-iniciadores em sistemas adesivos mostra-se uma alternativa interessante, considerando a fundamental importância de sua biocompatibilidade.

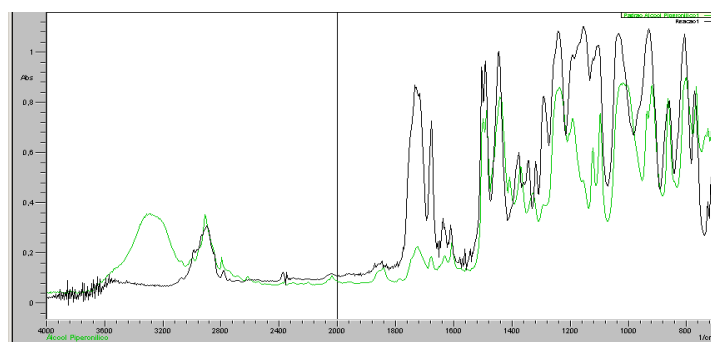


Figura 2. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

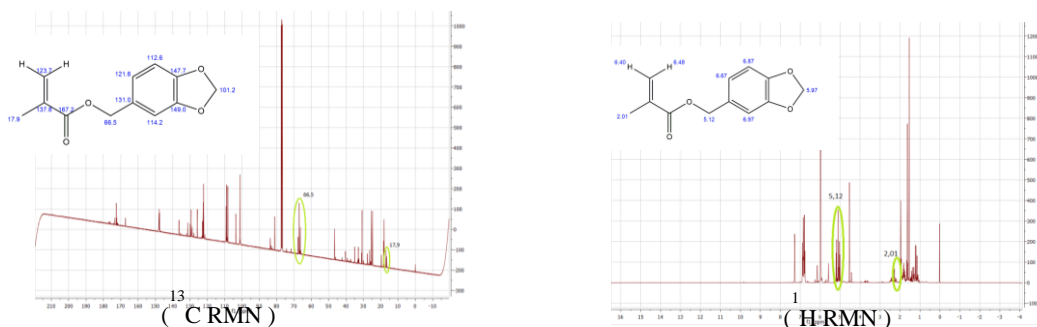


Figura 3. Ressonância Magnética Protônica (HRMN) e de Carbono (CRMN)

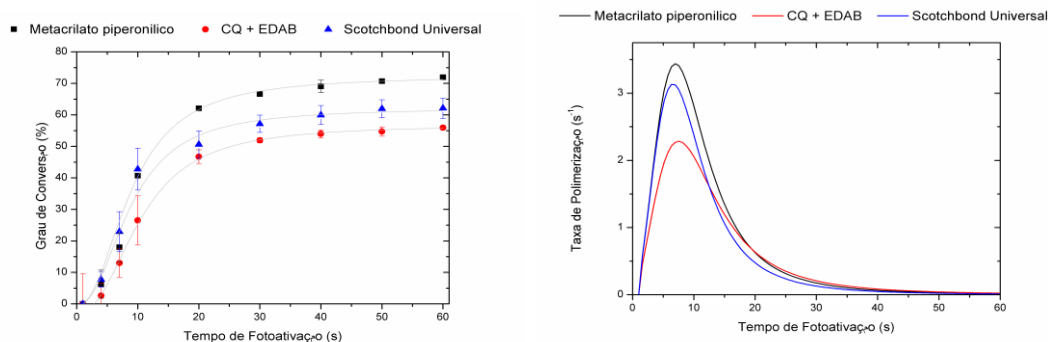


Figura 4. Resultados do grau de conversão e taxa de polimerização dos adesivos avaliados.

A resistência de união ao microcisolamento (RU), dos sistemas adesivos foi testada em esmalte e a RU obtida foi de 21,9 ( $\pm$  8,3) para G<sub>CA</sub>, de 22,5 ( $\pm$  6,4) para G<sub>CMP</sub> e de 27,3( $\pm$  3,6) para G<sub>S</sub>, sem diferença estatisticamente significativa.

#### 4. CONCLUSÕES

O metacrilato piperonílico apresentou desempenho semelhante ou superior à amina terciária, com a vantagem de apresentar uma maior biocompatibilidade em função do seu potencial de copolimerização, representando um reagente alternativo para composições fotopolimerizáveis.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBRECHT, W. N.; STEPHENSON, R. L. **Health hazards of tertiary amine catalysts**. Scand J Work Environ Health, v.14, n.4, p.209-219, 1988.

ANDRZEJEWSKA, E. **Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers**. Progress in Polymer Science, v.26, n.4, p.605-665, 2001.

JAKUBIAK, J.; ALLONAS, X.; FOUASSIER, J. P.; SIONKOWSKA, A.; ANDRZEJEWSKA, E.; LINDEN, L. A.; RABEK, J. F. **Camphorquinone-amines photoinitiating systems for the initiation of free radical polymerization**. Polymer, v.44, n.18, p.5219-5226, 2003.

LIU, S.; SHI, S.; HOU, G.; NIE, J. **Benzodioxole derivative as coinitiator for dental resin**. Acta Odontol Scand, v.65, n.6, p.313-318, 2007.

MICALE, N.; ZAPPALA, M.; GRASSO, S. **Synthesis and antitumor activity of 1,3-benzodioxole derivatives**. Farmaco, v.57, n.10, p.853-859, 2002.

MUSANJE, L.; FERRACANE, J. L.; SAKAGUCHI, R. L. **Determination of the optimal photoinitiator concentration in dental composites based on essential material properties**. Dent Mater, 2009.

SCHROEDER, W. F.; COOK, W. D.; VALLO, C. I. **Photopolymerization of N,N-dimethylaminobenzyl alcohol as amine co-initiator for light-cured dental resins**. Dent Mater, v.24, n.5, p.686-693, 2008.

TSENG, T. H.; TSHENG, Y. M.; LEE, Y. J. **Cytotoxicity effects of di- and tri-hydroxybenzaldehydes as a chemopreventive potential agent on tumor cells**. Toxicology, v.161, n.3, p.179-187, 2001.