



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DA
SAÚDE**

CHRISTIANE MARQUES TAVARES BARRETO

**EFEITO DA PROPORÇÃO ENTRE BISGMA E TEGDMA NAS
PROPRIEDADES DE CIMENTOS RESINOSOS
EXPERIMENTAIS DE DUPLA ATIVAÇÃO**

ARACAJU

2015

CHRISTIANE MARQUES TAVARES BARRETO

**EFEITO DA PROPORÇÃO ENTRE BISGMA E
TEGDMA NAS PROPRIEDADES DE CIMENTOS
RESINOSOS EXPERIMENTAIS DE DUPLA
ATIVACÃO**

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Ciências da Saúde da Universidade
Federal de Sergipe como requisito
parcial à obtenção do grau de
Mestre em Ciências da Saúde.

Orientador: Prof. Dr. André Luis Faria e Silva

ARACAJU

2015

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA BISAU
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

B273 Barreto, Christiane Marques Tavares
Efeito da proporção entre BisGMA e TEGDMA nas propriedades de cimentos resinosos experimentais de dupla ativação - Sergipe / Christiane Marques Tavares Barreto ; orientador André Luis Faria e Silva. – Aracaju, 2015.
47 f.

Dissertação (mestrado em Ciências da Saúde)– Universidade Federal de Sergipe, 2015.

1. Odontologia. 2. Materiais dentários. 3. Cimentos de resina. 4. Polimerização. I. Faria e Silva, André Luis, orient. II. Título.

CDU 616.314

CHRISTIANE MARQUES TAVARES BARRETO

**EFEITO DA PROPORÇÃO ENTRE BISGMA E
TEGDMA NAS PROPRIEDADES DE CIMENTOS
RESINOSOS EXPERIMENTAIS DE DUPLA
ATIVACÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências da Saúde da Universidade Federal de Sergipe como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Ciências da Saúde.

Aprovada em: ____/____/____

Orientador: Prof. Dr. André Luis Faria e Silva

1º Examinador: Prof. Dr. Paulo Ricardo Saquete Martins Filho

2º Examinador: Prof. Dra. Rosa Maria Viana de Bragança Garcez

PARECER

AGRADECIMENTOS

À Deus, por sua bondade em me conduzir, me fortalecer e sustentar em todas as etapas desse mestrado, guiando-me na realização e concretização desse sonho, o qual foi oportunizado por Ele no momento certo.

Ao meu esposo Valmor Aguiar Barreto, por sua infinita compreensão nas horas de ausência e por seu grande companheirismo, amigo constante na minha vida.

À minha irmã, Raquel Marques Tavares, grande amiga e incentivadora desse projeto.

Aos meus pais, Valter e Gilialda, pela constante preocupação, cuidado e estímulo que sempre tiveram na realização desse sonho que passou a ser deles também.

Ao Prof. Dr. André Luis Faria e Silva, pela oportunidade que me deu, pela transmissão do conhecimento, pelo exemplo de dedicação e esforço e pela orientação neste trabalho.

Às Universidades parceiras, Universidade Federal de Pelotas e Universidade Federal de Uberlândia, representadas pelos professores orientadores e alunos da pós-graduação que contribuíram para o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao laboratório de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe, em especial aos alunos da graduação que colaboraram com a realização dos ensaios mecânicos.

A todos os professores do Mestrado tanto em Ciências da Saúde quanto os do Mestrado em Odontologia da Universidade Federal de Sergipe, pela contribuição que deram ao meu crescimento profissional e acadêmico durante os dois anos de curso.

Aos colegas de curso, que se tornaram nessa jornada grandes amigos os quais posso citar alguns em especial Fabrício, Ana Carla, Andreza, Gizelle e Jamile.

À Capes e ao CNPq pelo incentivo financeiro na pesquisa científica.

Por fim, não menos especial aos alunos de graduação que permitiram que atuasse na vida deles como docente voluntária, permitindo, sobremaneira o meu crescimento na carreira acadêmica, a qual abracei por amor e admiração.

“Só sabemos com exatidão quando sabemos pouco; à medida que vamos adquirindo conhecimentos e instala-se a dúvida.”

(Johann Goethe)

RESUMO

A redução da tensão de contração de cimentos resinosos, associada à manutenção de suas propriedades mecânicas, pode favorecer a longevidade de restaurações indiretas cimentadas adesivamente. Tem sido demonstrado que a fotoativação tardia de cimentos resinosos de dupla ativação é capaz de reduzir a tensão de contração. Entretanto, os mesmos estudos mostram que os efeitos dessa postergação sobre as propriedades mecânicas são dependentes do material, apesar do efeito de cada componente da composição não ser bem claro. Assim, o objetivo deste estudo foi avaliar os efeitos da proporção monomérica na viscosidade, em propriedades mecânicas e contração pós-gel de cimentos resinosos de dupla ativação fotoativados imediatamente ou após 5 minutos de sua manipulação (tardia). Cimentos resinosos experimentais foram obtidos a partir da mistura dos monômeros BisGMA e TEGDMA usados na proporção 1:1, 1:2 ou 1:3 (em massa). Após a mensuração da viscosidade de cada material experimental, amostras em forma de barra (25 x 2 x 2 mm) foram confeccionadas, sendo a fotoativação dos cimentos realizada imediatamente ou após 5 minutos da inserção do cimento na matriz. As amostras foram submetidas a ensaio de resistência à flexão de três pontos para mensuração da resistência flexural e módulo de elasticidade. Após a fratura, a dureza Vickers destas amostras foi mensurada. Para análise da contração pós-gel, os cimentos foram colocados sobre extensômetros biaxiais, fotoativados (imediatamente ou após 5 minutos) e a deformação mensurada. Os dados foram submetidos à ANOVA de 2 vias (uma via para viscosidade) e teste de Tukey ($\alpha = 0,05$). A proporção de 1:1 resultou no cimento mais viscoso, e 1:3 no mais fluido. As condições experimentais avaliadas não afetaram os valores de resistência flexural. Independente do momento de fotoativação, o cimento com proporção de 1:3 resultou em menor módulo de elasticidade, não havendo diferença entre os outros cimentos. Maiores valores de dureza foram encontrados para a proporção de 1:3 na fotoativação imediata e 1:2 para a tardia. Exceto para a proporção de 1:2, a fotoativação imediata resultou em maiores valores de dureza. Para todas as proporções monoméricas, a fotoativação imediata resultou em maiores valores de contração pós-gel. Considerando a sua interação com o momento da fotoativação, a proporção monomérica apenas afetou a dureza dos cimentos resinosos de dupla ativação experimentais.

Descritores: Cimentos de resina; Polimerização; Materiais dentários

ABSTRACT

A reduction on shrinkage stress of resin cements, associated to maintenance of their mechanical properties, can favor the longevity of adhesively luted indirect restorations. It has been demonstrated that the delayed light-activation of dual-cured resin cements is able to reduce post-gel shrinkage. However, the same studies showed that the effects of this delayed light-activation on the mechanical properties are material-dependent, despite the effects of each component remains unclear. Thus, the aim of this study was to evaluate the effect of monomeric ratio on mechanical properties, viscosity, polymerization kinetics and shrinkage stress of dual-cured resin cements light-activated immediately or 05 min after its manipulation. Experimental resin cements were obtained with the monomers BisGMA and TEGDMA used in ratios of 1:1, 1:2 or 1:3 (in weight). After the viscosity measurement of each experimental material, bar-shaped specimens (25 x 2 x 2 mm) were prepared, while the light-activation of cements was performed immediately or 5 minutes after the insertion of cement into mold. Specimens were submitted to three-point bending test to measure flexural strength and elastic modulus. After the fracture, the Vicker's hardness of these specimens was measured. To analyze the post-gel shrinkage, the cements were placed over the biaxial strain-gauges, light-cured (immediately or after 5 minutes) and the strain was measured. Data were submitted to 2-way ANOVA (one-way for viscosity) and Tukey's test ($\alpha = 0.05$). The ratio 1:1 resulted in a more viscous cement; and 1:3 in a more flowable. The experimental conditions did not affect the values of flexural strength. Irrespective of the light-curing moment, the cement at ratio 1:3 showed the lowest elastic modulus, while there was not difference between the other cements. Highest values of harness were found at the ratio 1:3 for the immediate light-curing and 1:2 for the delayed one. Except for ratio of 1:2, the immediate light-activation resulted in highest values of hardness. Irrespective monomeric ratio, immediate light-activation resulted in higher values of post-gel shrinkage. Considering its interaction with the light-curing moment, the monomeric ratio only affected the hardness of experimental dual-cured resin cements.

Keywords: Resin cements; Polymerization; Dental materials.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Viscosímetro digital | 24 |
| Figura 2 - Matriz metálica para preparação das amostras | 25 |
| Figura 3 - Esquema de fotoativação. a) Dispositivo fixador dos fotopolimerizadores; b) Fotopolimerizadores; c) Tira de Poliéster; d) Amostra; e) Matriz metálica. | 26 |
| Figura 4 - Paquímetro digital para conferência das amostras. | 26 |
| Figura 5 - Ensaio mecânico de resistência flexural e módulo de elasticidade | 27 |
| Figura 6 - Amostras embutidas para ensaio de dureza. | 29 |
| Figura 7 - Teste de dureza Vickers. | 29 |
| Figura 8 - Cimento inserido sobre o strain-gauge bidirecional. | 30 |
| Figura 9 - Cinética da contração pós-gel em função do tempo. | 36 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Resultado de viscosidade em MPa. | 32 |
| Tabela 2 - Média (IC 95%) de resistência flexural em MPa..... | 33 |
| Tabela 3 - Média (IC 95%) de módulo de elasticidade em GPa. | 33 |
| Tabela 4 - Média (IC 95%) de valores de dureza em VHN..... | 34 |
| Tabela 5 - Média de contração pós-gel (IC 95%) mensurada aos 5 minutos em % . | 35 |
| Tabela 6 - Média de contração pós-gel (IC 95%) mensurada aos 10 minutos em %. | 36 |

LISTA DE SIGLAS

| | |
|--------|--|
| µm | Micrômetro |
| ANOVA | Análise de Variância |
| ATR | Refletância total atenuada |
| BisGMA | Bisfenol glicidil dimetacrilato |
| GC | Grau de conversão |
| GPa | Giga Pascal |
| IC | Intervalo de Confiança |
| ISO | <i>International Standard Organization Specification</i> |
| kN | QuiloNewton |
| LED | <i>Light Emitting Diode</i> |
| MPa | Mega Pascal |
| N | Newtons |
| rpm | Rotações por minuto |
| SiC | Carbeto de Silício |
| TEGDMA | Dimetacrilato de trietilenoglicol |
| UDMA | Uretano dimetacrilato |
| VHN | Dureza Vickers |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|---|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 11 |
| 2 | REVISÃO DE LITERATURA | 14 |
| 2.1 | Cimentos Resinosos de Dupla Ativação | 14 |
| 2.2 | Propriedades Mecânicas | 17 |
| 2.3 | Fotoativação Tardia | 19 |
| 3 | OBJETIVOS | 21 |
| 3.1 | Geral | 21 |
| 3.2 | Específicos | 21 |
| 4 | MATERIAS E MÉTODOS | 22 |
| 4.1 | Delineamento do estudo | 22 |
| 4.2 | Preparo dos cimentos experimentais | 22 |
| 4.3 | Viscosidade | 23 |
| 4.4 | Resistência flexural e módulo de elasticidade | 24 |
| 4.5 | Dureza | 28 |
| 4.6 | Contração pós-gel | 29 |
| 4.7 | Análise dos Dados | 30 |
| 5 | RESULTADOS | 32 |
| 5.1 | Viscosidade | 32 |
| 5.2 | Resistência Flexural | 32 |
| 5.3 | Módulo de elasticidade | 33 |
| 5.4 | Dureza | 34 |
| 5.5 | Contração pós-gel | 34 |
| 6 | DISCUSSÃO | 37 |
| 7 | CONCLUSÃO | 41 |
| | REFERÊNCIAS | 42 |

1 INTRODUÇÃO

Os cimentos resinosos são comumente utilizados para unir restaurações indiretas ao substrato dental, sendo esta união intermediada, nos cimentos resinosos convencionais, por sistemas adesivos. Além da habilidade de união ao substrato dental (KITASAKO et al, 2001; MAIA; VIEIRA, 2003), os cimentos resinosos devem apresentar propriedades mecânicas satisfatórias para suportarem cargas oclusais sem se fraturarem ou deformarem significativamente (ATTAR; TAM; McCOMB, 2003; BRAGA; CÉSAR; GONZAGA, 2002; TURGUT; BAGIS, 2011). Uma deformação significativa do cimento aumenta a tensão sobre o material restaurador, aumentando sua chance de fratura. Assim, as propriedades mecânicas dos cimentos resinosos podem ter grande influência na longevidade das restaurações indiretas (SANTOS et al, 2007; SOARES et al, 2005).

Além dos fatores relacionados à composição, o processo de polimerização também tem grande efeito sobre as propriedades mecânicas finais dos cimentos resinosos (DUTRA-CORRÊA et al, 2006; FONSECA; CRUZ; ADABO, 2004; HOFMANN et al, 2001; PEUTZFELDT, 1995). No que concerne ao processo de ativação da reação de polimerização, os cimentos resinosos são classificados em de ativação química; de ativação física (fotoativados) ou de dupla ativação (duais), os quais apresentam tanto ativação química quanto a fotoativação (BELOTI et al, 2000).

Os cimentos resinosos de dupla ativação foram desenvolvidos para combinar vantagens dos materiais ativados quimicamente aos de ativação por luz (BUENO et al, 2011; HADDAD; ROCHA; ASSUNÇÃO, 2011). A ativação química permite que ocorra satisfatória polimerização na ausência de fotoativação. Isto é importante para cimentos resinosos utilizados em cimentações de restaurações espessas ou pinos intrarradiculares, uma vez que apenas pequena densidade de energia da luz emitida pelo aparelho fotopolimerizador, nestas situações, irá alcançar o cimento. Já a fotoativação permite um maior controle do tempo de trabalho e induz rápida polimerização do cimento, o que é importante para a estabilidade inicial do procedimento de cimentação (GOOD et al, 2009). Nos cimentos de dupla ativação, além de conferir esta estabilidade inicial, a fotoativação também resulta em maior grau de conversão com, conseqüente, aumento de propriedades mecânicas

(CAUGHMAN; CHAN; REUGGEBERG, 2001; FARIA E SILVA et al, 2007; JUNG et al, 2001).

Além da presença de fotoativação, o momento em que esta é realizada também parece afetar as propriedades mecânicas dos cimentos resinosos de dupla ativação. Recentemente foi demonstrado que a postergação da fotoativação destes cimentos resulta em menor tensão de contração, o que beneficia a manutenção da estabilidade da interface de união (FARIA E SILVA et al, 2011; MORAES et al, 2009). Isto ocorre porque uma reação inicial mais lenta, propiciada pela ativação química, permite maior tempo para o escoamento do cimento e redução das tensões geradas pela contração (SOH; YAP, 2004). Este escoamento ocorreria na fase inicial da polimerização, antes que o cimento atinja o ponto de geleificação, que é o momento em que ocorre aumento significativo do módulo de elasticidade do material. Entretanto, apesar da fotoativação tardia reduzir a tensão de contração, o seu efeito sobre as propriedades mecânicas dos materiais ainda não é claro e demonstrou ser dependente da composição do cimento (FARIA E SILVA et al, 2011; MORAES et al, 2009; SOH; YAP, 2004).

Dentre os componentes dos cimentos resinosos que afetam suas propriedades mecânicas, a proporção entre monômeros tem grande influência no processo de polimerização, afetando também estas propriedades (ANDRZEJEWSKA, 2004; ELLIOT; LOVELL; BOWMAN, 2001). Diferentemente dos compósitos utilizados em restauração dental, os cimentos resinosos necessitam de maior capacidade de escoamento (SIDERIDOU; TSERKI; PAPANASTASIOU, 2002). Assim, maiores quantidades de monômeros diluentes, como o trietilenoglicol dimetacrilato (TEGDMA), são adicionadas a estes materiais (FERRACANE, 2011; JUNG et al, 2001). A adição de diluentes afeta, não apenas a sua viscosidade, mas também o seu processo de polimerização. (LADHA; VERMA, 2010). Por ser um monômero linear e de menor peso molecular que o Bisfenol glicidil dimetacrilato (BisGMA), o TEGDMA aumenta a mobilidade do meio reacional. Isto resulta em aumento do grau de conversão, mas também aumenta a contração volumétrica do material e pode afetar as suas propriedades mecânicas. Considerando estes efeitos da adição de monômeros diluentes aos cimentos, é plausível imaginar que a proporção monomérica também possa afetar as diferentes propriedades mecânicas obtidas com cimentos de dupla ativação fotoativados imediatamente ou após um tempo de espera inicial. A hipótese nula deste estudo foi que a concentração de

monômeros não interfere nos possíveis efeitos do momento da fotoativação nas propriedades mecânicas de cimentos resinosos duais.

2 REVISÃO DE LITERATURA

A odontologia moderna preza pela valorização da máxima preservação da estrutura dental durante os procedimentos restauradores. Dentes comprometidos com uma destruição severa necessitam de uma restauração indireta para o reestabelecimento da estética e função mastigatória. As restaurações indiretas se unem ao remanescente dental através de materiais cimentantes. Sendo assim, a cimentação representa um passo importante na prática odontológica, já que os materiais cimentantes atuam unindo o material restaurador indireto e a estrutura dental (MAIA; VIEIRA, 2003).

2.1 Cimentos Resinosos de Dupla Ativação

Um cimento resinoso deve alcançar valores adequados de dureza, resistência a flexão e módulo de elasticidade, como também viscosidade que assegure o assentamento completo de uma restauração indireta (LI; WHITE, 1999).

Dentro desse contexto, os cimentos resinosos foram introduzidos a fim de apresentar alta resistência inicial e boa adesividade dos materiais restauradores à estrutura dental. Eles são responsáveis pela união mecânica ao dente preparado (KITASAKO et al, 2001). Além disso, esses agentes de cimentação à base de resina costumam oferecer alta resistência, baixa solubilidade e baixa espessura de película (ATTAR; TAM; McCOMB, 2003; BRAGA; CÉSAR; GONZAGA, 2002; TURGUT; BAGIS, 2011).

A literatura científica demonstra que as características de um cimento resinoso são influenciadas pelos monômeros presentes em sua composição como também das condições da reação de polimerização do material. Por esse motivo, tem sido constante objeto de estudo a influência desses parâmetros nas propriedades finais dos cimentos resinosos de dupla ativação (DUTRA-CORRÊA et al, 2006; FONSECA; CRUZ; ADABO, 2004; HOFMANN et al, 2001; PEUTZFELDT, 1995).

De uma forma geral, os cimentos resinosos são compostos por uma matriz de BisGMA (bisfenol glicidil dimetacrilato) ou UDMA (uretano dimetacrilato) em combinação com outros monômeros de menor peso molecular, como o TEGMA (dimetacrilato de trietilenoglicol) (FERRACANE, 2011; JUNG et al, 2001). O BisGMA é extremamente viscoso e por esse motivo o TEGDMA é misturado a ele para diminuir sua viscosidade (LADHA; VERMA, 2010). Também estão presentes em sua composição cargas inorgânicas (partículas de vidro e sílica coloidal) tratadas com silano (ANUSAVICE, 2003), a fim de garantir a mínima espessura do cimento (LADHA; VERMA, 2010; MANSO et al, 2011). Os cimentos também apresentam componentes fotossensíveis que absorvem a luz provocando o aumento da cinética molecular e início da conversão do monômero em polímero com rede de ligações cruzadas (FERRACANE, 2011; STANSBURY, 2000).

Esse fotoiniciador é a canforoquinona, que é um componente sólido amarelo que contém em sua estrutura molecular um grupamento cromático (FERRACANE, 2011). Para iniciar o processo de polimerização a canforoquinona precisa do agente co-iniciador, sendo comumente utilizada a amina terciária (ALVIM et al, 2007). Esse encontro entre o fotoiniciador e a amina gera os radicais livres para iniciar o processo de polimerização (ANUSAVICE, 2003).

Os cimentos resinosos diferem das resinas compostas por apresentarem menor viscosidade e menor concentração de partículas inorgânicas (LADHA; VERMA, 2010; MANSO et al, 2011; SIMON; DARNELL, 2012).

Ademais, os cimentos resinosos de dupla ativação possuem vantagens em relação aos cimentos de fosfato de zinco e cimentos de ionômero de vidro que são: reforço à estrutura dental remanescente (MAIA; VIEIRA, 2003), baixa solubilidade em fluido oral (FRAGA; LUCA-FRAGA; PIMENTA, 2000), força de união alta tanto em relação ao esmalte quanto à dentina pela sua associação com os sistemas adesivos (FRAGA; LUCA-FRAGA; PIMENTA, 2000; MAIA; VIEIRA, 2003), além de promover retenção adicional mesmo para preparos ineficientes (LI; WHITE, 1999).

Quanto à reação de polimerização, o cimento resinoso pode ser polimerizado por luz (fotopolimerizável), por reação química (autopolimerizável) ou com polimerização dual ou dupla, quando ocorrem as duas formas de polimerização (BELOTI et al, 2000). A ação dos dois sistemas de ativação aumenta o grau de conversão e melhora as propriedades do material. Uma adequada polimerização é o

fator crucial para obter melhores propriedades mecânicas e performance clínica satisfatória (CAUGHMAN; CHAN; REUGGEBERG, 2001; JUNG et al, 2001).

Nos cimentos resinosos de dupla ativação, a polimerização por meio de luz halógena irá atuar sobre os monômeros fotoiniciadores como as cetonas aromáticas (canforoquinona) enquanto isso também está ocorrendo a sua polimerização química, que acontece através do peróxido de benzoíla e aminas (PINHEIRO; SILVA E SOUZA; CREPALDI, 2000). A associação entre a canforoquinona e a amina precisa ocorrer porque a canforoquinona em seu estado excitado, também chamado triplete, é extremamente instável para promover uma efetiva reação de polimerização (OGLIARI et al, 2007). Assim, por conseguinte, é possível prolongar a duração da formação de radicais livres.

A vantagem dos cimentos resinosos de dupla ativação é o controle do tempo de trabalho, visto que a polimerização só iniciará quando da exposição à luz do aparelho fotoativador (GOOD et al, 2009) embora haja regiões em que a luz é absorvida e dispersada, causando assim áreas de incompleta polimerização, principalmente nas regiões interproximais dos dentes posteriores (HADDAD; ROCHA; ASSUNÇÃO, 2011). Para a resolução desta questão, é que nesses cimentos há a associação de componentes de polimerização química com os da ativação por luz (BUENO et al, 2011; HADDAD; ROCHA; ASSUNÇÃO, 2011).

Para reforçar a importância dos cimentos de dupla ativação, alguns estudos têm demonstrado que o mecanismo exclusivo de ativação de polimerização química pode ser pouco eficiente (DARR; JACOBSEN, 1995; HOFMANN et al, 2001; KUMBULOGLU et al, 2004; RUEGGERBERG; CAUGHMAN, 1993), sendo menos efetivo que a ativação de forma dual (CAUGHMAN; CHAN; REUGGEBERG, 2001).

Ademais, a polimerização inadequada pode ocasionar microinfiltração marginal em virtude de falhas adesivas (FOXTON et al, 2002; TASHIRO et al, 2004) e redução nas propriedades físicas e mecânicas (DUTRA-CORRÊA et al, 2006; FONSECA; CRUZ; ADABO, 2004; HOFMANN et al, 2001; PEUTZFELDT, 1995).

As características apresentadas por um cimento resinoso estão relacionadas à sua formulação, tanto no que se refere à sua composição: tipo, quantidade e relação entre diferentes monômeros (PEUTZFELDT, 1995) como também quanto ao tipo e quantidade de partículas de carga (HOFMANN et al, 2001).

É importante ressaltar ainda que o BisGMA, monômero que compõe a matriz de um cimento resinoso, possui dois grupamentos hidroxila. A hidroxila forma

ligações de hidrogênio, o que aumenta a interação molecular do monômero. Sendo assim, em função da necessidade de escoamento do material, diferente das resinas compostas, os cimentos precisam apresentar maior concentração de monômeros diluentes, sendo o mais utilizado o trietilenoglicol-dimetacrilato (TEGDMA), que é uma molécula linear, relativamente flexível e que apresenta ligações de carbono insaturadas nas suas extremidades (SIDERIDOU; TSERKI; PAPANASTASIOU, 2002). O TEGDMA é responsável pelas ciclizações primárias e pelas ligações cruzadas em sistemas poliméricos (ANDRZEJEWSKA, 2004).

Em suma, o mecanismo de ação dos cimentos de dupla ativação baseia-se no sistema redox: reação do peróxido de benzoíla com as amins terciárias. O tempo de trabalho é regulado, portanto, pela quantidade de peróxido e amins terciárias aromáticas (MANSO et al, 2011). Uma das pastas (base ou catalisadora) contém a canforoquinona, a qual iniciará o processo de polimerização por luz (OGLIARI et al, 2007).

O sucesso de uma restauração indireta está diretamente relacionado à uma adesão forte entre o cimento resinoso e o remanescente dental, como também dele com a restauração. A magnitude dessa adesão é proporcional ao nível de polimerização do cimento, visto que ela está relacionada com a obtenção de melhores propriedades e desempenho clínico satisfatório (SOARES et al, 2005).

2.2 Propriedades Mecânicas

Segundo Anusavice (2003), as propriedades mecânicas são a quantificação da capacidade dos materiais de resistirem às tensões exercidas sobre eles, de maneira a não sofrerem fratura ou se deformarem de maneira permanente. As propriedades são comumente avaliadas por meio de ensaios, que indicam diversas dependências tensão-deformação (MANO, 1991).

As propriedades mecânicas dos cimentos resinosos estão diretamente ligadas à densidade de ligações cruzadas, fator que depende do tipo de monômeros utilizados no material (SANTOS et al, 2007).

Existe uma relação direta entre propriedades mecânicas e grau de conversão (LOVELL et al, 2001). Quanto maior a quantidade de monômeros reagidos,

melhores serão as propriedades mecânicas do cimento resinoso. Isto ocorre porque os monômeros residuais atuam como “*plasticizers*”, reduzindo a resistência mecânica do material (ELLIOTT; LOVELL; BOWMAN, 2001).

Outro fator que influencia as propriedades mecânicas é a estrutura de cadeia polimérica formada. As ligações duplas de carbono pendentes (macro-radicaís) são responsáveis pelos processos de ciclização e ligação cruzada do polímero. A ciclização não diminui a mobilidade da reação, embora ocasione a redução na densidade de ligações cruzadas, o que contribui para o aumento das propriedades mecânicas (ANSETH; WANG; BOWMAN, 1994).

Assim, convém afirmar que a composição monomérica dos cimentos resinosos influencia nas propriedades mecânicas finais. A presença de monômeros menos rígidos como o TEGDMA devido à sua alta mobilidade contribuirão para um aumento das propriedades mecânicas na medida em que irão possibilitar o aumento do grau de conversão. Já o BisGMA por apresentar alta rigidez, não ocasiona formação de ciclizações e, por conseguinte, aumenta a densidade de ligações cruzadas (FARIA E SILVA et al, 2007).

Outro aspecto importante é a velocidade em que se processa a reação de polimerização. Uma lenta reação de polimerização está associada à formação de poucos radicaís. Já quando a reação é rápida, vários radicaís serão formados e as cadeias serão curtas, dada a redução da mobilidade reacional. Por conseguinte, cadeias curtas demonstram maior número de cadeias poliméricas formadas, e, portanto, maior densidade de ligações cruzadas (SOH; YAP, 2004).

A avaliação da conversão dos monômeros em polímeros dos cimentos resinosos surge como tentativa de apresentar um material adequado para cimentação em cada situação clínica (FERRARI et al, 2009).

As propriedades mecânicas de materiais poliméricos tais como dureza, resistência à flexão e módulo de elasticidade determinam o potencial de aplicação do material em função do comportamento mecânico destes (GUNASEKARAN; NATARAJAN; KALA, 2006).

2.3 Fotoativação Tardia

A fotoativação tardia foi desenvolvida objetivando a redução da tensão de contração de polimerização e foi baseada na técnica “*pulse-delay*” utilizada na fotoativação de resinas compostas (KANCA, 1992).

A fotoativação tardia se baseia num período de espera de três a cinco minutos a fim de permitir que a polimerização mais lenta (polimerização química) se inicie, para que as propriedades mecânicas sejam mantidas com a manutenção do grau de conversão (FARIA E SILVA et al, 2011; MORAES et al, 2009).

Nos cimentos resinosos de dupla ativação, a polimerização química assegura o alcance das propriedades máximas ao longo do tempo. Mesmo sendo independentes um do outro, os dois modos de polimerização iniciam uma dinâmica de formação de radicais livres e conversão de monômeros. O que gera um enrijecimento das cadeias poliméricas formadas pela fotoativação, processo que ocorre mais rápido, e isso pode dificultar a movimentação espacial dessas cadeias, impedindo, dessa forma, a conclusão da polimerização química, por ela ser mais lenta, o que resultaria em um menor grau de conversão e, por conseguinte, alteração das propriedades mecânicas (PEUTZFELDT; ASMUSSEN, 2004).

A reação de polimerização dos cimentos resinosos se processa pela quebra das ligações duplas de carbono alifáticas de um monômero. Assim, a ligação entre os monômeros resinosos formará os polímeros (ANUSAVICE, 2003).

Miller, em 2004, afirmou que nem todos os cimentos resinosos de dupla ativação podem ou devem ser fotoativados, a fim de atingirem suas propriedades máximas. Isso leva ao questionamento se o mecanismo de autopolimerização é comprometido pela fotoativação ao alterar suas propriedades.

Estudos mais recentes têm demonstrado que a fotoativação tardia pode favorecer a capacidade de ligação à dentina. Um aumento rápido da viscosidade do material ocasionado pela fotoativação pode dificultar a reação dos monômeros com os tecidos dentais. Embora a postergação da fotoativação parece não aumentar o potencial de polimerização dos cimentos à base de resina, ela tem mostrado, em alguns casos, uma redução da tensão de polimerização (FARIA E SILVA et al, 2014).

Além disso, a fotoativação imediata parece diminuir o tempo no qual o polímero pode crescer como também resulta na formação de uma rede excessivamente rígida que paralisa o cimento (SVIZERO et al, 2013).

3 OBJETIVOS

3.1 Geral

Avaliar o efeito da proporção monomérica de cimentos resinosos experimentais de dupla ativação em propriedades mecânicas e físicas do material.

3.2 Específicos

Avaliar o efeito da proporção entre BisGMA/TEGDMA na viscosidade do material;

Avaliar o efeito da proporção entre BisGMA/TEGDMA, após a fotoativação imediata ou tardia, na(o):

- ✓ Resistência flexural;
- ✓ Módulo de elasticidade;
- ✓ Dureza;
- ✓ Contração pós-gel.

4 MATERIAS E MÉTODOS

4.1 Delineamento do estudo

Este estudo experimental do tipo ensaio mecânico apresenta um delineamento fatorial de 3 x 2 para avaliar os fatores 'proporção monomérica', em 3 níveis, e 'momento de fotoativação' em 2 níveis. Os monômeros utilizados na formulação dos cimentos foram BisGMA e TEGDMA, usados nas proporções de 1:1, 1:2 ou 1:3 em peso. A fotoativação destes cimentos foi realizada imediatamente ou após 5 minutos de sua manipulação. As variáveis respostas foram resistência flexural, módulo de elasticidade, dureza Vickers e contração pós-gel. A viscosidade dos cimentos também foi mensurada.

4.2 Preparo dos cimentos experimentais

Os cimentos resinosos experimentais foram preparados a partir da mistura dos monômeros BisGMA e TEGDMA, utilizados nas proporções de 1:1; 1:2 ou 1:3 em peso. Para isto os monômeros foram adicionados nas seguintes concentrações: 1:1 - 50% de BisGMA e 50% de TEGDMA; 1:2 - 33,3% de BisGMA e 66,6% de TEGDMA; e 1:3 - 25% de BisGMA e 75% de TEGDMA. Os monômeros foram obtidos da empresa Esstech Inc. (Essington, PA, USA) e foram utilizados sem purificação adicional. Partículas inorgânicas de bário-alumínio-silicato (Esstech Inc.), com tamanho médio de partícula de 2 µm, foram adicionadas em 60% em peso. Para cada cimento, foram confeccionadas pastas base e catalisadora. Na pasta base adicionou-se 0,8% (massa) de canforoquinona (Esstech Inc.) e 3% de dietanol-p-toluidina (Esstech Inc.) como sistema iniciador. Na pasta catalisadora foram utilizados 3% de peróxido de benzoíla (Vetec, Rio de Janeiro, RJ, Brasil) como sistema de ativação química. Hidrotolueno butilado (Esstech Inc.) foi adicionado na concentração de 0,2% como inibidor. Após as misturas, os cimentos foram

colocados em uma cuba ultrassônica por 20 minutos, a fim de homogeneizar a mistura dos componentes e, em seguida, armazenados em ambiente livre de luz sob refrigeração a 4° C até o momento do uso. A formulação final dos componentes dos cimentos experimentais foi definida através de estudo piloto. Todos os cimentos foram manipulados no Centro de Desenvolvimento de Biomateriais da Universidade Federal de Pelotas.

4.3 Viscosidade

A mensuração da viscosidade dos cimentos experimentais foi realizada em MPa através de um viscosímetro digital (LVDV-II+Pro; Brookfield, Middleboro, MA, EUA) conforme figura 1. Os cimentos foram posicionados no porta-amostras do viscosímetro e o *spindle* selecionado foi inserido dentro do cimento. A análise da viscosidade foi feita no modo oscilatório com os seguintes parâmetros para mensuração: velocidade de 8 rpm e aquisição de dados em 2 minutos. Para o cimento com proporção de 1:1, em função da maior viscosidade; e velocidade teve de ser reduzida para 3 rpm. Assim, buscando manter similar número de rotações na mensuração da viscosidade, o tempo de aquisição foi aumentado para 5 minutos. Três leituras foram realizadas para cada cimento experimental. Esta mensuração foi realizada no de Laboratório de Caracterização de Biomateriais da Universidade Federal de Sergipe.



Figura 1 - Viscosímetro digital

4.4 Resistência flexural e módulo de elasticidade

A resistência à flexão foi avaliada em MPa por meio do teste de três pontos, de acordo com a especificação ISO 4049 (*International Standard Organization Specification 4049: Dentistry – polymer-based filling*). Amostras retangulares (25 mm de comprimento x 2 mm de largura x 2 mm de espessura) foram confeccionadas. Após a manipulação, o cimento resinoso foi inserido em uma matriz metálica (Figura 2) com as dimensões preconizadas pela norma. Uma tira transparente de poliéster foi posicionada sobre as superfícies tanto no topo quanto base da amostra para aumentar a lisura da amostra. Considerando que o comprimento da amostra é maior que o diâmetro do aparelho fotopolimerizador, a norma ISO 4049 recomenda que a fotoativação seja feita em 3 pontos equidistantes sobre a amostra. Entretanto, considerando que o momento da fotoativação é um fator em estudo, este protocolo foi adaptado. Assim, três aparelhos foram posicionados em pontos equidistantes sobre a amostra e ativados simultaneamente (Figura 3). A fotoativação foi realizada

por 60 segundos de cada lado, imediatamente e após 5 minutos. Este tempo de fotoativação foi definido no estudo piloto, uma vez que tempos menores dificultava a remoção das amostras da matriz após a fotoativação apenas da superfície topo. Todas as fotoativações foram feitas com o diodo emissor de luz (LED) Radian-Cal (SDI, Bayswater, Victoria, Australia), com uma distância padronizada de 10 mm a da ponta do fotopolimerizador até o cimento. Foram confeccionadas sete amostras por condição experimental.



Figura 2 - Matriz metálica para preparação das amostras

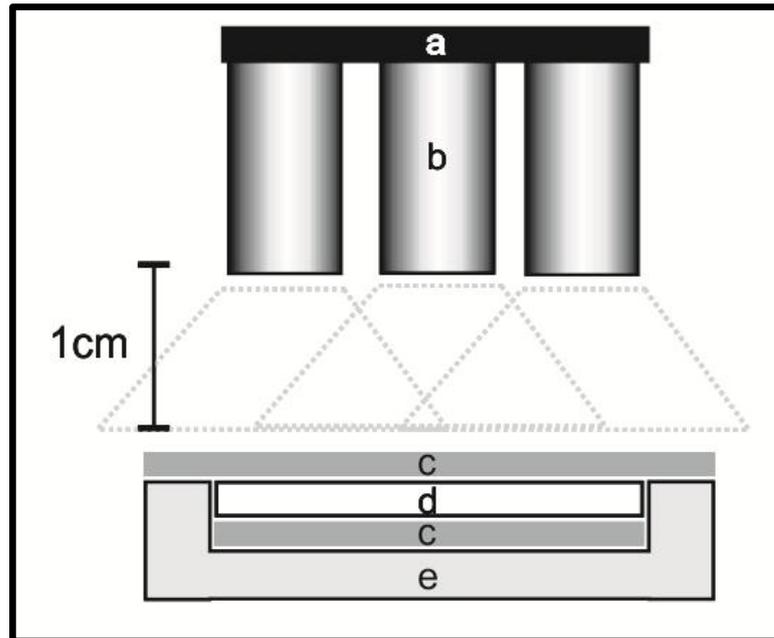


Figura 3 - Esquema de fotoativação. a) Dispositivo fixador dos fotopolimerizadores; b) Fotopolimerizadores; c) Tira de Poliéster; d) Amostra; e) Matriz metálica.

Após a polimerização, as amostras foram removidas da matriz e o acabamento realizado manualmente com lixa de Carbeto de Silício (SiC) de granulação 1200, sob refrigeração a água. As dimensões de cada amostra confeccionada foram conferidas com paquímetro digital, com precisão de 0,01 mm (Mitutoyo Corporation, Tokyo, Japan) conforme figura 4.



Figura 4 - Paquímetro digital para conferência das amostras.

O teste de flexão de três pontos foi realizado em máquina de ensaios mecânicos Instron 3367 (Instron Corp., Canton, MA, USA). A amostra foi posicionada sobre dois suportes metálicos, distantes 20 mm entre si, sendo aplicada

uma carga de compressão através de uma ponta aplicadora posicionada no lado oposto dos suportes – Figura 5. A velocidade foi de 0,5 mm/minutos com carga de 1000N. A resistência flexural e módulo de elasticidade foram mensurados no de Laboratório de Ensaio Mecânicos da Universidade Federal de Sergipe.



Figura 5 - Ensaio mecânico de resistência flexural e módulo de elasticidade

Para o cálculo da resistência flexural, em MPa, foi usada a seguinte equação:

$$\text{Resistência flexural} = \frac{3Fl}{2bh^2}$$

Onde F é a carga máxima para fratura, em N, exercida sobre a amostra; l é a distância (em mm) entre os suportes, b é a largura (em mm) da amostra e h é a altura (em mm) da amostra.

O teste de resistência a flexão foi monitorado pelo software (Bluehil 2, Instron Co. Canton, MA, EUA), o qual gera automaticamente um gráfico de tensão *versus* deformação de cada amostra. O módulo de elasticidade, obtido em GPa, foi calculado a partir da inclinação da porção linear da curva, correspondente a deformação elástica do material.

O módulo de elasticidade foi calculado utilizando a equação:

$$E = \frac{F_1 l^3}{4bdh^3}$$

Na qual F_1 representa a carga em newtons exercida sobre a amostra, l é a distância (em mm) entre os suportes, h é altura da amostra (em mm), b é a largura da amostra (em mm), e d é a deflexão correspondente à carga F_1 .

4.5 Dureza

Os fragmentados das amostras utilizadas nos testes de resistência flexural e módulo de elasticidade foram utilizados para a mensuração da dureza Vickers (VHN), sendo utilizadas áreas centrais destes fragmentos para a realização das endentações. Cinco amostras foram selecionadas aleatoriamente para cada cimento e embutidos em cilindros de resina acrílica. Os corpos-de-prova receberam acabamento com lixa SiC, utilizadas em granulação decrescente (180, 320, 400, 600 e 1200) sob refrigeração a água – Figura 6. O teste de dureza foi realizado em um microdurômetro HMV-2 (Shimadzu, Tokyo, Japan), com uma ponta Vickers aplicada com carga de 1 kN por 15 segundos (Figura 7). Seis indentações foram realizadas para cada amostra, sendo a média destas indentações usada na análise estatística dos dados. A dureza foi mensurada no de Laboratório de Ensaio Mecânicos da Universidade Federal de Sergipe.



Figura 6 - Amostras embutidas para ensaio de dureza.

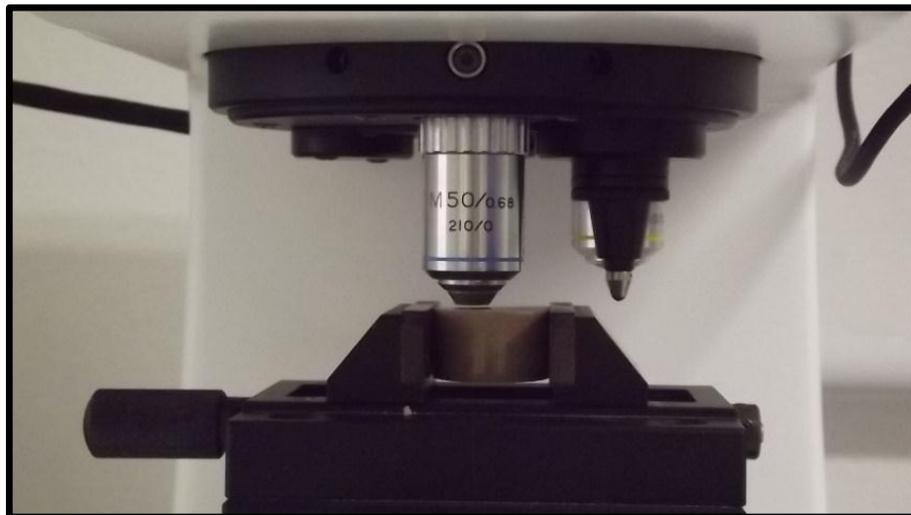


Figura 7 - Teste de dureza Vickers.

4.6 Contração pós-gel

Uma porção (aproximadamente 2 mm x 2 mm com 1 mm de espessura) de cada cimento experimental foi inserida sobre o *strain-gauge* bidirecional (CEA-06-032WT-120 M & M, Raleigh, NC, USA) - Figura 8. A unidade de fotoativação de lâmpada halógena (Demetron LC, Kerr, Orange, CA, EUA) foi posicionada com a ponteira distando 1 mm do extensômetro e acionada por 60 segundos sendo os

sinais de intensidade luminosa capturados por um sensor fotocélula (Sanyo AM-1417). A deformação nas duas direções (X e Y) foi capturada durante os 60 segundos da ativação e até 10 minutos depois de polymerizados. Para obtenção dos valores de contração volumétrica pós-gel, em $\mu\text{m}/\text{m}$, os dados de micro deformação foram inseridos na seguinte fórmula:

$$C_{\text{pós-gel}} = (\text{Deformação} \times 3) / 10.000.$$

Três mensurações foram realizadas por condição experimental, sendo a análise de contração pós-gel realizada no Laboratório Integrado de Pesquisas Odontológicas, vinculado a Universidade Federal de Uberlândia.

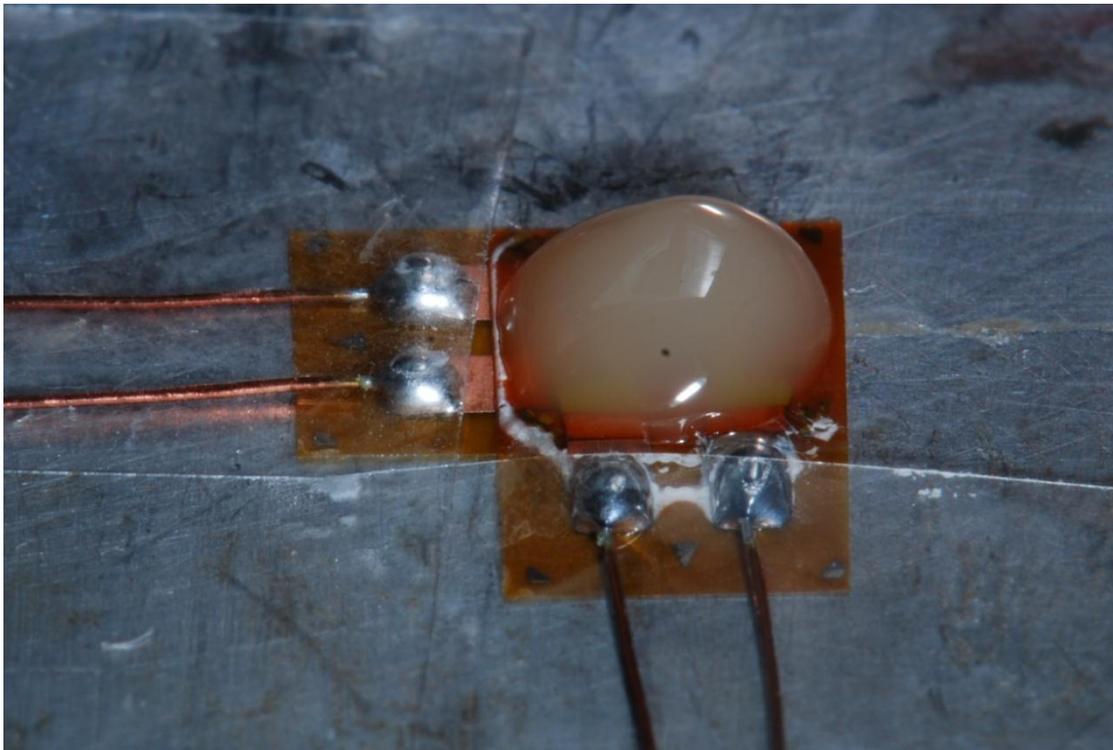


Figura 8 - Cimento inserido sobre o strain-gauge bidirecional.

4.7 Análise dos Dados

Os dados de cada mensuração (exceto viscosidade) foram, individualmente, submetidos à Análise de Variância (ANOVA) de dois fatores e teste de Tukey ($\alpha =$

0,05). Os fatores avaliados foram 'proporção monomérica' e 'momento da fotoativação'. Os dados de viscosidade foram submetidos à ANOVA de um fator (apenas proporção monomérica) e teste de Tukey ($\alpha = 0,05$). O tamanho amostral utilizado em cada ensaio foi definido para um poder de teste estatístico superior a 80%.

5 RESULTADOS

5.1 Viscosidade

ANOVA mostrou efeito significativo da proporção monomérica na viscosidade ($P < 0.001$), seguido pelo teste de Tukey. Os resultados estão apresentados na tabela 1. O cimento com proporção BisGMA/TEGDMA 1:1 mostrou a maior viscosidade e o com proporção 1:3 a menor.

Tabela 1 - Resultado de viscosidade em MPa.

| Proporção monomérica | Média (IC 95%) |
|----------------------|-------------------------|
| 1:1 | 128,5 (123,7 - 133,5) A |
| 1:2 | 26,2 (25,3 - 27,1) B |
| 1:3 | 8,5 (8,3 - 8,7) C |

Letras distintas indicam diferença estatística ($P < 0,05$). IC – Intervalo de confiança.

5.2 Resistência Flexural

ANOVA não mostrou efeito significativo para os fatores “proporção monomérica” ($P = 0,50$) e “momento de ativação” ($P = 0,49$); e para a interação entre os fatores ($P = 0,94$). Os dados estão apresentados na Tabela 2. Nenhuma diferença foi observada para a resistência flexural entre as condições experimentais.

Tabela 2 - Média (IC 95%) de resistência flexural em MPa.

| Momento da fotoativação | Proporção monomérica | | |
|-------------------------|----------------------|----------------------|---------------------|
| | 1:1 | 1:2 | 1:3 |
| Imediata | 91,0 (74,8 – 107,2) | 94,3 (66,7 – 121,9) | 83,2 (62,9 – 103,6) |
| Tardia | 92,6 (69,5 – 115,7) | 102,0 (71,6 – 132,4) | 90,3 (69,0 – 111,6) |

IC – Intervalo de confiança.

5.3 Módulo de elasticidade

Apenas o fator “proporção monomérica” apresentou efeito significativo ($P < 0,001$), enquanto que o “momento da fotoativação” ($P = 0,371$) e a interação ($P = 0,158$) entre fatores não foram significativas. Os dados estão apresentados na tabela 3. As proporções de 1:1 e 1:2 resultaram em módulos de elasticidades semelhantes e superiores ao alcançado pela proporção 1:3.

Tabela 3 - Média (IC 95%) de módulo de elasticidade em GPa.

| Momento da fotoativação | Proporção monomérica | | |
|-------------------------|----------------------|-------------------|-------------------|
| | 1:1 | 1:2 | 1:3 |
| Imediata | 7.7 (6,4 – 9,0) | 6.9 (6,1 – 7,7) | 5.9 (5,3 – 6,6) |
| Tardia | 6.6 (5,6 – 7,6) | 7.2 (6,5 – 7,9) | 5.7 (4,8 – 6,6) |
| Média agrupada | 7.2 (6,0 – 8,4) A | 7.0 (6,3 – 7,7) A | 5.8 (5,1 – 6,5) B |

Para médias agrupadas, letras distintas indicam diferença estatística significativa ($P < 0,05$). IC – Intervalo de confiança.

5.4 Dureza

ANOVA mostrou efeito significativo para o fator 'proporção monomérica' ($P = 0,031$), pra o fator 'momento da fotoativação' ($P < 0,001$), e para a interação entre fatores ($P = 0,006$). Os resultados do teste de Tukey estão descritos na tabela 4. Para a fotoativação imediata, cimentos com proporção de 1:3 apresentaram os maiores valores de dureza, não havendo diferenças entre as outras proporções. Já para a fotoativação tardia, o cimento com 1:2 resultou em maior dureza que 1:1. Nesta condição de fotoativação, o cimento manipulado na proporção de 1:3 teve valores intermediários de dureza, sem diferença para as demais proporções. Exceto para a proporção de 1:2, a fotoativação tardia resultou em menor dureza dos cimentos que a imediata.

Tabela 4 - Média (IC 95%) de valores de dureza em VHN.

| Momento de fotoativação | Proporção Monomérica | | |
|-------------------------|----------------------|---------------------|----------------------|
| | 1:1 | 1:2 | 1:3 |
| Imediata | 44,4 (43,0-45,8) Ab | 44,3 (42,2-46,4) Ab | 47,2 (45,2-49,2) Aa |
| Tardia | 40,9 (39,5-42,3) Bb | 44,5 (43,0-46,0) Aa | 42,1 (40,5-43,7) Bab |

Letras distintas (maiúsculas nas colunas, minúsculas nas linhas) indicam diferença estatística ($P < 0,05$). IC – Intervalo de confiança.

5.5 Contração pós-gel

Os dados mensurados aos 5 minutos não apresentaram normalidade e foram transformados em postos (*ranks*) para serem submetidos à ANOVA de dois fatores. ANOVA mostrou efeito significativo de tratamento para o fator 'momento da fotoativação' ($P < 0,001$) e para a interação ($P = 0,015$); não havendo efeito para o fator 'proporção monomérica' ($P = 0,287$). Para a fotoativação imediata, não houve

diferença entre as proporções monoméricas. Já para a fotoativação tardia, o cimento manipulado na proporção de 1:3 mostrou menor contração que usou a proporção monomérica a 1:1. Para todas as proporções monoméricas, a fotoativação imediata resultou em maiores valores de contração pós-gel. Os resultados estão descritos na tabela 5.

Para os dados observados aos 10 minutos, ANOVA mostrou efeito significativo apenas para o fator 'momento da fotoativação' ($P = 0,002$), enquanto que o fator 'proporção monomérica' ($P = 0,184$) e a interação entre os fatores ($P = 0,601$) não afetaram os resultados. Os resultados estão apresentados na Tabela 6. Independentemente da proporção monomérica do cimento, a fotoativação tardia resultou em menores valores de tensão de contração. A figura 9 mostra o gráfico da cinética de desenvolvimento da contração pós-gel em função do tempo.

Tabela 5 - Média de contração pós-gel (IC 95%) mensurada aos 5 minutos em %.

| Proporção monomérica | Momento da Fotoativação | |
|----------------------|-------------------------|------------------------|
| | Imediata | Tardia |
| 1:1 | 0,22 (0,18; 0,25) Aa | 0,04 (0,02; 0,06) Ab |
| 1:2 | 0,22 (0,14; 0,31) Aa | 0,01 (0,00; 0,02) ABb |
| 1:3 | 0,30 (0,19; 0,41) Aa | -0,01 (-0,02; 0,00) Bb |

Letras distintas (maiúsculas nas colunas, minúsculas nas linhas) indicam diferença estatística ($P < 0,05$). IC – Intervalo de confiança.

Tabela 6 - Média de contração pós-gel (IC 95%) mensurada aos 10 minutos em %.

| Proporção monomérica | Momento da Fotoativação | |
|----------------------|-------------------------|---------------------|
| | Imediata | Tardia |
| 1:1 | 0,22 (0,19; 0,26) | 0,11 (0,03; 0,18) |
| 1:2 | 0,23 (0,14; 0,33) | 0,14 (0,09; 0,20) |
| 1:3 | 0,33 (0,20; 0,46) | 0,15 (0,12; 0,19) |
| Agrupado | 0,26 (0,20; 0,32) A | 0,13 (0,10; 0,17) B |

Para médias agrupadas, letras distintas indicam diferença estatística significativa ($P < 0,05$). IC – Intervalo de confiança.

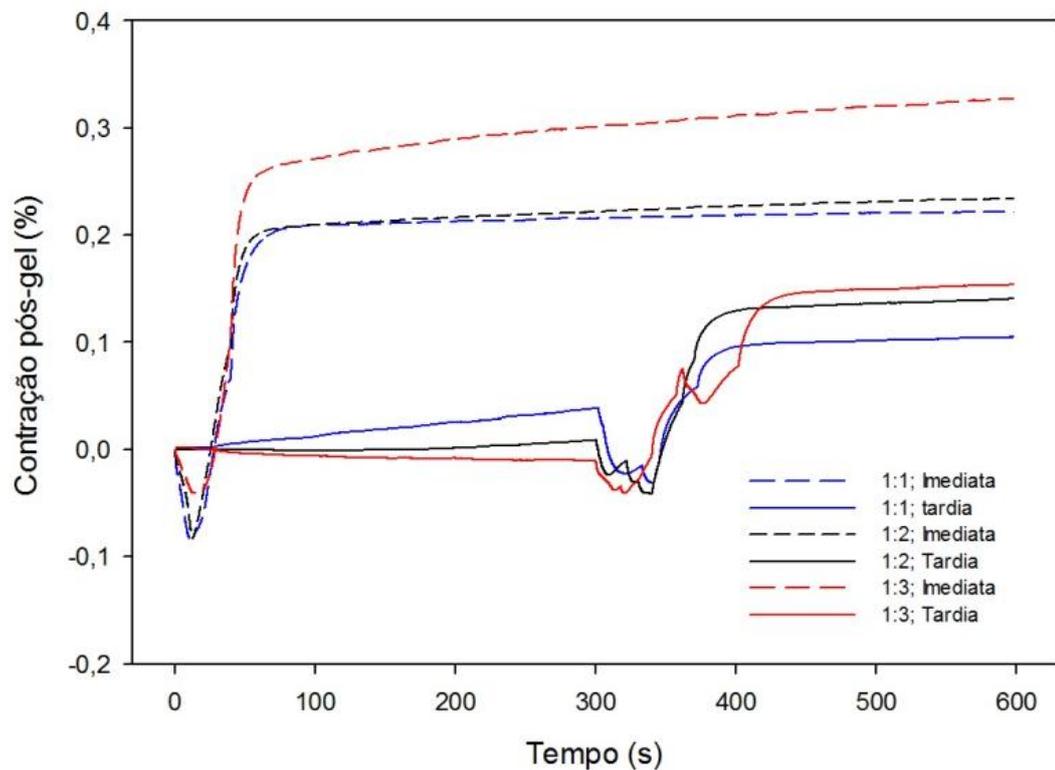


Figura 9 - Cinética da contração pós-gel em função do tempo.

6 DISCUSSÃO

A contração de materiais resinosos, como cimentos resinosos, ocorre inevitavelmente durante a reação de polimerização devido à substituição de interações intermoleculares, que ocupam maior volume, por ligações intramoleculares, responsável pela aproximação dos monômeros para formação de cadeias poliméricas (BRAGA; BALLESTER; FERRACANE, 2005). Considerando que os cimentos resinosos são utilizados aderidos, comumente, ao tecido dental e à restauração indireta/ pino intrarradicular, estando confinado entre estes substratos, existe uma restrição física para que ocorra a contração do cimento, resultando em tensões sobre as interfaces de união e material restaurador. Estas tensões podem levar ao rompimento da união e trinca da restauração, reduzindo a longevidade do procedimento restaurador (DUTRA-CORRÊA et al, 2006; FOXTON et al, 2002; HOFMANN et al, 2001).

Considerando que a maioria dos cimentos resinosos utilizados na Odontologia atualmente possui ativação dupla (dual) da reação de polimerização (BELOTI et al, 2000), a postergação da fotoativação do cimento tem sido adotada como estratégia para redução das tensões geradas por esta contração (FARIA E SILVA et al, 2011; MORAES et al, 2009). Após a mistura das pastas base e catalisadora dos cimentos de dupla ativação, inicia-se a reação ativada quimicamente, mais lenta que a ativada por luz, que produz um gradativo aumento do módulo de elasticidade (geleificação) do material. Durante este aumento de módulo de elasticidade, o cimento vai perdendo a sua capacidade de deformação, o que poderia auxiliar no escoamento das tensões de contração. O momento em que o material não consegue mais escoar as tensões é chamado de ponto gel, a partir do qual toda contração resultará em tensão de contração (BRAGA; BALLESTER; FERRACANE, 2005). A fotoativação imediata de cimentos de dupla ativação resulta em aceleração da reação de polimerização, levando o material a atingir o ponto gel mais precocemente.

Os resultados do presente estudo mostraram que a fotoativação tardia dos cimentos experimentais de dupla ativação utilizados reduziu, em média, 50% a contração volumétrica pós-gel, responsável pelas tensões de contração. Isto ocorre pela prorrogação da fase pré-gel da reação de polimerização. Aos cinco minutos de

avaliação, antes da fotoativação tardia, os cimentos experimentais ativados apenas quimicamente apresentaram contração volumétrica inferior a 0,04%, apesar do processo de polimerização já estar em andamento. Em contrapartida, aos cinco minutos de avaliação, os valores de contração pós-gel observados para os cimentos fotoativados imediatamente são muito próximos dos observados com 10 minutos de avaliação.

No gráfico de contração de pós-gel pode-se também observar que o momento de fotoativação, tanto imediato quanto tardio, é seguido por valores negativos de contração. Estes podem indicar tanto uma expansão volumétrica dos cimentos resinosos pelo calor gerado pelo aparelho fotopolimerizador ou a deformação do extensômetro, usado na mensuração, causada por este calor. Outra importante observação no gráfico foi a tendência de maior contração pós-gel com o aumento da concentração de monômero diluente (TEGDMA). Monômeros de menor peso molecular, como o TEGDMA, apresentam maior mobilidade em meio reacional e, comumente, resultam em maior grau de conversão, sendo este diretamente proporcional à contração volumétrica do material (ANSETH; WANG; BOWMAN, 1994). Isto poderia explicar esta tendência observada entre os cimentos experimentais na contração pós-gel.

Entretanto, além da contração volumétrica, o módulo de elasticidade também tem relação direta com a tensão de contração gerada. Polímeros com menor módulo de elasticidade tendem a gerar menor tensão de contração. Os cimentos manipulados com maior concentração de diluente (1:3) apresentaram menor módulo de elasticidade, independentemente do momento da fotoativação. Isto se deve a presença do aumento da concentração do monômero menos rígido TEGDMA (ANDRZEJEWSKA, 2004; FARIA E SILVA et al, 2007). Apesar desta redução do módulo, um possível maior grau de conversão dos cimentos com proporção BisGMA/TEGDMA de 1:3 pode ter se sobreposto a formação do polímero menos rígido e resultado em maior contração pós-gel. O módulo de elasticidade também tem sido associado à redução de tensão de contração para reações mais lentas de polimerização. Reações mais lentas resultam em menor densidade de ligações cruzadas e menor módulo de elasticidade. Entretanto, o momento de fotoativação, que pode afetar a cinética da reação de polimerização, não afetou o módulo de elasticidade.

O módulo de elasticidade é uma importante propriedade mecânica de cimentos resinosos. Cimentos apresentando reduzido módulo de elasticidade podem se deformar sob menores cargas mastigatórias e aumentar a tensão sobre o material restaurador, o que, em última análise, aumentaria o risco de fratura da restauração. Outra importante propriedade mecânica avaliada é a resistência flexural, o que está associada à resistência do cimento em não se fraturar quando flexionado (ATTAR; TAM; McCOMB, 2003; LI; WHITE, 1999). Os resultados deste estudo demonstraram que nem a proporção monomérica e nem o momento de fotoativação afetaram a resistência flexural. Assim, pode-se especular que esta propriedade mecânica esteja mais intimamente relacionada à fase inorgânica do polímero (concentração e formato de carga) do que à matriz orgânica formada.

Apesar de não afetar o módulo de elasticidade e resistência flexural, o momento da fotoativação afetou a dureza, sendo este efeito dependente da proporção monomérica do cimento. Exceto para a proporção BisGMA/TEGDMA de 1:2, a fotoativação tardia resultou em menores valores de dureza. A dureza de um material resinoso está relacionada tanto à concentração e tipo de carga inorgânica, quanto à matriz polimérica formada. Reações mais lentas de polimerização, como a fotoativação tardia, tendem a resultar em polímeros com menor densidade de ligações cruzadas, o que pode reduzir também a dureza do material (SIGEMORI et al, 2005). Interessantemente, esta possível redução de dureza com a postergação da fotoativação apenas foi observada na maior e menor concentração de monômero diluente. Pode-se esperar que com maior quantidade de diluente (TEGDMA) e aumento da mobilidade reacional, os efeitos do momento da fotoativação sejam mais evidenciados (MORAES et al, 2010; PEREIRA et al, 2005). Já para a proporção de 1:1, as diferenças observadas podem estar relacionadas à alta viscosidade do cimento manipulado nesta proporção monomérica (quase seis vezes maior que na 1:2). No momento da fotoativação tardia, pode-se esperar que o cimento manipulado na proporção de 1:1 apresente uma viscosidade ainda maior, com redução acentuada da mobilidade do meio reacional. Assim, a fotoativação realizada tardiamente teria reduzido efeito sobre o processo de polimerização.

Os resultados deste estudo demonstraram que a proporção monomérica utilizada na formulação de cimentos resinosos de dupla ativação teve efeito sinérgico com o momento de fotoativação apenas nos valores dureza. Considerando que a fotoativação tardia é importante para redução da contração pós-gel do

cimento, e baseado nos resultados de dureza, módulo de elasticidade e resistência flexural; a proporção BisGMA/TEGDMA de 1:2 resultou em um cimento que possibilita a redução de tensão de contração sem o comprometimento de propriedades mecânicas. Entretanto, cabe ressaltar que outros componentes do cimento podem ter efeito sinérgico com a proporção monomérica, como a concentração de carga e de iniciadores. Considerando que apenas uma concentração de carga e de iniciadores foi utilizada nos cimentos experimentais, outros estudos fazem-se necessários na busca de uma formulação adequada de um cimento dual que tenha a tensão de contração reduzida pela fotoativação tardia, mas sem sofrer redução de propriedades mecânicas com este modo de ativação. Além disso, apenas dois tipos de monômeros foram avaliados. Assim, o uso de outros monômeros utilizados em cimentos resinosos comerciais pode resultar em diferentes interações com o momento de fotoativação no desenvolvimento de propriedades mecânicas.

7 CONCLUSÃO

Independentemente da proporção monomérica do cimento resinoso dual, a fotoativação tardia dos cimentos resultaram em menor contração pós-gel. Em relação às propriedades mecânicas, esta postergação da fotoativação afetou apenas a dureza, com redução desta propriedade. Entretanto, esta redução não foi observada quando se utilizou a proporção BisGMA/TEGDMA de 1:2.

REFERÊNCIAS

ALVIM, H. H.; ALECIO, A. C.; VASCONCELLOS, W. A.; FURLAN, M.; OLIVEIRA, J. E.; SAAD, J. R. C. Analysis of camphorquinone in composite resins as a function of shade. **Dent Mater**, 23:1245-9, 2007.

ANDRZEJEWSKA, E. Kinetics of network formation during photopolymerization. **Trans Acad Dent Mater**, 18: 69-80, 2004.

ANSETH, K. S.; WANG, C. M.; BOWMAN, C. N. Kinetic evidence of reaction diffusion during the polymerization of multi (meth) acrylate monomers. **Macromolecules**, 27(3): 650-5, 1994.

ANUSAVICE, K. J. **Phillips materiais dentários**. 11^a ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2003.

ATTAR, N.; TAM, L. E.; MCCOMB, D. Mechanical and physical properties of contemporary dental luting agents. **J Prosthet Dent**, 89(2): 127-34, 2003.

BELOTI, A. M.; VARJÃO, F. M.; SEGALLA, J. C. M.; ANDRADE, L. E. H. Avaliação da espessura de película de cimentos resinosos. **J bras odontol clín**, 4:33-6, 2000.

BRAGA, R. R.; BALLESTER, R. Y.; FERRACANE, J. L. Factors involved in the development of polymerization shrinkage stress in resin-composites: a systematic review. **Dent Mater**, 21, p.962-970, 2005.

BRAGA, R. R.; CÉSAR, P. F.; GONZAGA, C. C. Mechanical properties of resin cements with different activation modes. **J Oral Rehabil**, 29(3): 257-6, 2002.

BUENO, A. L. N.; ARRAIS, C. A.; JORGE, A. C.; REIS, A. F.; AMARAL, C. M. Light-activation through indirect ceramic restorations: does the overexposure compensate for the attenuation in light intensity during resin cement polymerization. **J Appl Oral Sci**, 19(1):22-7, 2011.

CAUGHMAN, W. F.; CHAN, D. C. N.; REUGGEBERG, F. A. Curing potential of dual-polymerizable resin cements in simulated clinical situations. **J Prosthet Dent**, 86:101-6, 2001.

DARR, A. H.; JACOBSEN, P. H. Conversion of dual cure luting cements. **J Oral Rehabil**, 22(1):43-7, Jan., 1995.

DUTRA-CORRÊA, M.; RIBEIRO, C. F.; CUNHA, L. A.; PAGANI, C. Resistência à flexão de cimentos resinosos. **Cienc Odontol Bras**, 9(1):93-8, Jan./Mar., 2006.

ELLIOTT, J. E.; LOVELL, L. G.; BOWMAN, C. N. Primary cyclization in the polymerization of bis-GMA and TEGDMA: a modeling approach to understanding the cure of dental resins. **Dent Mater**, 17(3): 221-9, 2001.

FARIA E SILVA, A. L.; ARIAS, V. G.; SOARES, L. E.; MARTIN, A. A.; MARTINS, L. R. Influence of Fiberpost Translucency on the Degree of Conversion of a Dual-cured Resin Cement. **J Endod**, 33(3): p.303-305, 2007.

FARIA E SILVA, A. L.; BOARO, L.; BRAGA, R.; PIVA, E.; ARIAS, V.; MARTINS, L. Effect of immediate or delayed light activation on curing kinetics and shrinkage stress of dual-cure resin cements. **Oper Dent** 36, p.196-204, 2011.

FARIA E SILVA, A. L.; PEIXOTO, A. C.; BORGES, M. G.; MENEZES, M. de S.; MORAES, R. R. Immediate and delayed photoactivation of self-adhesive resin cements and retention of glass-fiber posts. **Braz Oral Res.**, Jan-Feb;28(1), 2014.

FERRACANE, J. L. Resin composite-state of the art. **Dent Mater**, 27:29-38, 2011.

FERRARI, M.; CARVALHO, C. A.; GORACCI, C.; ANTONIOLLI, F.; MAZZONI, A.; MAZZOTTI, G.; CADENARO, M.; BRESCHI, L. Influence of luting material filler content on post cementation. **J Dent Res**, 88:951-6, 2009.

FONSECA, R. G.; CRUZ, C. A. S.; ADABO, G. L. The influence of chemical activation of dual-curing resin cements. **Braz Oral Res**, 18(3):228-32, Jul./Sept., 2004.

FOXTON, R. M.; PEREIRA, P. N. R.; NAKAJIMA, M.; TAGAMI, J.; MIURA, H. Durability of the dual-cure resin cement/ceramic bond with different curing strategies. **J Adhes Dent**, 4(1):49-59, Jan./Mar., 2002.

FRAGA, R. C.; LUCA-FRAGA, L. R.; PIMENTA, L. A. Physical properties of resinous cements: an in vitro study. **J Oral Rehabil**, 27:1064-7, 2000.

GOOD, M. L.; MITCHELL, C. A.; PINTADO, M. R.; DOUGLAS, W. H. Quantification of all-ceramic crown margin surface profile from try-in to 1-week post-cementation. **J Dent**, 37:65-75, 2009.

GUNASEKARAN, S.; NATARAJAN, R. K.; KALA, A. FTIR spectra and mechanical strength analysis of some selected rubber derivatives. **Spectrochimica Acta Part A**, 68:323-330, 2007.

HADDAD, M. F.; ROCHA, E. P.; ASSUNÇÃO, W. G. Cementation of prosthetic restorations: from conventional cementation to dental bonding concept. **J Craniofac Surg**, 22:952-8, 2011.

HOFMANN, N.; PAPSTHART, G.; HUGO, B.; KLAIBER, B. Comparison of photoactivation versus chemical or dual-curing of resin-based luting cements regarding flexural strength, modulus and surface hardness. **J Oral Rehabil**, 28(11):1022-8, Nov., 2001.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 4049**: dentistry-resin based dental fillings. Geneva, Switzerland, 2000.

JUNG, H.; FRIELD, H.; HILLER, A.; HALLER, A.; SCHMALZ, G. Curing efficiency of different polymerization methods through ceramic restorations. **Clin Oral Investig**, 5:156-61, 2001.

KANCA, J. 3rd. Improving bond strength through acid etching of dentin and bonding to wet dentin surfaces. **J Am Dent Assoc**, 123(9): 35-43, 1992.

KITASAKO, Y.; BURROW, M. F.; KATAHIRA, N.; NIKAIDO, T.; TAGAMI, J. Shear bond strengths of three resin cements to dentine over 3 years in vitro. **J Dent**, 29:139-44, 2001.

KUMBULOGLU, O.; LASSILA, L. V. J.; USER, A.; VALLITTU, P. K. A study of the physical and chemical properties of four resin composites luting cements. **Int J Prosthodont**, 17(3): p.357-363, 2004.

LADHA, K.; VERMA, M. Conventional and contemporary luting cements: an overview. **J Indian Prosthodont Soc**, 10(2):79-88, 2010.

LI, Z. C.; WHITE, S. N. Mechanical properties of dental luting cements. **J Prosthet Dent**, 81:597-609, 1999.

LOVELL, L. G.; LU, H.; ELLIOTT, J. E.; STANSBURY, J. W.; BOWMAN, C. N. The effect of cure rate on the mechanical properties of dental resins. **Dent Mater**, 17(6): 504-11, 2001.

MAIA, L. G.; VIEIRA, L. C. C. Cimentos resinosos: uma revisão de literatura. **Jornal Brasileiro de Dentística & Estética**, 2:248-62, 2003.

MANO, E. B. **Polímeros como Materiais de Engenharia**. 1. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 197, 1991.

MANSO, A. P.; SILVA, N. R.; BONFANTE, E. A.; PEGORARO, T. A.; DIAS, R. A.; CARVALHO, R. M. Cements and adhesives for all-ceramic restorations. **Dent Clin North Am**, 55(2):311-32, 2011.

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

MORAES, R. R.; FARIA E SILVA, A. L.; OGLIARI, F. A.; CORRER-SOBRINHO, L.; DEMARCO, F. F.; PIVA, E. Impact of immediate and delayed light activation on self-polymerization of dual-cured dental resin luting agents. **Acta Biomater**, 5:2095-100, 2009.

MORAES, R. R.; SINHORETI, M. A.; CORRER-SOBRINHO, L.; OGLIARI, F. A.; PIVA, E.; PETZHOLD, C. L. Preparation and evaluation of dental resin luting agents with increasing content of bisphenol-A ethoxylated dimethacrylate. **J Biomater Appl**, 24:453-73, 2010.

OGLIARI, F. A.; ELY, C.; PETZHOLD, C. L.; DEMARCO, F. F.; PIVA, E. Onium salt improves the polymerization kinetics in an experimental dental adhesive resin. **J Dent**, 35(7): 583-7, 2007.

PEREIRA, S. G.; OSORIO, R.; TOLEDANO, M.; NUNES, T. G. Evaluation of two Bis-GMA analogues as potential monomer diluents to improve the mechanical properties of light-cured composite resins. **Dent Mater**, 21(9): 823-30, 2005.

PEUTZFELDT, A. Dual-cure resin cements: in vitro wear and effect of quantity of remaining double bonds, filler volume, and light curing. **Acta Odontol Scand**, 53(1):29-34, Jan./ Mar., 1995.

PEUTZFELDT, A.; ASMUSSEN, E. Investigations on polymer structure of dental resinous materials. **Trans Acad Dent Mater**, v.18, p. 81-104, 2004.

PINHEIRO, R. F.; SILVA E SOUZA, JR M. H.; CREPALDI, D. Avaliação da resistência adesiva de porcelana fixada à dentina com três cimentos resinosos de dupla polimerização. **JBC j bras clin estet odontol**, 4:53-6, 2000.

RUEGGERBERG, F. A.; CAUGHMAN, W. F. The influence of light exposure on polymerization of dual-cure resin cements. **Oper Dent**, 18(2):48-55, Mar./ Apr., 1993.

SANTOS, G. B.; MEDEIROS, I. S.; FELLOWS, C. E.; MUENCH, A.; BRAGA, R. R. Composite depth of cure obtained with QTH and LED units assessed by microhardness and micro-Raman spectroscopy. **Oper Dent**, 32:79-83, 2007.

SIDERIDOU, I.; TSERKI, V.; PAPANASTASIOU, G. Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins. **Biomaterials**, 23(8): 1819-29, 2002.

SIGEMORI, R. M.; REIS, A. F.; GIANNINI, M.; PAULILLO, L. A. Curing depth of a resin-modified glass ionomer and two resin-based luting agents. **Oper Dent**, 30:185-9, 2005.

SIMON, J. F.; DARNELL, L. A. Considerations for proper selection of dental cements. **Compend Contin Educ Dent**, 33(1):28-30,32,34-5, 2012.

SOARES, C. J.; SOARES, P. V.; PEREIRA, J. C.; FONSECA, R. B. Surface treatment protocols in the cementation process of ceramic and laboratory-processed composite restorations: a literature review. **J Esthet Restor Dent**, 17:224-35, 2005.

SOH, M. S.; YAP, A. U. Influence of curing modes on crosslink density in polymer structures. **J Dent**, 32(4): 321-6, 2004.

STANSBURY, J. W. Curing dental resin and composites by photopolymerization. **J Esthet Dent**, 12: 300-308, 2000.

SVIZERO, N. da R.; SILVA M. S.; ALONSO, R. C.; RODRIGUES, F. P.; HIPÓLITO, V. D.; CARVALHO, R. M.; D'ALPINO, P. H. Effects of curing protocols on fluid kinetics and hardness of resin cements. **Dent Mater J.**, 32(1):32-41, 2013.

TASHIRO, H.; INAI, N.; NIKAIDO, T.; TAGAMI, J. Effects of light intensity through resin inlays on the bond strength of dual-cured resin cement. **J Adhes Dent**, 6(3):233-8, Jul./Sept., 2004.

TURGUT, S.; BAGIS, B. Color stability of laminate veneers: an in vitro study. **J Dent**, 39: 57-64, 2011.