

# Sal de Iodônio Aumenta a Resistência Coesiva de uma Resina Adesiva Experimental na Presença de Solvente

Fernanda B. Leal, Aline T. de Souza, Evandro Piva

Faculdade de Odontologia, Universidade Federal de Pelotas, UFPel

Fabrcio Ogliari

Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas, UFPel

**Resumo:** Este estudo avaliou o efeito da concentração de solvente na resistência coesiva de um adesivo experimental contendo um derivado do difeniliodônio. Uma blenda monomérica baseada em Bis-GMA, TEGDMA e HEMA foi utilizada como resina adesiva modelo. Foram avaliados dois sistemas de fotoiniciação: um sistema binário [canforquinona (CQ) e etil 4-dimetilamino benzoato (EDAB)] e um sistema ternário [CQ, EDAB e hexafluorofosfato de difeniliodônio (DPI)]. Nestas resinas foram adicionadas diferentes concentrações de etanol, 0, 5, 10, 20, 30, 40% e teste de resistência coesiva foi utilizado para investigar o efeito deste solvente sobre as propriedades do material. A presença de solvente reduziu a resistência coesiva do polímero, independentemente do sistema de fotoiniciação utilizado. Além disso, o uso do sal de iodônio no sistema de fotoiniciação aumentou a resistência coesiva quando comparado com o sistema binário, e independentemente da concentração de solvente, a resistência coesiva dos polímeros contendo difeniliodônio foi superior à do sistema binário de fotoiniciação.

**Palavras-chave:** Adesivos, solventes, hexafluorofosfato de difeniliodônio, resistência mecânica.

## Onium Salt Improves the Ultimate Tensile Strength of an Experimental Adhesive Resin in the Presence of Solvent

**Abstract:** This study evaluated the effect of organic solvent concentration on the tensile strength for an experimental adhesive resin containing a ternary photoinitiator system. A monomer blend based on the Bis-GMA, TEGDMA and HEMA was used as a model dental adhesive resin. Two photoinitiation systems were used: a binary system [camphorquinone (CQ) and ethyl 4-dimethylamine benzoate (EDAB)] and a ternary system [CQ, EDAB and diphenyliodonium hexafluorophosphate (DPIHFP)]. Varied ethanol concentrations were added to the resins, viz. 0, 5, 10, 20, 30, 40 wt%. The ultimate tensile strength test was used to investigate the influence of the solvent amount on the resistance of resins. Furthermore, the use of iodonium salt in photoinitiation system increased the cohesive strength when compared with the binary system. Regardless of solvent concentration, the cohesive strength of polymers containing diphenyliodonium was higher than for the binary photoinitiator system.

**Keywords:** Adhesives, solvents, diphenyliodonium hexafluorophosphate, mechanical strength.

### Introdução

Adesivos dentinários são compostos de monômeros metacrilatos, estes possuem uma polimerização por radicais livres e promovem adesão entre materiais sintéticos e tecidos dentais. Para aumentar a polaridade e para reduzir a viscosidade, solventes como o etanol e a acetona são incorporados à formulação destes materiais. Isto permite a infiltração de resina não polimerizada entre o tecido dentinário parcialmente desmineralizado e promove a criação da zona de interdifusão constituída por resina e fibras colágenas de forma mais homogênea<sup>[1]</sup>.

No entanto, sua evaporação é necessária antes da fotoativação do monômero, pois a presença de solvente residual durante a polimerização causa a redução do grau de conversão<sup>[2]</sup> e da densidade de ligações cruzadas do polímero<sup>[3,4]</sup>, criando mais poros na interface dentina/adesivo<sup>[5]</sup>. Esses eventos interferem nas propriedades do polímero formado<sup>[6]</sup>, na citotoxicidade e no desempenho à longo prazo do adesivo. Yiu et al.<sup>[7]</sup> demonstrou que

mesmo após 120 segundos de secagem do adesivo, existe uma considerável quantidade de solvente remanescente.

Um meio de aumentar o desempenho de um adesivo dentinário é o desenvolvimento de sistemas fotoiniciadores mais efetivos. Sais de iodônio são eficientes fotoiniciadores para sistemas monoméricos irradiados por UV. Após a luz irradiada, o sal de iodônio é decomposto, promovendo a geração de radicais livres, úteis para o processo de polimerização<sup>[8]</sup>. Apesar dessa técnica de fotoativação ser satisfatória para algumas aplicações, como por exemplo tintas para impressões, na área biológica o uso de UV não é recomendado. Entretanto, é possível o uso como sensibilizadores, de corantes que absorvem na região do visível e, que após a irradiação, reagem com os sais de iodônio, promovendo sua decomposição<sup>[9]</sup>. Dessa forma, é possível que sais de iodônio possam atuar na polimerização radicalar de metacrilatos<sup>[10]</sup>. O uso de sistemas fotoiniciadores ternários, incluindo fotoiniciador (canforquinona),

amina terciária e sais de iodônio, aumenta a cinética e a taxa de polimerização do material<sup>[11,12]</sup>. Outra vantagem do uso de sais de iodônio como co-iniciadores em adesivos dentais é seu caráter iônico, o que lhe confere a propriedade de miscibilidade em água, o que é de grande interesse para a promoção da polimerização de monômeros polares em adesivos odontológicos, onde o fenômeno da separação de fase pode ocorrer<sup>[13]</sup>.

Ogliari et al.<sup>[11]</sup> demonstrou que a adição de sais de iodônio na composição de uma resina experimental promove um aumento no grau de conversão da resina. Esse aumento determina melhores propriedades mecânicas do polímero<sup>[14]</sup> e proporciona uma estabilidade de união entre os substratos<sup>[15]</sup>.

O objetivo deste estudo foi avaliar a influência do sal iodônio na resistência coesiva de um adesivo dental contendo diferentes concentrações de solvente.

## Parte Experimental

### Materiais

Foram utilizados, etanol absoluto (Nuclear, São Paulo, SP, Brasil), etil 4-dimetilamino benzoato (EDAB) e difeniliodônio hexafluorofosfato (DPI) – (Aldrich Chemical Co, Milwaukee, WI, EUA), bisfenol A glicidil dimetacrilato (Bis-GMA), trietilenoglicol dimetacrilato (TEGDMA), 2-hidroxietil metacrilato (HEMA) e canforoquinona (CQ) – (Esstech Inc, Essington, PA, EUA) como recebidos.

### Formulações

Uma resina experimental (blenda monomérica) foi preparada através da mistura de 50% de Bis-GMA, 25% TEGDMA e 25% HEMA em massa. Dois sistemas de fotoiniciação foram usados, um sistema binário (1mol% de CQ e 1mol% de EDAB) e um sistema ternário (1mol% de CQ, 1mol% de EDAB e 1mol% de DPI). Para cada sistema de fotoiniciação, diferentes concentrações de etanol absoluto foram adicionadas: 0, 10, 20, 30 e 40% em massa.

### Preparo dos corpos de prova

Para cada grupo foram confeccionadas com o auxílio de matrizes de silicone de adição 10 corpos de prova com formato de ampolhetas com constricção aproximada de 0,5×1mm. A resina foi dispensada na matriz e fotoativada por 30s com fotopolimerizador de lâmpada halógena (XL 3000, 3M ESPE, St. Paul, MN EUA)

com irradiação de 400 mW/cm<sup>2</sup>, confirmada com um potenciômetro (Ophir Optronics, Danvers, MA, EUA). Os corpos de prova foram armazenados e mantidos em temperatura ambiente por 24 horas, após esse período foram mensurados com paquímetro digital e fixadas com cola de cianoacrilato (Loctite, Brasil) em um dispositivo próprio para ensaio de resistência coesiva.

### Ensaio mecânico

O ensaio de resistência coesiva foi realizado em máquina de ensaios mecânicos (DL-500; Emic, São José dos Pinhais, PR, Brasil) na velocidade de 0,5 mm/min. Os valores de resistência coesiva foram calculados em MPa e submetidos a Análise de Variância segundo dois critérios e ao teste de comparações múltiplas de Tukey (p<0,05).

## Resultados e Discussão

Os resultados deste estudo sugerem um aumento da reatividade na presença do DPI em todos os grupos e decrescendo em relação ao aumento da concentração de solvente. Os grupos onde foi testado o sistema de fotoiniciação ternário CQ+EDAB+DPI demonstraram valores de resistência coesiva superiores aos grupos onde foi utilizado o sistema binário CQ+EDAB (p<0,001).

A análise estatística também demonstrou significância para o fator solvente (0%>5%>10%). Não foi possível testar o grupo CQ+EDAB contendo 20% de solvente por dificuldades em obtenção de corpos de prova (p<0,001). Estes resultados estão apresentados na Tabela 1.

Embora o peso molecular seja uma característica importante para a formulação de sistemas adesivos menos tóxicos, a viscosidade das blendas resinosas tende a aumentar quando monômeros mais pesados são adicionados em grandes quantidades. Dessa forma, é necessário que solventes orgânicos sejam adicionados às blendas resinosas nos sistemas simplificados a fim de reduzir a viscosidade e aumentar o potencial hidrofílico da solução<sup>[16,17]</sup>. Soluções resinosas polares e de alta fluidez são fundamentais para atingir adequada hibridização e selamento do substrato dentinário de natureza úmida<sup>[17,18]</sup>. Além disso, o alto vapor de pressão dos solventes orgânicos como a acetona e o etanol, 200 e 54,1 de mmHg respectivamente, auxiliam também na evaporação do conteúdo residual de água, que deve ser completamente eliminado da camada híbrida antes da polimerização<sup>[19,20]</sup>, pois estudos anteriores mostraram que excesso de solvente durante a polimerização in situ pode comprometer a qualidade da interface de união, resultando em menor grau de conversão do polímero<sup>[4]</sup>,

**Tabela 1.** Médias (±desvio padrão) de resistência coesiva (MPa) obtidas para os grupos testados.

Grupos	Concentração de solvente			
	0%	5%	10%	20%
Binário CQ+EDAB	<sup>B</sup> 47,0 (6,5)a	<sup>B</sup> 45,0 (4,0)a	<sup>B</sup> 38,0 (3,0)b	*
Ternário CQ+EDAB+DPI	<sup>A</sup> 79,0 (5,0)a	<sup>A</sup> 65 (5,0)b	<sup>A</sup> 50,0 (3,5)c	27,0(3,0)d

Letras maiúsculas diferentes indicam diferenças estatisticamente significantes entre médias para a mesma coluna. Letras minúsculas diferentes seguindo as médias indicam diferenças estatisticamente significantes entre grupos na mesma linha (p<0,05). \*Não foi possível a confecção dos corpos de prova para o grupo em questão. Legenda: CQ (canforoquinona), EDAB (etil 4-dimetilamino benzoato), DPI (difenciliodônio hexafluorofosfato).

com a formação de poros na estrutura adesivo/dentina<sup>[21]</sup> e consequente redução da resistência de união<sup>[19]</sup> levando a falhas nas restaurações adesivas.

As diferentes concentrações de etanol do estudo, simulam a condição clínica onde a remoção efetiva do solvente residual dos adesivos que penetram na dentina desmineralizada é dificultada e, potencialmente, incompleta. Na Tabela 1 também pode-se observar que a relação da quantidade de solvente foi inversamente proporcional às propriedades mecânicas. Nos grupos onde não havia solvente obteve-se melhores resultados de resistência coesiva. Nos grupos onde a quantidade de solvente era maior, 30 e 40%, não foi possível a confecção dos corpos de prova, sugerindo que adicionando etanol à reação, aumenta-se a probabilidade de diluição do monômero. Ogliari et al.<sup>[22]</sup>, demonstraram que a presença de solvente diminui a cinética de polimerização, consequentemente menor conversão do polímero ocorre, o que pode afetar as propriedades mecânicas do polímero formado e explicar os resultados obtidos.

Sistemas binários formados pela associação de um fotoiniciador (CQ) e um co-iniciador (amina terciária) são os sistemas de fotoiniciação mais frequentemente utilizados para a polimerização de monômeros metacrilatos, como os adesivos odontológicos. As espécies reativas geradas pela CQ possuem uma curta vida útil, o que a torna inefetiva para desencadear a polimerização quando utilizada isoladamente<sup>[23]</sup>. Por isso, um eficiente doador de hidrogênio é utilizado, como as aminas terciárias (EDAB) promovendo a estabilização da canforquinona<sup>[11]</sup>.

Tem sido proposto que essa eficiência como sistema fotoiniciador pode ser aumentada com a adição de um terceiro componente, sendo os sais de iodônio os mais utilizados<sup>[8]</sup>. Sistemas iniciadores alternativos para adesivos autocondicionantes tem sido avaliados, mostrando-se viáveis quando associados ao DPIHFP<sup>[24,25]</sup>.

Dois mecanismos podem explicar o efeito da utilização de um sal de ônio na reação de polimerização. O sal de ônio utilizado neste estudo (difêniliodônio hexafluorofosfato- DPIHFP) não absorve no comprimento de onda da luz visível e, portanto, a quebra da ligação C-I através da luz azul é descartada. No entanto, quando utilizado na presença de um agente fotossensível, ocorre um aumento na taxa de conversão. Quando a CQ absorve a luz azul gera um espécie excitado, estes espécies reagem com o sal de ônio gerando um estado exciplexo e o sal é reduzido por transferência de elétron. O radical livre difêniliodine formado é instável e se decompõe rapidamente formando o feniliodine, enquanto um radical fenil torna a reação irreversível. Essas espécies reativas de fenil são eficazes para iniciar a reação de polimerização. Radicais gerados durante a propagação da polimerização são eficazes para clivar a ligação C-I, libertando um outro radical fenil e iniciar a reação de polimerização<sup>[26]</sup>.

Além disso, sugere-se também que o sal de iodônio atua como um catalisador, diminuindo a energia de ativação necessária para fotoiniciação. Primeiro, um estado exciplexo entre CQ e DPIHFP é formado. Este exciplexo reage ainda com a amina (EDAB), gerando radicais. O radical amina inicia a polimerização,

regenerando o DPIHFP. Isto permite a regeneração do sal para formar outro exciplexo com uma nova CQ fotoativada<sup>[12]</sup>. Conforme observado por Park et al.<sup>[27]</sup>, a melhora nas propriedades do polímero na presença de um sal de iodônio pode ser atribuída à produção de um radical fenil ativo com regeneração da canforquinona, o que pode melhorar a compatibilidade entre monômeros e iniciadores, principalmente na presença de água.

Estes mecanismos podem explicar a diminuição do efeito inibitório do solvente na presença de DPI, resultando em maiores valores de resistência coesiva nos grupos com o sistema ternário de fotoiniciação, como demonstrado na Tabela 1.

## Conclusões

Considerando o desenho experimental do presente estudo, é possível concluir que:

- A presença de solvente reduziu a resistência coesiva do polímero, independentemente do sistema de fotoiniciação utilizado;
- O uso do sal de iodônio no sistema de fotoiniciação, aumentou a resistência coesiva quando comparado com o sistema binário;
- Independente da concentração de solvente, a resistência coesiva dos polímeros contendo difêniliodônio foi superior quando comparado com o sistema binário de fotoiniciação.

## Referências Bibliográficas

1. Silveira De Araujo, C.; Incerti Da Silva, T.; Ogliari, F.; Meireles, S.; Piva, E. & Demarco, F. - J. Contemp. Dent. Pract., **7**, p.26 (2006). PMID:17091137.
2. Jacobsen, T. & Soderholm, K. - Dent. Mater., **11**, p.132 (1995). [http://dx.doi.org/10.1016/0109-5641\(95\)80048-4](http://dx.doi.org/10.1016/0109-5641(95)80048-4)
3. Cadenaro, M.; Antonioli, F.; Sauro, S.; Tay, F.; Di Lenarda, R.; Prati, C.; Biasotto, M.; Contardo, L. & Breschi, L. - Eur. J. Oral Sci., **113**, p.525 (2005). PMID:16324144. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1600-0722.2005.00251.x>
4. Ye, Q.; Spencer, P.; Wang, Y. & Misra, A. - J. Biomed. Mater. Res. Part A, **80A**, p.342 (2007). PMID:17001655 PMID:PMC2566510. <http://dx.doi.org/10.1002/jbm.a.30890>
5. Hashimoto, M.; Tay, F.; Svizero, N.; De Gee, A.; Feilzer, A.; Sano, H.; Kaga, M. & Pashley, D. - Dent. Mater., **22**, p.560 (2006). PMID:16289724. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dental.2005.06.004>
6. Ferracane, J. & Greener, E. - J. Biomed. Mater. Res., **20**, p.121 (1986). PMID:3949822. <http://dx.doi.org/10.1002/jbm.820200111>
7. Yiu, C.; Pashley, E.; Hiraishi, N.; King, N.; Goracci, C.; Ferrari, M.; Carvalho, R.; Pashley, D. & Tay, F. - Biomaterials, **26**, p.6863 (2005). PMID:15964621. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.05.011>
8. Crivello, J. - Macromolecules, **10**, p.1307 (1977). <http://dx.doi.org/10.1021/ma60060a028>
9. Lin, Y. & Stansbury, J. - Polymer, **44**, p.4781 (2003). [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00469-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00469-5)
10. Timpe, H.; Ulrich, S.; Decker, C. & Fouassier, J. - Macromolecules, **26**, p.4560 (1993). <http://dx.doi.org/10.1021/ma00069a022>

11. Ogliairi, F.; Ely, C.; Petzhold, C.; Demarco, F. & Piva, E. - *J. Dent.*, **35**, p.583 (2007). PMID:17540492. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jdent.2007.04.001>
12. Gomez, M.; Avila, V.; Montejano, H. & Previtali, C.- *Polymer*, **44**, p.2875 (2003).
13. Wang, Y.; Spencer, P.; Yao, X. & Ye, Q. - *J. Biomed. Mater. Res. Part A*, **78A**, p.721 (2006). PMID:16739171 PMCid:PMC1855261. <http://dx.doi.org/10.1002/jbm.a.30733>
14. Watts, D. - *Dent. Mater.*, **21**, p.27 (2005). PMID:15680999. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dental.2004.10.003>
15. Leal, F.; Lima, G.; Collares, F.; Samuel, S.; Petzhold, C.; Piva, E. & Ogliairi, F. - *Int. J. Adhes. Adhes.*, **38**, p.1 (2012). <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2012.05.008>
16. Garcia, F.; Otsuki, M.; Pashley, D.; Tay, F. & Carvalho, R. - *J. Dent.*, **33**, p.371 (2005). PMID:15833392. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jdent.2004.10.013>
17. Van Landuyt, K.; Snauwaert, J.; De Munck, J.; Peumans, M.; Yoshida, Y.; Poitevin, A.; Coutinho, E.; Suzuki, K.; Lambrechts, P. & Van Meerbeek, B. - *Biomaterials*, **28**, p.3757 (2007). PMID:17543382. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.04.044>
18. Manso, A.; Marquezini, L.; Silva, S.; Pashley, D.; Tay, F. & Carvalho, R. - *Dent. Mater.*, **24**, p.476 (2008). PMID:17675145. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dental.2007.04.009>
19. Cho, B. & Dickens, S. - *Dent. Mater.*, **20**, p.107 (2004). [http://dx.doi.org/10.1016/S0109-5641\(03\)00071-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0109-5641(03)00071-X)
20. Pashley, E.; Zhang, Y.; Lockwood, P.; Rueggeberg, F. & Pashley, D. - *Dent. Mater.*, **14**, p.6 (1998). [http://dx.doi.org/10.1016/S0109-5641\(98\)00003-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0109-5641(98)00003-7)
21. Tay, F.; Gwinnett, A.; Pang, K. & Wei, S. - *J. Dent. Res.*, **74**, p.1168 (1995). <http://dx.doi.org/10.1177/00220345950740050501>
22. Ogliairi, F.; Ely, C.; Lima, G.; Conde, M.; Petzhold, C.; Demarco, F. & Piva, E. - *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.*, **86**, p.113 (2008).
23. Sun, G. & Chae, K. - *Polymer*, **41**, p.6205 (2000). [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00832-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00832-0)
24. Guo, X.; Peng, Z.; Spencer, P. & Wang, Y. - *J. Biomed. Mater. Res. Part A*, **90A**, p.1120 (2009). PMID:18671261 PMCid:PMC3673312. <http://dx.doi.org/10.1002/jbm.a.32185>
25. Kim, D.; Scranton, A. & Stansbury, J. - *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, **47**, p.1429 (2009). PMID:20161099 PMCid:PMC2745164. <http://dx.doi.org/10.1002/pola.23252>
26. Hua, Y.; Jiang, F. & Crivello, J. - *Chem. Mater.*, **14**, p.2369 (2002). <http://dx.doi.org/10.1021/cm011703y>
27. Park, J.; Ye, Q.; Topp, E.; Misra, A.; Kieweg, S. & Spencer, P. - *J. Biomed. Mater. Res. Part A*, **93A**, p.1245 (2010)

Enviado: 18/10/12  
Reenviado: 04/12/12  
Aceito: 11/01/13