

**UNIVERSIDADE DO SAGRADO CORAÇÃO**

**GABRIELA FERNANDA CHICONI**

**EFEITO DO PROTOCOLO DE ATIVAÇÃO DA  
POLIMERIZAÇÃO E ENVELHECIMENTO  
ACELERADO NO GRAU DE CONVERSÃO DE  
CIMENTOS RESINOSOS**

BAURU  
2015

**GABRIELA FERNANDA CHICONI**

**EFEITO DO PROTOCOLO DE ATIVAÇÃO DA  
POLIMERIZAÇÃO E ENVELHECIMENTO  
ACELERADO NO GRAU DE CONVERSÃO DE  
CIMENTOS RESINOSOS**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao Centro de Ciências  
da Saúde da Universidade Sagrado  
Coração, como parte dos requisitos  
para obtenção do título de bacharel  
em Odontologia, sob orientação do  
Prof. Dr. Thiago Amadei Pegoraro.

BAURU  
2015

Chiconi, Gabriela Fernanda

C5333e

Efeito do protocolo de ativação da polimerização e envelhecimento acelerado no grau de conversão de cimentos resinosos / Gabriela Fernanda Chiconi. -- 2015. 24f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Thiago Amadei Pegoraro.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Odontologia) – Universidade do Sagrado Coração – Bauru – SP.

1. Cimento resinoso. 2. Propriedade mecânica. 3. Grau de conversão. 4. Envelhecimento acelerado. I. Pegoraro, Thiago Amadei. II. Título.



## ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Ata de Defesa do Trabalho de Conclusão de Curso em Odontologia de Gabriela Fernanda Chiconi.

Ao dia dezessete de novembro de dois mil e quinze, reuniu-se a banca examinadora do trabalho apresentado como Trabalho de Conclusão de Curso em Odontologia de GABRIELA FERNANDA CHICONI, intitulado: **“Efeito do protocolo de ativação da polimerização e envelhecimento acelerado no grau de conversão de cimentos resinosos.”** Compuseram a banca examinadora os professores Dr. Thiago Amadei Pegoraro (orientador), Dr. Joel Ferreira Santiago Júnior e Dra. Flora Freitas Fernandes Távora. Após a exposição oral, a candidata foi arguida pelos componentes da banca que se reuniram, e decidiram, aprovar, com a nota 10,0 a monografia. Para constar, fica redigida a presente Ata, que aprovada por todos os presentes, segue assinada pelo Orientador e pelos demais membros da banca.

Dr. Thiago Amadei Pegoraro (Orientador)

Dr. Joel Ferreira Santiago Júnior (Avaliador 1)

Dra. Flora Freitas Fernandes Távora (Avaliador 2)

Dedico esse trabalho realizado à Deus em primeiro lugar, aos meus pais e amigos próximos que dividiram comigo esses momentos, e ao meu professor e orientador Thiago Amadei Pegoraro pela sabedoria dividida, paciência e total apoio.

## **AGRADECIMENTOS**

Adradeço a Deus, em primeiro lugar, por ter me dado saúde e sabedoria para concluir esse trabalho.

Aos meus pais, que me deram essa oportunidade valiosa e estiveram sempre ao meu lado com todo o amor do mundo.

Ao meu orientador e professor Thiago Amadei Pegoraro, pela força e apoio oferecido durante grande parte da minha graduação.

E a quem participou, em alguma etapa da minha formação, atuando direta ou indiretamente, e conseqüentemente contribuíram na mesma, o meu muito obrigada.

“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível”

Charles Chaplin

## RESUMO

Restaurações adesivas indiretas estão cada vez mais fazendo parte dos procedimentos de Reabilitação Oral. Procedimentos clínicos integram trabalhos de coroas totais, facetas estéticas, “inlays” e “onlays”, pinos endodônticos e próteses fixas, os quais são rotineiramente fixados ao substrato dental pelo uso de cimentos resinosos adesivos, de polimerização dual. O sucesso do uso de cimentos resinosos adesivos convencionais depende de vários aspectos relacionados a propriedades mecânicas, como o grau de conversão.

Estudos apontam para a problemática da degradação dos cimentos durante a armazenagem. Os inibidores e os peróxidos presentes na composição do cimento são componentes químicos orgânicos e, assim sendo, são susceptíveis aos fenômenos de degradação sob armazenagem. Por todos esses fatores, os cimentos resinosos têm prazo de armazenagem limitado e alterações no mecanismo de polimerização podem ocorrer durante esse período. O presente estudo foi elaborado contendo algumas variáveis em investigação. Todas essas variáveis buscam investigar as consequências de diferentes protocolos de ativação da polimerização e do envelhecimento acelerado dos cimentos resinosos convencionais de polimerização dual no grau de conversão dos mesmos, bem como testar a hipótese nula de que o protocolo de ativação da polimerização e o envelhecimento acelerado não causam alteração no grau de conversão dos materiais testados.

**Palavras - chave:** Cimento Resinoso. Propriedade Mecânica. Grau de Conversão. Envelhecimento Acelerado.



## ABSTRACT

Indirect bonded restorations are increasingly being part of the Oral Rehabilitation procedures. Clinical procedures that integrate works as crowns, veneers, inlays and onlays, endodontic posts and fixed prostheses, are routinely attached to the dental substrate by use of dual curing adhesive resin cements. The success of the use of conventional adhesive resin cements depends on several aspects related to mechanical properties, such as the degree of conversion.

Studies point to the problems of resin cement degradation during storage. The inhibitors and peroxides presented in the composition of the resin cement are organic chemical compounds and, therefore, are susceptible to degradation phenomena under storage. Because of all these factors, the resin cements have limited storage period and changes in the mechanism of polymerization can occur during such time. The present study has been prepared containing some variables in the research. All these variables are seeking to investigate the consequences of different polymerization activation protocols and accelerated aging of conventional dual-cure resin cements in the degree of conversion, as well as test the null hypothesis that the polymerization activation protocol and accelerated aging do not cause changes in the degree of conversion of the materials tested.

**Keywords:** Resin Cement. Mechanical Propertie. Degree of Conversion. Accelerated Aging.

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                      |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 -Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier....            | 25 |
| Figura 2 - Esquema do ATR.....                                                       | 25 |
| Figura 3 - Fotografia do equipamento de FT-IR ATR.....                               | 26 |
| Figura 4 - Esquema gráfico do software de leitura do grau de conversão do FT-IR..... | 26 |
| Tabela 1 - Os valores médios do grau de conversão.....                               | 28 |

## SUMÁRIO

|   |                            |    |
|---|----------------------------|----|
| 1 | INTRODUÇÃO.....            | 01 |
| 2 | PREPOSIÇÃO.....            | 05 |
| 3 | REVISÃO DE LITERATURA..... | 06 |
| 4 | MATERIAL E MÉTODOS.....    | 11 |
| 5 | RESULTADO.....             | 17 |
| 6 | DISCUSSÃO.....             | 19 |
| 7 | CONCLUSÃO.....             | 21 |
| 8 | REFERÊNCIAS.....           | 22 |

## 1 INTRODUÇÃO

Restaurações adesivas indiretas estão cada vez mais fazendo parte dos procedimentos de Reabilitação Oral. Procedimentos clínicos integram trabalhos de coroas totais, facetas estéticas, “inlays” e “onlays”, pinos endodônticos e próteses fixas, os quais são rotineiramente fixados ao substrato dental pelo uso de cimentos resinosos adesivos, de polimerização dual (ARRAIS, 2007; CARVALHO, 2004; CAUGHMAN, 2001; EL-BADRAWY, 1995; FERRARI, 2001; MANSO, 2011; PEDREIRA, 2009; PEGORARO, 2007; TEZVERGIL-MUTLUAY, 2007).

Os cimentos resinosos adesivos convencionais têm se tornado popular clinicamente pela sua capacidade de se aderir tanto à estrutura dental quanto à restauração. Esses materiais são basicamente compósitos modificados disponíveis em três variações em relação à sua forma de desenvolvimento da polimerização: podem ser foto-ativados, ativados quimicamente, e ativados também de forma dupla ou dual, ou seja, tanto pela luz quanto pela porção química do material. O sucesso do uso de cimentos resinosos adesivos convencionais depende de vários aspectos relacionados a mecanismos de união entre tecidos dentais e restaurações (PEGORARO, 2007; MANSO, 2011). A literatura recente têm mostrado vários aspectos relacionados a esse tipo de material que eram previamente desconhecidos a respeito do comportamento desses cimentos em função de que muitos são os fatores importantes em determinar a confiabilidade de procedimentos de cimentação com cimentos resinosos adesivos. Um destes fatores está relacionado com a possibilidade de ocorrência de fenômenos de incompatibilidade entre sistemas adesivos simplificados e cimentos resinosos de polimerização química e/ou dual, com profundas implicações na prática clínica. Isso ocorre por meio de dois mecanismos principais que são a acidez e, conseqüentemente o fenômeno da permeabilidade dos sistemas adesivos simplificados (TAY, 2002; TAY, 2003; CARVALHO, 2004; PEGORARO, 2007; MANSO, 2011).

Entre vários fatores, a qualidade final dos cimentos é determinante para

o sucesso das técnicas de cimentação adesiva em prótese. Como regra geral, deve-se proceder a uma cimentação de maneira a alcançar as propriedades máximas dos cimentos e respectiva união com os agentes adesivos. Assim, entende-se que os cimentos resinosos de polimerização dual devem ser misturados, aplicados e em seguida fotoativados. A fotoativação imediata assegura a estabilidade inicial necessária para suportar tensões clínicas, e a polimerização química deverá assegurar o alcance de suas propriedades máximas ao longo do tempo. Ainda que deflagrados de modo independente, os dois mecanismos de polimerização iniciam uma dinâmica de formação de radicais livres e conversão de monômeros que naturalmente se sobrepõem durante a fase de polimerização (BLACKMAN, 1990; FLOYD, 2006; PEDREIRA, 2009; PFEIFER, 2009). Idealmente, ambas as vias de ativação deveriam gerar reações que se completassem, proporcionando propriedades máximas ao material. Entretanto reporta-se que o enrijecimento de cadeias poliméricas iniciadas pela fotoativação, mais rápida, pode dificultar a movimentação espacial das mesmas, impedindo a posterior conclusão da polimerização química, mais lenta, resultando em um menor grau de conversão e consequente alteração das propriedades físicas (ASMUSSEN, 2004; PEUTZFELDT, 2005). Enquanto é geralmente aceito que todos os cimentos dual devam ser fotoativados para que se atinjam as propriedades máximas (RUEGGEBERG, 1999), questionamentos existem demonstrando que fotoativação pode comprometer o grau de conversão e resistência flexural de alguns cimentos dual (VELARDE, 2005). Nesse caso, seria interessante permitir que os cimentos dual polimerizassem livremente pela reação química pelo maior tempo possível, permitindo a flexibilidade estrutural das cadeias em formação e aumentando o grau de conversão, para posteriormente ser fotoativado. A fotoativação tardia poderia, então, reforçar as propriedades físicas através da conversão adicional de monômeros via ativação pela luz. Afirmações recentemente lançadas na literatura, como a de que nem todos os cimentos resinosos de dupla polimerização podem ou devem ser fotoativados para atingirem propriedades máximas (MILLER, 2004), levantam questionamentos sobre a real necessidade de fotoativação dos cimentos. Por outro lado, outros estudos apontam para o fato de que

alguns cimentos dual somente atingem elevado grau de conversão e superiores propriedades físicas quando expostos à luz, sugerindo uma ineficiência da via química de ativação e polimerização (FONSECA, 2005; VELARDE, 2005). Achados interessantes demonstraram que alguns cimentos resinosos de polimerização dual, quando fotoativados (como recomendado pelos fabricantes), tiveram o mecanismo de polimerização química e propriedades finais comprometidos (SHARP, 2005). Em um material que apresenta um mecanismo dual de polimerização, é possível que as reações se sobreponham ou até que a formação de uma cadeia deflagrada pela fotoativação cause impedimentos espaciais para que a mesma cadeia participe da reação química. Variações dessa natureza podem determinar a formação de um polímero que apresente, por exemplo, alto grau de conversão, mas baixa densidade de ligações cruzadas (ASMUSSEN, 2004). É interessante notar, entretanto, que alterações de grau de conversão causadas por diferentes modos de polimerização não necessariamente afetam as propriedades físicas de alguns materiais (ASMUSSEN, 2004). Isso ocorre provavelmente pela falta de relações diretamente proporcionais entre o grau de conversão e a densidade de ligações cruzadas do polímero. Excetuando-se as consequências sobre as propriedades físicas do cimento e sua performance clínica, cimentos resinosos de polimerização dual que apresentam mecanismo de autopolimerização deficiente ou mecanismo de autopolimerização que é comprometido pela fotoativação podem apresentar alterações nas suas características de união. A resposta para este e outros questionamentos sobre o modo de polimerização dos cimentos pode gerar uma mudança nos conceitos de cimentação adesiva e, principalmente, na conduta clínica de emprego dos mesmos.

Outros estudos apontam para a problemática da degradação dos cimentos durante a armazenagem. Demonstrou-se que, após o envelhecimento acelerado, alguns cimentos podem apresentar alteração nos seus tempos de trabalho e presa (SHARP, 2005). É sabido que cimentos resinosos de polimerização dual apresentam seu mecanismo de autopolimerização baseado na reação REDOX (oxi-redução), que acontece

entre o peróxido de benzoíla (pasta catalisadora) com as aminas aromáticas terciárias (pasta base). Aliado a isso, uma ou ambas as pastas contêm em sua composição um componente fotossensível, responsável pelo mecanismo de ativação pela luz. A velocidade da reação de autopolimerização é controlada pela presença de inibidores, que são responsáveis por permitir um tempo de trabalho adequado após a mistura das pastas, e pela quantidade relativa de peróxido e aminas terciárias responsáveis pelo tempo de presa e consequente desenvolvimento da polimerização.

Os inibidores e os peróxidos presentes na composição do cimento são componentes químicos orgânicos e, assim sendo, são susceptíveis aos fenômenos de degradação sob armazenagem (MALACARNE, 2006; PEGORARO, 2007; SANTERRE, 2001). Por todos esses fatores, os cimentos resinosos têm prazo de armazenagem limitado e alterações no mecanismo de polimerização podem ocorrer durante esse período. As alterações resultam em um cimento resinoso possivelmente instável, causando consequente alteração no tempo de trabalho e de endurecimento do material.

Pelo exposto acima, fica evidente a problemática que envolve esses tipos de materiais e o papel que as interações químicas decorrentes da polimerização e envelhecimento acelerado desempenham na determinação das propriedades mecânicas dos cimentos resinosos convencionais de polimerização dual.

O presente estudo foi elaborado contendo algumas variáveis em investigação. Todas essas variáveis buscam investigar as consequências de diferentes protocolos de ativação da polimerização e do envelhecimento acelerado dos cimentos resinosos convencionais de polimerização dual no grau de conversão dos mesmos.

## **2 OBJETIVO**

Este estudo tem como objetivo avaliar os efeitos do protocolo de ativação da polimerização e envelhecimento acelerado no grau de conversão, de cimentos resinosos convencionais de polimerização dual.



### 3 REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 CIMENTOS RESINOSOS DE ATIVAÇÃO DUAL

Cimentos resinosos de ativação dual têm sido considerados como os materiais de preferência para a cimentação de restaurações indiretas estéticas.

De acordo com o modo de ativação, os cimentos resinosos são usualmente divididos em três grupos: ativado quimicamente (autopolimerizável), ativado fisicamente pela luz (fotopolimerizado) e os que apresentam ambos sistemas de ativação (polimerização dual).

Cimentos resinosos de ativação dual foram desenvolvidos com o objetivo de conciliar as vantagens dos dois mecanismos de ativação. Tais características são desejáveis para a estabilização inicial das cadeias poliméricas, controle do tempo de trabalho e possibilidade de se atingir alto grau de conversão dos materiais, mesmo na ausência de luz (ativação física) (BRAGA, 2002). Algumas vantagens de sua utilização são relacionadas à baixa solubilidade, propriedades físicas superiores e propriedades adesivas (FARIA E SILVA, 2007; HOFMANN, 2001; RUEGGEBERG, 1993). Os cimentos de ativação dual são ideais em situações onde a opacidade e a espessura da restauração possa dificultar a ativação pela luz para polimerizar toda espessura da camada de cimento (BRAGA, 2002). Como consequência da exposição insuficiente à luz podem ocorrer diminuição do grau de conversão e comprometimento das propriedades físicas dos cimentos (ARRAIS, 2008; TEZVERGIL-MUTLUAY, 2007).

Sistemas de cimentação de ativação dual contêm uma mistura de monômeros e iniciadores e são formulados para não depender apenas da ativação física pela luz para polimerizar. Entretanto, apesar das duas formas de ativação (química e física) da polimerização estarem presentes, elas são suplementares e independentes (PEDREIRA, 2009). Assim, se a exposição da luz não é suficiente, a rota de ativação pela luz será afetada e a polimerização máxima, de 50 a 80% de conversão (FERRACANE, 1985), pode ser comprometida (MILLER, 2004; RUEGGEBERG, 1993).

#### 3.2 MECANISMO DE POLIMERIZAÇÃO DOS CIMENTOS RESINOSOS

Nos sistemas autopolimerizáveis, os radicais livres geralmente são gerados pela reação química do peróxido de benzoíla com uma amina terciária a qual, por sua vez, dá início à reação em cadeia dos grupos metacrilatos, formando assim uma matriz polimérica. O peróxido de benzoíla faz o papel de iniciador e a amina terciária atua como acelerador da reação. Assim, quando o iniciador peróxido entrar em contato com o acelerador amina, ocorre uma reação de óxido-redução e a geração de radicais livres para desenvolver a polimerização. O tempo de trabalho e posterior tempo de presa são determinados pela concentração de inibidores da reação, bem como pela proporção de iniciador/acelerador estabelecida pelo fabricante. O aumento nessa proporção pode reduzir o tempo de trabalho do material e dificultar o processo de polimerização. Já, quando o inverso ocorre, a reação de polimerização pode ficar comprometida e o cimento polimerizar pobremente (FARIA E SILVA, 2008; PEDREIRA, 2009; PEGORARO, 2007).

A ativação pela luz visível decorre da absorção de luz numa faixa específica de comprimento de onda através de um componente fotossensível, geralmente a canforoquinona que, uma vez excitada para um estado triplete, reage com um agente redutor (amina alifática) para produzir os radicais livres e promover o processo de polimerização. Interessante ressaltar que a canforoquinona ativada não é incorporada na cadeia polimérica apenas atuando como agente gerador de energia para formar radicais livres. A partir da excitação da canforoquinona, a reação é muito similar àquela dos sistemas autopolimerizáveis. O fator de maior importância nesse fenômeno consiste no fato de que a cadeia formada nessa reação química necessita de um radical livre. O grau de conversão, portanto, não é somente dependente da formulação química do material, mas também da quantidade de luz necessária para deflagrar o processo. Assim, a qualidade de cura ou polimerização é determinada pelo grau de conversão do monômero em polímero, indicando a quantidade de grupos metacrilatos reativos que reagiram uns com os outros, ou a quantidade de duplas ligações de carbono que foram quebradas favorecendo a conversão dos monômeros em polímeros.

Cimentos de ativação dual incluem em sua formulação componentes responsáveis pela ativação química e física da polimerização, divididos em

pastas base e catalisadora. Como regra geral, sabe-se que as pastas devem ser misturadas, aplicadas e fotoativadas. Espera-se também que o retarde ou ausência da ativação pela luz possa modificar a estrutura polimérica e a extensão da polimerização. A fotoativação imediata garante a estabilidade inicial do material necessária para resistir às tensões clínicas. A via química da polimerização garante a reação onde a luz não consegue alcançar. Entretanto, como mencionado anteriormente, existem informações de que a fotoativação imediata de alguns cimentos dual pode comprometer o grau de conversão final. Desse modo, o momento da ativação pela luz pode determinar o modo como a estrutura da cadeia polimérica será formada e, como consequência, determinar a integridade estrutural dos materiais de ativação dual. Assim, espera-se que para um determinado cimento resinoso dual, diferentes protocolos de ativação da polimerização possam resultar em diferentes graus de polimerização e densidade de ligações cruzadas na cadeia polimérica (ASMUSSEN, 2006; 2001; 2003). Alterações no grau de conversão podem resultar em alterações nas propriedades mecânicas e adesivas (ARRAIS, 2007). Portanto o desempenho geral dos cimentos resinosos de ativação dual é largamente dependente de como os clínicos executam o protocolo de ativação da polimerização e das características químicas intrínsecas de cada material em particular.

### 3.3 INFLUÊNCIA DO ENVELHECIMENTO E TEMPERATURA NOS CIMENTOS RESINOSOS DUAL

Aliado aos fatores mencionados acima, existem outros controláveis pelo clínico e que devem ser considerados durante a utilização de cimentos resinosos dual: as condições de armazenagem e a temperatura. Alguns estudos apontam para a problemática da degradação dos cimentos durante a armazenagem. Demonstrou-se que, após o envelhecimento acelerado, alguns cimentos podem apresentar alteração nos seus tempos de presa (SHARP, 2005). É sabido que cimentos resinosos de polimerização dual geralmente apresentam seu mecanismo de presa baseado na reação REDOX (oxi-redução), que acontece através da reação entre o peróxido de benzoíla com as aminas aromáticas terciárias. Aliado a isso, uma ou ambas as pastas contêm

em sua composição um componente fotossensível, responsável pelo mecanismo de ativação pela luz. A velocidade da reação de autopolimerização é controlada pela presença de inibidores, que são responsáveis por permitir um tempo de trabalho adequado após a mistura das pastas e pela quantidade de peróxido e aminas terciárias responsáveis pelo desenvolvimento da polimerização.

Os inibidores e os peróxidos presentes na composição do cimento são componentes químicos orgânicos e, assim sendo, são susceptíveis aos fenômenos de degradação sob armazenagem, principalmente quando em temperaturas elevadas (CARVALHO, 2004; PEGORARO, 2007). Por esses fatores, os cimentos resinosos têm prazo de armazenagem limitado e alterações no mecanismo de polimerização podem ocorrer durante esse período. As alterações resultam em um cimento resinoso instável, causando conseqüente alteração no tempo de trabalho e de endurecimento do material.

Dessa forma, cimentos resinosos com tempo de trabalho e de presa aumentados podem comprometer os mecanismos de união com sistemas adesivos simplificados e as propriedades finais. Os clínicos frequentemente desconhecem os efeitos causados por condições inadequadas de armazenagem, principalmente em altas temperaturas, bem como erros de manipulação e mistura dos cimentos resinosos. Particularmente, a cinética da polimerização química de cimentos resinosos de ativação dual é afetada pelo dano térmico que esses materiais sofrem durante a armazenagem inadequada (ARRAIS, 2009).

A maioria dos produtos no mercado é anunciada pelo fabricante com um prazo de validade de cerca de dois anos. O prazo de validade de qualquer material ou bem consumível é o termo ou período no qual o produto permanece adequado para o uso pretendido. A data de expiração nada mais é do que o término do prazo de validade, onde o produto pode não mais funcionar de forma adequada. Como geralmente o prazo de validade de um cimento resinoso é de 2 anos, torna-se inviável a espera desse período para analisar o comprometimento do material ao longo do tempo. Dessa forma, o método conhecido como “Envelhecimento Acelerado” (HEMMERICH, 1997; SHARP, 2005) proporciona condições de simular as alterações nos materiais que poderão comprometer a sua função em um curto espaço de tempo. A

armazenagem em temperatura elevada acelera o processo de degradação do peróxido e dos inibidores. Um período de armazenagem do material em ambiente escuro à 37°C por 12 semanas corresponde, por exemplo, a aproximadamente 9 meses de prazo de validade em temperatura ambiente (CLARK, 1991). Esse processo de envelhecimento simula, de forma mais rápida, as condições em que o material se encontra em longo prazo, sendo conveniente para pré-testes de aprovação realizados pela indústria, bem como para pesquisas laboratoriais longitudinais.

As condições de armazenagem têm grande influência na efetividade de cimentos resinosos de polimerização química e/ou dual. É sabido que cimentos resinosos de polimerização dual parecem ter certa tolerância quanto a erros de mistura e manipulação, porém o modo de ativação exclusivamente químico da polimerização pode ser afetado por erros de armazenagem, mesmo quando o prazo de validade não foi expirado. Pouca importância é dada neste contexto, já que os clínicos em geral são frequentemente mal informados a respeito da influência de meios de armazenagem inadequados e sobre as alterações que podem ocorrer durante o prazo de validade. O que se observa em geral na literatura são relatos de estudos que avaliaram os efeitos da armazenagem do corpos de prova nas respectivas propriedades, etc. de materiais. Nesse sentido, é comum encontrarmos afirmações de que a armazenagem de espécimes em meio aquoso e temperatura a 37°C pode afetar negativamente propriedades mecânicas como resistência adesiva, flexural e dureza, por exemplo (MILLER, 2004). Entretanto, muito pouco se conhece sobre os efeitos das condições de armazenagem do produto em si, previamente ao seu uso.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram selecionados cimentos resinosos convencionais de polimerização dual, os quais são comercialmente disponíveis e rotineiramente empregados na clínica diária e em estudos descritos na literatura. São eles: CALIBRA (Dentsply), PANAVIA F 2.0 (Kuraray) e VARIOLINK II (Ivoclar).

### **Descrição dos métodos: protocolo de ativação da polimerização**

Os materiais foram divididos em três grupos experimentais de acordo com o protocolo empregado para a ativação da reação de polimerização:

**-Grupo controle:** todos os materiais foram manipulados de acordo com o tempo descrito nas instruções do fabricante. Neste grupo, os cimentos de ativação dual foram fotoativados após o tempo de mistura recomendado pelo fabricante, de acordo com o tempo de fotoativação descrito pelo mesmo. Todos os espécimes foram avaliados imediatamente após o período de fotoativação, para a análise do grau de conversão.

**-Grupo experimental 1:** os cimentos foram manipulados de acordo com o tempo descrito pelo fabricante e deixados sem perturbação por 15 minutos em ambiente escuro. Após esse período, os cimentos foram fotoativados e testados imediatamente para a avaliação do grau de conversão.

**-Grupo Experimental 2:** os cimentos foram manipulados de acordo com o tempo descrito pelo fabricante e sua fotoativação foi suprimida. Os espécimes foram mantidos por 15 minutos em ambiente escuro e submetidos, imediatamente após esse período, ao teste de grau de conversão.

Todos os procedimentos de manipulação dos cimentos e confecção dos espécimes foram realizados em ambiente livre de luz afim de não comprometer a ativação da reação de polimerização precocemente.

A densidade de potência da fonte fotoativadora foi determinada através de um radiômetro (Model 100 OptiluxRadiometer, SDS Kerr) antes da fotoativação de cada espécime. Foi utilizada uma fonte fotoativadora com densidade de potência acima de  $500\text{mW/cm}^2$  (V.I.P. Junior, Bisco). Vale

ressaltar que a manipulação dos cimentos resinosos e a confecção dos espécimes foram realizadas por um único operador.

### **Descrição dos métodos: envelhecimento acelerado**

Os “kits” dos cimentos passaram por um processo de envelhecimento acelerado. Esse envelhecimento foi realizado através de armazenagem dos “kits” em estufa (37° C) por 12 semanas. Esse período representa, aproximadamente, a simulação de um período de aproximadamente 9-10 meses de armazenagem em temperatura ambiente (CLARK, 1991; HEMMERICH, 1997).

A armazenagem em temperatura elevada desafia a estabilidade dos componentes e oferece a oportunidade de verificar os possíveis efeitos dessa alteração nas respectivas propriedades dos materiais. Os cimentos utilizados neste estudo foram testados inicialmente e então submetidos ao método de envelhecimento acelerado. Após o envelhecimento, os cimentos foram novamente empregados para a produção de novos espécimes, os quais foram então submetidos ao teste de grau de conversão, sob os mesmos protocolos de ativação.

### **Descrição dos métodos: Grau de conversão**

O grau de conversão foi determinado por espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) (Figura 1) empregando o método de reflexão atenuada total (ATR) (Spectrum One; Perkin Elmer, Beaconsfield Bucks, Inglaterra). O aparelho operou com resolução de  $4\text{cm}^{-1}$  e 32 varreduras de cada espectro registrando espectros entre os limites de  $4000\text{cm}^{-1}$  (por convenção) a  $400\text{cm}^{-1}$  (definido pelo equipamento) (Figura 2).

Após a mistura das pastas base e catalisadora dos cimentos resinosos, a massa do material foi imediatamente colocada na superfície do cristal de ZnSe do ATR, com profundidade de penetração do material de 1,6mm e pressionada com uma lamínula de vidro, para um íntimo contato do material com o cristal do ATR (Figura 3). O íntimo contato, previne possíveis

interferências do meio ambiente, tais como umidade, temperatura, vibrações e possível presença de oxigênio entre o material e o cristal (FENG, 2006). As porções de cimentos resinosos foram então ativadas de acordo com os diferentes protocolos de ativação da polimerização. Foram realizadas 5 leituras para cada material e para cada grupo/condição. A percentagem do grau de conversão foi calculada utilizando as bandas de absorção a partir do pico da dupla ligação de carbono (C=C) alifático, localizado no ponto 1638 cm<sup>-1</sup> do espectro, e o pico da dupla ligação de carbono (C=C) aromático, localizado no ponto 1608cm<sup>-1</sup> do espectro (Figura 4). As leituras foram realizadas em espécimes polimerizados nos tempos pré-determinados pelos grupos e também em espécimes não polimerizados para que se possa servir como base de cálculo por meio da seguinte equação (BLANK, 2000):

$$GC\% = \left[ 1 - \frac{C \text{ alifática}/C \text{ aromática}}{NC \text{ alifática}/NC} \right] \times 100\%$$

onde:

**C alifática** = pico de absorção em 1638 cm<sup>-1</sup> do espécime polimerizado.

**C aromático** = pico de absorção em 1608 cm<sup>-1</sup> do espécime polimerizado.

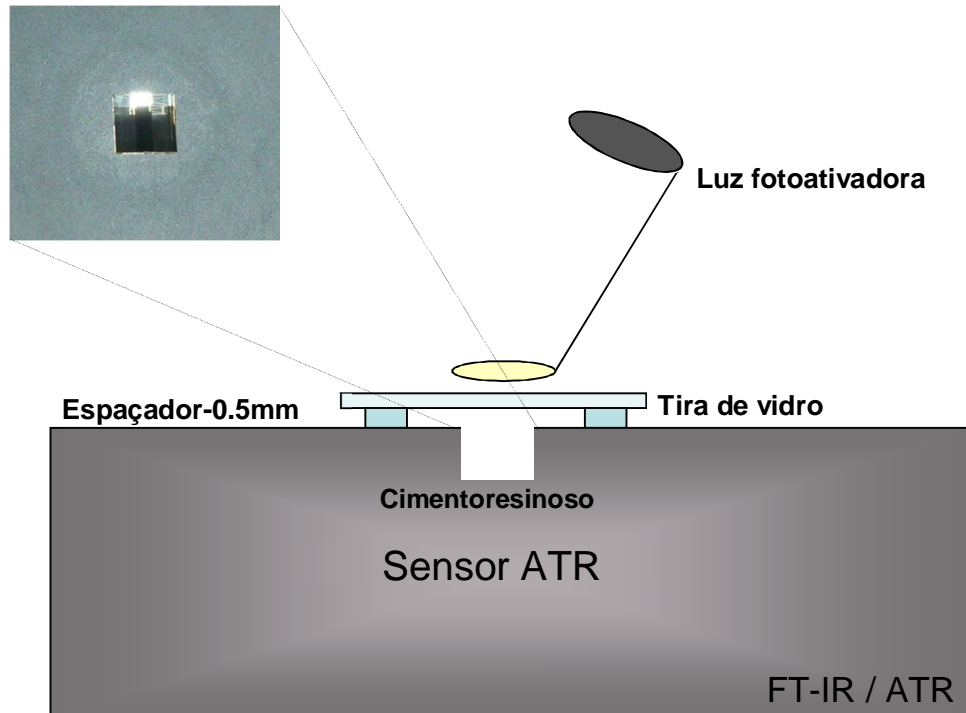
**NC alifática** = pico de absorção em 1638 cm<sup>-1</sup> do espécime não polimerizado.

**NC aromático** = pico de absorção em 1608 cm<sup>-1</sup> do espécime não polimerizado.





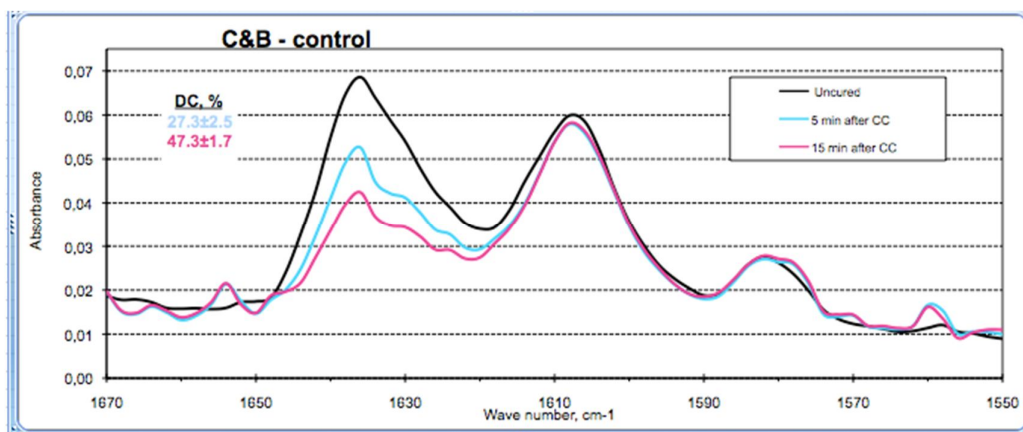
**Figura 1** - Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)



**Figura 2** - Esquema do ATR



**Figura 3** - Fotografia do equipamento de FT-IR ATR



**Figura 4** - Esquema gráfico do software de leitura do grau de conversão do FT-IR

### **Tratamento estatístico dos dados – Grau de Conversão**

Os valores médios de grau de conversão foram descritos em porcentagem (%). Tais valores foram tabulados através da média total de cada grupo/condição. A análise estatística dos dados compilados foi investigada através da análise de variância a dois critérios (ANOVA) e teste de Tukey, isolando cada material utilizado, objetivando assim a comparação entre valores de grau de conversão dos diferentes protocolos de ativação da polimerização

com a condição de envelhecimento. Toda a análise estatística foi realizada empregando o pacote estatístico Sigma Stat 2.5 (Jandel Scientific, USA) com nível de significância de  $\alpha= 5\%$ .

## 5 RESULTADOS

Os valores médios do grau de conversão estão descritos na Tabela 1 e foram expressos em %  $\pm$  DP.

| Condição<br>Material     | Controle (FA<br>imediate) | EX1 (FA após 15<br>min) | EX2 (sem FA)      |
|--------------------------|---------------------------|-------------------------|-------------------|
| CALIBRA (Dentsply)       | 49.3 $\pm$ 2.9            | 43.5 $\pm$ 0.2‡         | *40.5 $\pm$ 0.9 ‡ |
| Envelhecido              | 47.7 $\pm$ 0.4            | *49.2 $\pm$ 0.3‡        | 24.8 $\pm$ 0.4‡   |
| PANA VIA F 2.0 (Kuraray) | 43.4 $\pm$ 4.1            | 36.2 $\pm$ 1.4‡         | *7.1 $\pm$ 1.9‡   |
| Envelhecido              | *59.1 $\pm$ 0.9           | *42.8 $\pm$ 1.2 ‡       | 3.1 $\pm$ 1.3 ‡   |
| VARIOLINK II (Ivoclar)   | 53.6 $\pm$ 0.8            | 54.6 $\pm$ 3.5          | *19.9 $\pm$ 2.9‡  |
| Envelhecido              | *59.1 $\pm$ 0.9           | 56.6 $\pm$ 1.1          | 1.3 $\pm$ 0.4 ‡   |

\* indica diferença significativa entre material fresco x envelhecido; ‡ indica diferença significativa do GC comparado ao grupo controle. **FA: fotoativação imediata**

Ambos os fatores, modo de polimerização e envelhecimento acelerado influenciaram significativamente o grau de conversão dos materiais testados ( $p < 0.05$ ). Em geral, o grau de conversão aumentou com o tempo após a ativação pela luz ( $p < 0.05$ ). O retarde da fotoativação por 15 minutos causou alterações no grau de conversão final de alguns materiais testados, independentemente do envelhecimento ( $p < 0.05$ ). O processo de envelhecimento afetou de forma dramática a capacidade de polimerização química dos cimentos resinosos de polimerização dual ( $p < 0,05$ ).

Adicionalmente, alguns materiais não apresentaram capacidade de polimerização química suficiente (Exp2), independente do envelhecimento ( $p < 0.05$ ). Portanto, o grau de conversão de cimentos resinosos de

polimerização dual foi afetado significativamente pelo modo de polimerização e envelhecimento. Alguns produtos não polimerizaram adequadamente sem a ativação pela luz (Exp2).

## 6 DISCUSSÃO

É descrito na literatura que uma polimerização inadequada de agentes cimentantes resinosos pode estar associada a problemas clínicos tais como sensibilidade pós operatória, infiltração marginal e cárie recorrente, susceptibilidade à degradação, descoloração e diminuição das propriedades mecânicas (FONSECA, 2004; FONSECA, 2005; MILLER, 2004; PEGORARO, 2007; RUEGGEBERG, 1993; SHARP, 2005; SOH, 2004; TEZVERGIL-MUTLUAY, 2007;). Um adequado grau de conversão de um agente cimentante é, portanto, de extrema importância para o sucesso clínico geral, longevidade e biocompatibilidade da restauração protética. Dentre as diversas formas para se determinar a qualidade de polimerização de compósitos, a espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) tem provado ser uma técnica confiável para se analisar o grau de conversão dos monômeros em compósitos dentais e é amplamente empregada em estudos dessa natureza. Enquanto algumas pesquisas sugerem que a via de polimerização exclusivamente química não é capaz de produzir a dureza máxima de cimentos dual (EL-BADRAWY, 1995;), outros estudos indicam que a fotoativação imediata de cimentos dual pode interferir com a via química de reação (SHARP, 2005), impedindo que alguns cimentos atinjam suas propriedades máximas se fotoativados (SHARP, 2005). Um estudo de Sharp (2005) avaliou o grau de conversão de vários cimentos resinosos em diferentes circunstâncias de ativação da polimerização, semelhante ao que foi realizado neste estudo.

Naquele estudo, o cimento resinoso Duolink® apresentou polimerização adequada, independentemente do modo de ativação (pela luz, quimicamente ou dual). O cimento resinoso Variolink II® mostrou grau de conversão similar ao Duolink® quando ativado pela luz, porém o grau de conversão foi menor quando esse material foi deixado polimerizar exclusivamente pela ativação química. Adicionalmente, o cimento Calibra® apresentou um pobre grau de conversão quando ativado pela luz, apresentando grau de conversão adequado quando deixado polimerizar exclusivamente pela ativação química. Embora o grau de conversão tenha diminuído significativamente quando o cimento envelhecido foi polimerizado exclusivamente pela via química (Exp 2), sugerindo alterações nos componentes da reação REDOX, este aumentou

significativamente no grupo controle onde a ativação com luz foi empregada. Isso sugere que o envelhecimento não afetou de forma desfavorável os componentes responsáveis pela reação fotoativada. O cimento Variolink II® mostrou grau de conversão estável e similar ao estudo anterior (SHARP, 2005), sempre que ativado pela luz (grupos controle ou Exp 1). Porém este diminuiu significativamente após o envelhecimento no grupo experimental 2, no qual a fotoativação foi omitida. Os resultados com o Variolink II® sugerem uma marcante dependência da fotoativação para que o material apresente polimerização adequada. Em nosso estudo, o cimento Calibra® mostrou grau de conversão máximo quando ativado pela luz, independentemente do envelhecimento. Mas a reação REDOX parece ter sido afetada pelo envelhecimento, determinando graus de conversão menores quando a fotoativação foi omitida.

O cimento Panavia F 2.0® mostrou uma diminuição significativa do grau de conversão após a fotoativação final no grupo experimental 1 e após o tempo final de ativação exclusivamente química no grupo experimental 2, independentemente da condição de armazenagem. Assim como o Variolink II®, a via química (REDOX) parece ser insuficiente para produzir polimerização minimamente satisfatória nesses materiais, e os componentes parecem ser altamente sensíveis ao envelhecimento acelerado, provavelmente à temperatura de armazenagem a 37°C. O potencial de polimerização de cimentos resinosos dual varia amplamente entre produtos (PEUTZFELDT, 1995; RUEGGERBERG, 1993), e essa variação também foi confirmada no presente estudo. A incompleta conversão pode resultar em monômeros residuais não reagidos, o que pode levar a lixiviação para a saliva, possivelmente produzindo reações alérgicas ou colonização de bactérias ao redor das restaurações. Também podem atuar como plastificadores, reduzindo as propriedades mecânicas do material (PEDREIRA, 2009). Portanto o grau de conversão foi afetado significativamente pelo modo de ativação da polimerização e envelhecimento dos cimentos resinosos dual, sendo que alguns produtos testados não polimerizaram suficientemente quando a fotoativação foi omitida.

## **7 CONCLUSÃO**

A propriedades mecânica de grau de conversão de alguns cimentos resinosos convencionais de polimerização dual, foi significativamente afetada pelo modo de ativação da polimerização e envelhecimento acelerado.

Alguns produtos não foram polimerizados propriamente sem foto-ativação.



## REFERÊNCIAS

Arrais CAG, Giannini M, Rueggeberg FA. Kinetic analysis of monomer conversion in auto and dual-polymerizing modes of commercial resin luting cements. *J Prosthet Dent.* 2009;101:128-136.

Arrais CAG, Giannini M, Rueggeberg FA, Pashley DH. Effect of curing mode on microtensile bond strength to dentin of two dual-cured adhesive systems in combination with resin luting cements for indirect restorations. *Oper Dent.* 2007;32:37-44.

Arrais CAG, Giannini M, Rueggeberg FA, Pashley DH. Microtensile bond strength of dual-polymerizing cementing systems to dentin using different polymerization modes. *J Prosthet Dent.* 2007;97:99-106.

Arrais CAG, Rueggeberg FA, Waller JL, Goes MF, Giannini M. Effect of curing mode on the polymerization characteristics of dual-cured resin cement systems. *J Dent.* 2008;36:418-426.

Asmussen E, Peutzfeldt A. Flexural strength and modulus of a step-cured resin composite. *Acta Odontol Scand.* 2004 Apr;62(2):87-90.

Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of selected components on crosslink density in polymer structures. *Eur J Oral Sci.* 2001 Aug;109(4):282-5.

Asmussen E, Peutzfeldt A. Temperature rise induced by some light emitting diode and quartz-tungsten-halogen curing units. *Eur J Oral Sci.* 2005 Feb;113(1):96-8.

Asmussen E, Peutzfeldt A. Two-step curing: influence on conversion and softening of a dental polymer. *Dent Mater.* 2003 Sep;19(6):466-70.

Blackman R, Barghi N, Duke E. Influence of ceramic thickness on the polymerization of light-cured resin cement. *J Prosthet Dent.* 1990;63:295-300.

Carvalho RM, Garcia FC, Silva SMA, Castro FLA. Critical Appraisal: Adhesive-composite incompatibility, Part I. *J EsthetRest Dent.* 2005;17(2):129-134.

Carvalho RM, Pegoraro TA, Tay FR, Pegoraro LF, Silva NR, Pashley DH. Adhesive permeability affects coupling of resin cements that utilise self-etching primers to dentine. *J Dent.* 2004 Jan;32(1):55-65.

Caughman WF, Chan DC, Rueggeberg FA. Curing potential of dual-polymerizable resin cements in simulated clinical situations. *J Prosthet Dent.* 2001 Jul;86(1):101-6.

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

El-Badrawy WA, El-Mowafy OM. Chemical versus dual curing of resin inlay

cements. *J Prosthet Dent.* 1995 Jun;73(6):515-24.

Feng L, Suh BI. The noise in measurements of degree of conversion of (Meth) acrylates by FTIR-ATR. *Int J Polym Anal Charact.* 2006;11:133-146.

Ferrari M, Vichi A, Grandini S, Goracci C. Efficacy of a self-curing adhesive-resin cement system on luting glass-fiber posts into root canals: an SEM investigation. *Int J Prosthodont.* 2001;14(6):543-9.

Floyd CJE, Dickens SH. Network structure of Bis-GMA and UDMA-based resin systems. *Dent Mater.* 2006;22(12):1143-1149.

Fonseca RG, Cruz CA, Adabo GL. The influence of chemical activation on hardness of dual-curing resin cements. *Pesqui Odontol Bras.* 2004 Jul-Sep;18(3):228-32.

Fonseca RG, Santos JG, Adabo GL. Influence of activation modes on diametral tensile strength of dual-curing resin cements. *Pesqui Odontol Bras.* 2005 Dec;19(4):267-271.

Hemmerich KJ. General aging theory and simplified protocol for accelerated aging of medical devices. *Proceedings MDM-West*; Jan 1997.

Malacarne J, Carvalho RM, De Goes MF, Svizzero N, Pashley DH, Tay FR, et al. Water sorption/solubility of dental adhesive resins. *Dent Mater.* 2006 Oct;22(10):973-80.

Manso AP, Silva RFRA, Bonfante EA, Pegoraro TA, Dias RA, Carvalho RM. Cements and adhesives for all ceramics. *Dent Clin of N Amer.* 2011; 55: 311-32.

Miller MB. Do we really need dual-cure cements?. *Gen Dent.* 2004 Nov-Dec;52(6):494-5.

Mutluay MM. Accelerated ageing of dual-cure cements: Conversion, Working and Setting times. *J Dent Res.* 2010.

Pedreira APRV, Pegoraro LF, De Goes MF, Pegoraro TA, Carvalho RM. Microhardness of resin cements in the intraradicular environment: Effects of water storage and softening treatment. *Dent Mater.* 2009;25:868-876.

Pegoraro TA, da Silva NR, Carvalho RM. Cements for use in esthetic dentistry. *Dent Clin North Am.* 2007 Apr;51(2):453-71.

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.* 1995;53:29-34.

Peutzfeldt A, Asmussen E. Resin composite properties and energy density of light cure. *J Dent Res.* 2005 Jul;84(7):659-62.

Pfeifer CS, Braga RR, Ferracane JL. Pulse-delay curing: influence of initial irradiance and delay time on shrinkage stress and microhardness of restorative composites. *Oper Dent*. 2006;31(5):610-5.

Pfeifer CS, Silva LR, Kawano Y, Braga RR. Bis-GMA co-polymerizations: Influence on conversion, flexural properties, fracture toughness and susceptibility to ethanol degradation of experimental composites. *Dent Mater*. 2009;25(9):1136-1141.

Rueggeberg F. Contemporary issues in photocuring. *Compend Contin Educ Dent Suppl*. 1999 Nov(25):4-15.

Rueggeberg FA, Caughman WF. The influence of light exposure on polymerization of dual-cure resin cements. *Oper Dent*. 1993 Mar-Apr;18(2):48-55.

Rueggeberg FA, Craig RG. Correlation of parameter used to estimate monomer conversion in light-cured composite. *J Dent Res*. 1988;67:932-937.

Santerre JP, Shajii L, Leung BW. Relation of dental composite formulations to their degradation and the release of hydrolyzed polymeric-resin-derived products. *Crit Rev Oral Biol Med*. 2001;12(2):136-51.

Sharp L J YR, Kang WH, Suh BI. Comparison of curing of resin cements. *J Dent Res*. 2005;84((Spec Iss A)):abstract # 1847.

Soh MS, Yap AU. Influence of curing modes on crosslink density in polymer structures. *J Dent*. 2004;32(4):321-6.

Souza Jr EJ, Borges BC, Oliveira DC, Brandt WC, Hirata R, Silva EJ, Sinhoreti MA. Influence of the curing mode on the degree of conversion of a dual-cured self-adhesive resin luting cement beneath ceramic. *Acta Odontol Scand*. 2013;71(3-4):444-8.

Tay FR, Pashley DH, Yiu CKY, Sanares AM, Wei SW. Factors contributing to the incompatibility between simplified-step adhesives and self-cured or dual-cured composites. Part I. Single-step self-etch adhesive. *J Adhes Dent*. 2003; 5: 27-40.

Tay FR, Pashley DH, Suh BI, Carvalho RM, Itthagarun A. Single-step adhesives are permeable membranes. *J Dent*. 2002; 30: 371-82.

Tezvergil-Mutluay A, Lassila LVJ, Vallittu PK. Degree of conversion of dual-cure luting resins light-polymerized through various materials. *Acta Odontol Scand*. 2007;65:201-205.