

## SISTEMA DE INICIAÇÃO PARA POLIMERIZAÇÃO DE ADESIVOS EM MEIO ÁCIDO E SOLVENTE

PETERSON OLIVEIRA BOEIRA<sup>1</sup>;

CARINE TAIS WELTER MEEREIS<sup>2</sup>; ANDRESSA GOICOCHÉA MOREIRA<sup>3</sup>;

SUZANNE MENDES DE ALMEIDA<sup>4</sup>; EVANDRO PIVA<sup>5</sup>;

IANA DA SIVEIRA LIMA<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Faculdade de Odontologia – peter.oli@hotmail.com

<sup>2</sup> Faculdade de Odontologia – carinemeereis@gmail.com

<sup>3</sup> Faculdade de Odontologia – andressagoicocheaa@gmail.com

<sup>4</sup> Faculdade de Odontologia – juliaguedesa@outlook.com

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

<sup>6</sup> Faculdade de Odontologia – gianalima@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 adesivos simplificados (VAN MEERBEEK et al., 2011). Apesar de esses sistemas adesivos simplificarem a técnica adesiva, misturar todos os ingredientes (monômeros, solventes e sistema de iniciação) no mesmo frasco podem causar alguns problemas como inibição da polimerização OGLIARI et al., 2008; MEEREIS et al., 2016).

Atualmente sistemas binários formados pela associação de um fotoiniciador canforoquinona (CQ) e um co-iniciador (amina terciária) são os sistemas de fotoiniciação mais frequentemente utilizados para a polimerização de monômeros metacrilatos, que compõem os materiais fotopolimerizáveis (LEAL et al., 2012; LEAL et al., 2013). No entanto, CQ se apresenta como um pó de cor amarelo intenso, sua adição causa amarelamento do material, prejudicando quando se deseja cores mais claras (YOSHIDA e GREENER, 1994) e a amina pode sofrer alterações tardias de cor (TAIRA et al, 1988). Além disso, o sistemas binários CQ+amina terciária sofrem uma redução da cinética de polimerização em sistemas adesivos que contém o solvente etanol (OGLIARI et al., 2008) e a amina terciária é quimicamente instável em materiais ácidos, porque uma reação ácido-base pode ocorrer entre os componentes ácidos e aminas básicas para formar sais de amônia quaternário indesejáveis (MEEREIS et al., 2016; OGLIARI et al. 2008), reduzindo assim o grau de conversão e a adesão a dentina com o passar do tempo (MEEREIS et al. 2016)

O hexafluoroantimonato de (7-etoxy-4-metilcumarin-3-il) feniliódônio (P3C-Sb) é um fotoiniciador catiônico de aplicação industrial sob condições de irradiação média de lâmpadas de mercúrio, que apresenta grande potencial na aplicação para polimerização de resinas odontológicas devido ao seu espectro de absorção de luz ser próximo a luz azul (ORTYL e POPIELARZ, 2012).

Este estudo teve como objetivo avaliar o desempenho do P3C-Sb, como componente do sistema de iniciação de um uma resina adesiva experimental contendo diferentes concentrações de solvente etanol e monômero ácido na polimerização.

### 2. METODOLOGIA

## 2.1 Formulação

Uma resina adesiva modelo foi formulada através da mistura de 50% de Bis-GMA, 25% de TEGDMA e HEMA 25%, concentração em massa e empregada na formulação de todos os grupos experimentais avaliados.

Na formulação dos sistemas de iniciação foram realizadas em duas etapas:

- Screening de concentração do iniciador P3C-Sb: P3C-Sb (0,5; 1; 2 e 4 mol%) + EDAB (0,8 mol %). O iniciador P3C-Sb a 2 mol % apresentou o melhor desempenho, sendo a concentração selecionada para a formulação dos grupos experimentais.

- Avaliação de quatro sistemas de iniciações: CQ (0,4 mol %) + EDAB (0,8 mol %); P3C-Sb (2 mol %) + CQ (0,4 mol %); P3C-Sb (2 mol %) + EDAB (0,8 mol %); P3C-Sb (2 mol %) + EDAB (0,8 mol %) + CQ (0,4 mol %).

Para cada sistema de iniciação, diferentes concentrações de solvente (etanol absoluto, Vetec) e monômero ácido 1,3-dimetacrilato de glicerol fosfato (GDMA-P), sintetizado conforme descrito em LEAL et al., 2011, foram adicionados: 0, 10, 20 e 40.

Para realizar a fotoativação foi utilizado uma unidade de luz Bluephase LED polywave (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein), com valor da irradiação de 1000 mW/cm<sup>2</sup> confirmada por um radiômetro digital (Ophir Optronics; Danvers, MA).

## 2.2 Cinética de polimerização

O grau de conversão e a taxa polimerização das resinas adesivas experimentais foram avaliadas em um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de fourier (Shimadzu Prestige 21 espectrômetro; Shimadzu, Japão) equipado com um dispositivo de refletância total atenuada composto por um cristal horizontal de diamante e espelhos com ângulo de 45º (Pike Technologies, Madison, EUA). Um suporte foi acoplado ao espectrofotômetro para fixar a unidade fotoativadora e padronizar uma distância em 5 mm entre a ponta de fibra e a amostra. O software IRSolution (Shimadzu, Columbia, MD, EUA) foi utilizado para monitorar a amostra no modo Happ-Genzel, na faixa espectral de 1500 a 1800 cm<sup>-1</sup>, resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e velocidade de deslocamento de espelhos de 2,8 mm/s, utilizando um scan por segundo durante a fotoativação.

As amostras (3 mL), em triplicata, foram dispensadas sobre o cristal de diamante e monitoradas durante 30s de fotoativação. O grau de conversão foi calculado com base na intensidade das vibrações de alongamento da ligação dupla carbono-carbono alifático (altura do pico) em 1635 cm<sup>-1</sup> e utilizando como padrão interno o estiramento simétrico do anel aromático em 1610 cm<sup>-1</sup> das amostras polimerizadas e não polimerizadas. Os dados de grau de conversão (%) foram plotados e as curvas ajustadas para regressão não linear de Hill. A taxa de polimerização (%.s<sup>-1</sup>) foi calculada a partir do ajuste das curvas do grau de conversão considerando os valores no tempo t subtraído do t<sup>1</sup>.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No screening de concentração, a menor concentração com maior grau de conversão e taxa de polimerização foi P3C-Sb a 2%, além de não saturar a amostra quando adicionado à resina adesiva experimental. Portanto, P3C-Sb na concentração de 2 mol % foi selecionada para compôr os grupos experimentais.

Nos grupos com apenas os fotoiniciadores o grupo que obteve maior grau de conversão e taxa de polimerização foi o grupo com sistema ternário P3C-Sb (2 mols%) + EDAB (0,8 mol%) + CQ (0,4 mol%).

A Tabela 1 apresenta os valores médios de grau de conversão e taxa máxima de polimerização dos sistemas de iniciação de acordo com a concentração de solvente (etanol) e monômero ácido (GDMA-P) adicionada na resina adesiva modelo..A resina adesiva modelo contendo o sistema de iniciação ternário P3C-Sb+EDAB+CQ (0,4 mol%) apresentou grau de conversão semelhante a CQ+EDAB e taxa máxima de polimerização superior em um menor tempo, ou seja, a adição de P3C-Sb reduziu o tempo necessário para polimerização do material.

O sistema de iniciação ternário P3C-Sb+CQ+EDAB apresentou grau de conversão e taxa máxima de polimerização superior a CQ+EDAB independente da concentração de solvente adicionada. O solvente tem um efeito inibitório na polimerização de resinas adesivas contendo CQ+EDAB como sistema de iniciação (OGLIARI et al., 2008). Uma polimerização inadequada esta diretamente relacionada com a redução das propriedades mecânicas do polímero da camada híbrida e, consequentemente, com a longevidade da resistência de união (LEAL et al., 2012, 2013; MEEREIS et al., 2016). Assim, a utilização de P3C-Sb como um terceiro componente do sistema de iniciação parece ser uma alternativa interessante para melhorar o grau de conversão e taxa de polimerização dos polímeros de adesivos dentários, pois mostrou-se menos sensível à presença de solvente residual antes de fotoativação.

Já nas resinas adesivas com o monômero ácido GDMA-P, não houve diferença no grau de conversão e a taxa máxima de polimerização para CQ+EDAB e P3C-Sb+CQ+EDAB, independente da concentração de monômero ácido GDMA-P adicionada, conforme está mostrando a Tabela 1.

**Tabela 1.** Grau de conversão (GC; média  $\pm$  desvio padrão) e taxa máxima de polimerização ( $TP^{\max}$ ; média / tempo do  $TP^{\max}$ ) dos sistemas de iniciação de acordo com a concentração de solvente (etanol) e monômero ácido (GDMA-P) adicionada na resina adesiva modelo.

Resina adesiva modelo + Sistemas de iniciação	Etanol (%)	GDMA-P (%)	GC (%)	$TP^{\max}$ (%/s)
CQ + EDAB	0	-	52,4 $\pm$ 0,6	1,80 / 5,6
P3C-Sb + CQ	0	-	15,4 $\pm$ 2,3	0,67 / 1,8
P3C-Sb + EDAB	0	-	38,8 $\pm$ 2,5	0,52 / 14,4
P3C-Sb + CQ + EDAB	0	-	54,7 $\pm$ 1,4	2,02 / 4,5
CQ + EDAB	10	-	52,1 $\pm$ 1,5	0,90 / 9,2
P3C-Sb + CQ	10	-	16,2 $\pm$ 2,0	0,39 / 30,0
P3C-Sb + EDAB	10	-	24,7 $\pm$ 1,1	0,20 / 1,2
P3C-Sb + CQ + EDAB	10	-	64,2 $\pm$ 1,0	1,80 / 6,5
CQ + EDAB	20	-	51,0 $\pm$ 4,1	0,81 / 10,0
P3C-Sb + CQ	20	-	12,8 $\pm$ 1,5	0,16 / 5,9
P3C-Sb + EDAB	20	-	15,0 $\pm$ 3,1	0,18 / 30,0
P3C-Sb + CQ + EDAB	20	-	67,1 $\pm$ 2,5	1,79 / 5,1
CQ + EDAB	40	-	53,9 $\pm$ 2,7	0,70 / 12,4
P3C-Sb + CQ	40	-	8,8 $\pm$ 2,5	0,19 / 5,6
P3C-Sb + EDAB	40	-	0,7 $\pm$ 0,8	0 / 0
P3C-Sb + CQ + EDAB	40	-	62,9 $\pm$ 7,6	2,03 / 5,3
CQ + EDAB	-	10	55,8 $\pm$ 4,0	1,96 / 4,5
P3C-Sb + CQ	-	10	7,0 $\pm$ 1,0	0,10 / 8,3
P3C-Sb + EDAB	-	10	18,0 $\pm$ 2,6	0,21 / 20,3
P3C-Sb + CQ + EDAB	-	10	57,5 $\pm$ 7,0	2,13 / 3,9
CQ + EDAB	-	20	49,1 $\pm$ 2,6	1,86 / 4,2
P3C-Sb + CQ	-	20	3,4 $\pm$ 1,6	0,07 / 24,4
P3C-Sb + EDAB	-	20	12,0 $\pm$ 4,1	0,10 / 11,2
P3C-Sb + CQ + EDAB	-	20	55,4 $\pm$ 5,8	1,47 / 3,0
CQ + EDAB	-	40	40,5 $\pm$ 1,6	1,17 / 5,1
P3C-Sb + CQ	-	40	9,5 $\pm$ 1,3	0,49 / 1,2

P3C-Sb + EDAB	-	40	0,1 ±3,1	0,28 / 18,0
P3C-Sb + CQ + EDAB	-	40	41,2 ±0,8	1,13 / 4,8

#### 4. CONCLUSÕES

A cinética de polimerização de uma resina de adesivo modelo foi melhorada com a utilização de um sistema de iniciação ternário, a utilização de P3C-Sb como um terceiro componente do sistema de iniciação parece ser uma alternativa interessante para melhorar o grau de conversão e taxa de polimerização de adesivos dentários simplificados, pois mostrou-se menos sensível à presença de solvente residual antes de fotoativação e não foi prejudicado pela presença de monômero ácido.

Portanto mais estudos devem ser realizados para investigar o comportamento e aplicabilidade desse sistema de iniciação em sistemas adesivos simplificados.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

LEAL, F. B et al. Effect of acidic monomer concentration on the dentin bond stability of self-etch adhesives. **Int J AdhesAdhes**, v. 31, p. 571–574, 2011

LEAL, F. B. et al. Sal de iodônio aumenta a resistência coesiva de uma resina adesiva experimental na presença de solvente. **Polímeros**, v. 23, n. 5, p. 678-681, 2013

LEAL, F. B. et al. Iodonium salt improves the dentin bonding performance in an experimental dental adhesive resin. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 38, p.1-4, 2012

MEEREIS C.T.W. et al. Stability of initiation systems in acidic photopolymerizable dental material. **Dental Materials**, v.32, n.7, p. 889 – 898, 2016

ORTYL, J; POPIELARZ, R. New photoinitiators for cationic polymerization. **Polimery**, v.57, n. 7-8, p. 12-19, 2012

OGLIARI F. A. et al. Onium Salt Reduces the Inhibitory Polymerization Effect From an Organic Solvent in a Model Dental Adhesive Resin. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, v. 86B, p. 113–118, 2008

TAIRA, M. et al. Analysis of photo-initiators in visible-light-cured dental composites resins. **J. Dent. Res.**, Chicago, v. 67, n. 1, p. 24-28, Jan. 1988.

VAN MEERBEEK, B. et al. State of the art of self-etch adhesives. **Dent Mater.** v. 27, p. 17–28, 2011

YOSHIDA, K.; GREENER, E.H. Effect of photoinitiator on degree of conversion of unfilled light-cured resin. **J. Dent.**, v. 22, n.5, p.296-299, Oct. 1994.