

DOI: 10.33947/1982-3282-V13N3-4-4095

CINÉTICA DE POLIMERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS EXPERIMENTAIS BIOATIVOS PARA A COLAGEM ORTODÔNTICA

POLYMERIZATION KINETICS OF EXPERIMENTAL BIOACTIVE COMPOSITES FOR ORTHODONTIC BONDING

CINÉTICA DE POLÍMERIZACIÓN DE COMPOSITOS EXPERIMENTALES BIOACTIVOS PARA CEMENTACIÓN DE APARATOLOGÍA ORTODÓNTICA

Vinícius Tadeu Pereira Rodrigues¹, Larissa Pereira Nunes², Rogéria Christina de Oliveira Aguiar³, Mary Carmen Treviño Vega⁴, Hélio Doyle Pereira da Silva⁵, Marcela Charantola Rodrigues⁶, Roberto Ruggiero Braga⁷, Marina Guimarães Roscoe⁸

RESUMO

Objetivo: Investigar a influência da adição de partículas de fosfato de cálcio na cinética de polimerização e no grau de conversão (GC) de compósitos. **Método:** Quatro compósitos experimentais foram avaliados: G1- Apenas matriz orgânica à base de metacrilato (MM), G2- Adição de partículas de vidro de bário (2 µm) à MM, G3- Adição de nanopartículas de di-hidrato de fosfato dicálcico(DCPD) não funcionalizadas à MM, G4- Adição de nanopartículas de DPCD funcionalizadas à MM. O conteúdo de carga inorgânica foi 20% em volume. O GC foi avaliado por Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier. **Resultados:** Houve aumento do GC para todos os grupos em função do tempo, sem diferença estatística até 5s. A partir de 11s, o grupo DCPD puro apresentou GC inferior aos demais grupos ($p < 0,05$). Este comportamento manteve-se constante até o final da avaliação. **Conclusão:** A funcionalização das nanopartículas de DCPD aumentou estatisticamente o GC do material.

DESCRITORES: Compósitos experimentais; Grau de conversão; Materiais ortodônticos.

ABSTRACT

Objective: To investigate the influence of the addition of calcium phosphate particles on the polymerization kinetics and degree of conversion (DC) of experimental composites. **Method:** Four experimental composites were evaluated: G1- Only methacrylate-based organic matrix (MM), G2- Addition of barium glass particles (2 µm) to the MM, G3- Addition of dicalcium phosphate dihydrate (DCPD) nanoparticles non-functionalized, G4- Addition of DPCD nanoparticles functionalized with TEDGMA. The inorganic filler content was 20% by volume. The CG was evaluated by the Fourier-Transformed Infrared spectroscopy method (FTIR). **Results:** There was an increase in DC for all groups as a function of time, with no statistical difference up to 5s. From 11s, the non-functionalized DCPD group presented lower DC than the other groups ($p < 0.05$). This behavior remained constant until the end of the evaluation. **Conclusion:** The functionalization of the DCPD nanoparticles statistically increased the degree of conversion of the experimental material.

DESCRIPTORS: Experimental composites; Degree of conversion; Orthodontic Materials

¹ Aluno (a) do Curso de Graduação em Odontologia da Universidade UNG – Guarulhos- SP

² Aluno (a) do Curso de Graduação em Odontologia da Universidade UNG – Guarulhos- SP

³ Aluna do Curso de Mestrado Profissional em Ortodontia da Universidade UNG – Guarulhos-SP

⁴ Aluna do Curso de Mestrado Acadêmico em Odontologia da Universidade UNG – Guarulhos-SP

⁵ Estatístico. Doutor em Estatística pelo Departamento de Medicina da Universitat de Barcelona. Professor dos Programas de Pós-Graduação Acadêmico em Odontologia e Mestrado Profissional em Ortodontia da Universidade UNG – Guarulhos-SP

⁶ Cirurgião-Dentista. Doutora em Biomateriais e Biologia Oral pela Universidade de São Paulo. Professora do Programa de Pós-Graduação da Universidade Cruzeiro do Sul (UNICSUL) - São Paulo- SP

⁷ Cirurgião-Dentista. Doutor em Materiais Dentários pela Universidade de São Paulo. Professor Titular do Departamento de Biomateriais e Biologia Oral da Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo (FOUSP) – São Paulo-SP

⁸ Cirurgião-Dentista. Doutora em Biomateriais e Biologia Oral pela Universidade de São Paulo. Professora dos Programas de Pós-Graduação Acadêmico em Odontologia e Mestrado Profissional em Ortodontia da Universidade UNG – Guarulhos-SP (marina.roscoe@prof.ung.br)

RESUMEN

Objetivo: Investigar la influencia de la adición de partículas de fosfato de calcio en el grado de conversión (GC) de los compuestos experimentales. **Método:** Se evaluaron cuatro compuestos experimentales: G1- Solo matriz orgánica basada en metacrilato (MM), G2- Adición de partículas de vidrio de bario ($2\ \mu\text{m}$), G3- Adición de nanopartículas de dihidrato de fosfato dicálcico (DCPD) funcionalizadas, G4- Adición de nanopartículas DPCD funcionalizadas con TEDGMA. El contenido de carga inorgánica fue del 20% en volumen. El GC se evaluó mediante el método de espectroscopía infrarroja transformada de Fourier (FTIR). **Resultados:** Hubo un aumento en el GC para todos los grupos en función del tiempo, sin diferencias estadísticas hasta 5 segundos. A partir de los 11 segundos, el grupo de DCPD puro presentó un GC más bajo que los otros grupos ($p < 0.05$). Este comportamiento permaneció constante hasta el final de la evaluación. **Conclusión:** La funcionalización de las nanopartículas de DCPD aumentó estadísticamente el GC del material.

DESCRIPTORES: Compositos experimentales; Grado de conversión; Materiales de ortodoncia.

INTRODUÇÃO

A colagem direta de bráquetes ortodônticos substituiu o antigo sistema de cimentação de bandas, diminuindo o tempo e o trabalho do procedimento. Apesar deste grande avanço, a aparelhagem ortodôntica atual ainda dificulta o uso de medidas de higiene oral convencionais¹ resultando em acúmulo de placa ao redor da base dos bráquetes e, conseqüentemente, em desmineralização do esmalte¹. Este processo de desmineralização é extremamente rápido e tem como característica inicial o aparecimento de lesões de mancha branca^{2,3,4,5}.

A incidência de lesões de mancha branca em pacientes tratados com aparelhos fixos chega a ser de até 50%^{6,7}. Métodos tais como a melhora da higiene oral, a modificação da dieta (diminuição da ingestão de carboidratos), e o tratamento com flúor tópico podem diminuir ou prevenir o aparecimento destas lesões. No entanto, estes métodos necessitam da colaboração efetiva do paciente para que a história natural da doença seja interrompida⁸.

Com o objetivo de reduzir o aparecimento de áreas de desmineralização ao redor dos bráquetes sem a total dependência do paciente, autores têm investigado a associação de agentes antimicrobianos à materiais ortodônticos^{9,10,11}. Além de agentes antimicrobianos, fosfatos de cálcio (fosfato de cálcio amorfo, ACP, fosfato dicálcico anidro, DCPA, ou fosfato tetracálcico, TTCP) também vêm sendo adicionados à matriz resinosa no intuito de reduzir o risco de desenvolvimento de lesões de cárie secundária e de remineralizar lesões iniciais¹².

Resultados promissores em estudos *in vitro* têm sido observados^{13,14}. Entretanto, a adição destas partículas de fosfatos de cálcio à matriz diminui a interação química entre as fases orgânica e inorgânica, o que resulta em severa redução da resistência à fratura do material^{15,16}. No entanto, ainda não foi investigada a qualidade da adesão deste material ao esmalte dentário.

O esmalte é um substrato com grande conteúdo mineral e morfologia homogênea, o que faz com que os procedimentos adesivos no esmalte sejam considerados muito efetivos. No entanto, a qualidade desta adesão é dependente do grau de conversão do compósito, o qual irá influenciar diretamente as suas propriedades mecânicas^{17,18,19,20}. Dessa forma, parece oportuno investigar a influência da adição de partículas de fosfato di-cálcico di-hidratado (DCPD) na cinética de polimerização e grau de conversão de materiais experimentais para colagem ortodôntica.

O objetivo deste estudo foi avaliar o efeito da adi-

ção de partículas de fosfato di-cálcico di-hidratado na cinética de polimerização e no grau de conversão de compósitos para colagem ortodôntica.

MÉTODO

Para a primeira etapa deste estudo foram sintetizados dois tipos de partículas de fosfato di-cálcico di-hidratado (DCPD, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$): partículas puras e partículas funcionalizadas com dimetacrilato de trietileno glicol (TEGDMA ou ácido 2-metil-2-propenóico).

Síntese de partículas de fosfato di-cálcico di-hidratado (DCPD) puras

As partículas foram sintetizadas através de um processo sol-gel em meio aquoso envolvendo a reação estequiométrica entre o fosfato de amônio, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (PM: 132,06g/mol, lote SLBG6817V: Sigma Aldrich- St Louis, EUA), e o nitrato de cálcio, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (PM: 236,15 g/mol, lote MKBK6090V: Sigma Aldrich – St Louis, EUA). Soluções dos dois reagentes com concentrações iguais (0,2 mol/L: 0,078 mol de reagente em aproximadamente 390 mL de água deionizada e destilada) foram preparadas em temperatura ambiente e sob agitação magnética. As massas dos reagentes foram definidas de modo que a síntese resultasse em aproximadamente 10 g de cada material.

Síntese de partículas de fosfato di-cálcico di-hidratado (DCPD) funcionalizadas com TEGDMA

Para a síntese das partículas funcionalizadas, foi adicionado à solução de fosfato de amônio 15,4 mL de TEGDMA (PM: 286 g/mol, densidade: 1,092 g/L, ESS-TECH, Technology Inc., Essington, PA), mantendo-se a proporção de 0,75 mol de monômero funcionalizante para cada mol de fosfato de amônio (solução receptora na síntese). As duas sínteses de partículas foram submetidas ao mesmo processo de precipitação e lavagem, onde a solução de nitrato de cálcio foi gotejada com auxílio de uma bomba peristáltica (9 mL/min) sobre a solução de fosfato de amônio. Terminado o gotejamento, a solução final foi mantida sob agitação constante por 3 horas. Em seguida a suspensão de partículas foi filtrada com auxílio de um funil cerâmico e papel filtro, acoplado a uma bomba à vácuo. O precipitado de partículas foi submetido a uma série de três ciclos de lavagem para a remoção dos subprodutos da reação (nitrato de amônio)

e do excesso de TEGDMA, no caso do DCPD funcionalizado. As lavagens consistiram na adição água destilada ao precipitado (300 mL), e agitação da mistura sob agitação magnética por 3 minutos. Em seguida, a solução era levada novamente ao sistema de filtração, em que a água removida era desprezada e iniciava-se um novo ciclo de lavagem. Ao final do terceiro ciclo, o precipitado foi congelado em freezer (-80°C) e liofilizado (Virtisan SP Industries Company, modelo Benchtop, Gardiner, NY, EUA) até a obtenção de um pó branco.

Síntese dos compósitos experimentais para colagem ortodôntica

Quatro compósitos experimentais foram avaliados. O grupo 1 foi constituído apenas por matriz orgânica à base de metacrilato. Para os demais grupos, o conteúdo de carga inorgânica total foi de 20% em volume. Para o grupo 2 adicionou-se partículas de vidro de bário silanizado (2 µm), para o grupo 3 adicionou-se nanopartículas de di-hidrato de fosfato dicálcico (DCPD) não funcionalizadas, enquanto que para o grupo 4 adicionou-se nanopartículas de DPCD funcionalizadas com TEDGMA.

Análise da cinética de polimerização e do grau de conversão dos materiais sintetizados experimentalmente

Para a análise da cinética de polimerização e do grau de conversão foi utilizado o método de espectroscopia (infravermelho) transformada de Fourier (FTIR), com um espectrômetro (Bruker Tensor 27 FT-IR, Massachusetts, EUA) equipado com um dispositivo de refletância total atenuado (ATR), composto por um cristal de diamante. Os compósitos experimentais dos 4 grupos avaliados (3 µg) foram acomodados diretamente no cristal de diamante e fotopolimerizados por 20 segundos utilizando fotopolimerizador (LED RADII; SDI, Bayswater, Austrália) com irradiância de 1200 mW / cm² (n = 7), regularmente verificada com radiômetro (Demetron, Danbury, EUA). Uma varredura foi adquirida a cada 1 s durante a fotoativação. A análise foi realizada a uma temperatura ambiente controlada de 23°C (± 2°C). Por meio da mensuração do grau de conversão observa-se a porcentagem de grupos vinil que se transformaram em grupos alifáticos. A avaliação foi realizada comparando os comprimentos de onda das bandas do metacrilato não polimerizado C=C, em 1638 cm⁻¹, com a banda aromática C=C, em 1610 cm⁻¹, usada como um padrão

interno. Assim, a proporção de ligações duplas de carbono que são convertidas em ligações simples determinou o grau de conversão (GC).

Para a análise dos resultados quanto à cinética de polimerização e grau de conversão (GC) foi utilizada análise de variância com medidas repetidas e teste post-hoc de Bonferroni para as comparações entre os grupos, ao nível de significância estatística de 5%.

RESULTADOS

A análise do grau de conversão e da cinética de polimerização demonstrou que houve diferença estatisticamente significativa quanto ao tempo e ao grupo avaliado (p < 0,05). Houve um aumento de GC para todos os grupos em função do tempo, sem diferença estatística até 5s (p > 0,05). A partir de 11 segundos, o grupo DCPD puro apresentou grau de conversão inferior aos demais grupos (p < 0,05). Os demais grupos apresentaram grau de conversão similar estatisticamente a partir do tempo 11 segundos e este comportamento manteve-se constante até o final da avaliação (60 segundos).

Figura 1 – Análise da cinética de polimerização e do grau de conversão dos compósitos experimentais avaliados em função do tempo (em segundos).

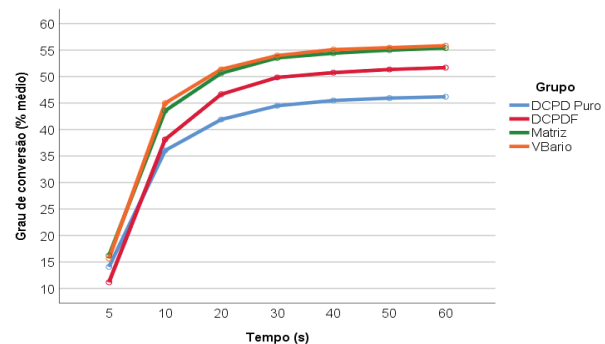


Tabela 1 – Análise da média do grau de conversão dos compósitos experimentais (em percentual) avaliados em função do tempo (em segundos).

	Intervalo de tempo						
	Até 5s	6 – 10 s	11 – 20s	21 – 30s	31 – 40s	41 – 50s	51 – 60s
DCPD Puro	14,1 A	36,1 A	41,9 A	44,5 A	45,5 A	45,9 A	46,2 A
DCPD F	11,2 A	38,1 AB	46,7 B	49,9 B	50,8 B	51,3 B	51,7 B
Matriz	16,2 A	43,6 BC	50,7 B	53,5 B	54,4 B	55,0 B	55,4 B
VBario	15,7 A	45,0 C	51,4 B	54,0 B	55,1 B	55,5 B	55,8 B

Letras distintas indicam diferença estatisticamente significativa (p < 0,05).

DISCUSSÃO

É inegável que a possibilidade de realização da colagem diretos bráquetes ortodônticos ao esmalte dentário contribuiu para a simplificação dos protocolos de colagem e descolagem²¹ (Cardoso et al., 2014). Ainda assim, a presença de arcos, ligaduras e bráquetes ortodônticos dificulta a higienização oral efetiva^{1,22}, o que contribui para o acúmulo de biofilme cariogênico ao redor da base dos bráquetes e, conseqüente, desmineralização do esmalte¹.

Estudos *in vitro* e *insitu* têm mostrado resultados promissores avaliando materiais resinosos que incorporam partículas de fosfato de cálcio, no que diz respeito ao controle do desenvolvimento de lesões cariosas secundárias, por meio da remineralização^{13,14,23}. Para que ocorra a remineralização, íons cálcio e fósforo devem ser liberados para a estrutura dentária a partir de uma fonte externa. Estes íons depositam-se em espaços vazios do esmalte desmineralizado, acarretando em ganho mineral²⁴ (Cochrane et al., 2010). Para que este processo aconteça, deve haver dissolução e liberação de íons Ca^{2+} e HPO_4^{2-} para o meio bucal, por meio do contato das diferentes fases de CaP com a saliva. Porém para que ocorra esta dissolução, é necessário que o CaP esteja subsaturado (em relação a concentração salivar) e que o pH bucal esteja abaixo do seu pH crítico²⁴ (Cochrane et al., 2010).

Apesar dos resultados promissores em relação ao controle do desenvolvimento de lesões cariosas secundárias, a literatura científica já comprovou que a adição destas partículas de fosfatos de cálcio à matriz resinosa influencia negativamente as propriedades mecânicas do material, resultando em diminuição da resistência à fratura^{15,16}. Este fato é decorrente da conseqüente di-

minuição da interação química entre as fases orgânica e inorgânica quando partículas de fosfato de cálcio são adicionadas à matriz resinosa^{15,16}.

No presente estudo foi observado que o grau de conversão de compósitos com a adição de nanopartículas de DCPD foi estatisticamente inferior em comparação aos compósitos experimentais sem adição de 20% de volume de DCPD. Esta fraca interação química entre as fases orgânica e inorgânica parece ser a responsável pela influência negativa da adição das partículas de DCPD à matriz resinosa, avaliando a cinética de polimerização e o grau de conversão destes materiais bioativos.

A funcionalização da superfície de partículas de fosfatos de cálcio com organosilanos tem sido investigada no intuito de melhorar a compatibilidade entre as partículas e a matriz resinosa e, conseqüentemente, melhorar as propriedades mecânicas do material²⁵. O presente estudo demonstrou que a funcionalização das nanopartículas DCPD com TEGDMA aumentou de forma estatisticamente significativa o grau de conversão do material experimental.

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos no presente estudo indicaram benefício quanto a funcionalização das nanopartículas DCPD com TEGDMA. Contudo, trabalhos futuros devem ser realizados com o objetivo de sintetizar novos materiais com diferentes concentrações de DCPD em volume para identificar qual concentração seria capaz de controlar o desenvolvimento de lesões cariosas e promover a remineralização, mantendo as propriedades mecânicas dos compósitos resinosos utilizados em Ortodontia para a colagem de bráquetes.

REFERÊNCIAS

1. Derks A, Katsaros C, Frencken JE, Van'tHof MA, Kuijpers-Jagtman AM. Caries- inhibiting effect of preventive measures during orthodontic treatment with fixed appliances. *Caries Res.* 2004 Sep-Oct; 38(5):413-20.
2. Gorelick L, Geiger AM, Gwinnett AJ. Incidence of white spot formation after bonding and banding. *Am J Orthod.* 1982;81:93-8.
3. Mizrahi E. Surface distribution of enamel opacities following orthodontic treatment. *Am J Orthod* 1983;84:323-31.
4. Årtun J, Brobakken BO. Prevalence of carious white spots after orthodontic treatment with multibonded appliances. *Eur J Orthod.* 1986;8:229-34.
5. Øgaard B, Rølla G, Arends J. Orthodontic appliances and enamel demineralization. Part 1. Lesiondevelopment. *Am J Orthod Dentofacial Orthop.* 1988;94:68-73.
6. Heintz S, Georg P. Oral health for the orthodontic patients. Philadelphia: Mosby; 1999. p. 2-9, 94-7.
7. Evrenol BI, Kucukkeles N, Arun T, Yarat A. Fluoride release capacities of four different orthodontic adhesives. *J Clin Pediatr Dent.* 1999;23:315-9.
8. Farhadian N, Miresmaeili A, Eslami B, Mehrabi S. Effect of fluoride varnish on enamel demineralization around brackets: an in-vivo study. *Am J Orthod Dentofacial Orthop.* 2008;133:S95-8.
9. Altmann AS, Collares FM, Leitune VC, Samuel SM. The effect of antimicrobial agents on bond strength of orthodontic adhesives: a meta-analysis of in vitro studies. *Orthod Cranio fac Res.* 2015 Aug 10.
10. Jacobo C, Torrella F, Bravo-González LA, Ortiz AJ, Vicente A. In vitro study of the antibacterial properties and microbial. Colonization susceptibility of four self-etching adhesives used in orthodontics 2014;36:200-6.
11. Poosti M, Ramazanzadeh B, Zebar-jad M, Javadzadeh P, Naderinasab M, Shakeri MT. Shear bond strength and antibacterial effects of orthodontic composite containing TiO₂ nanoparticles. *Eur J Orthod.* 2013;35:676-9.
12. Ferracane JL. Resin composite—state of the art. *Dent Mater.* 2011;27:29-38.
13. Langhorst SE, O'Donnell JN, Skrtic D. In vitro remineralization of enamel by polymeric amorphous calcium phosphate composite: quantitative microradiographic study. *Dent Mater.* 2009;25:884-91.
14. Weir MD, Chow LC, Xu HH. Remineralization of demineralized enamel via calcium phosphate nano composite. *J Dent Res.* 2012;91:979-84.
15. Xu HH, Weir MD, Sun L. Calcium and phosphate ion releasing composite: effect of pH on release and mechanical properties. *Dent Mater.* 2009;25:535-42.
16. Xu HH, Moreau JL. Dental glass-reinforced composite for caries inhibition: calcium phosphate ion release and mechanical properties. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 2010;92:332-40.
17. Bae JH, Cho BH, Kim JS, Kim MS, Lee IB, Son HH, Um CM, Kim CK, Kim OY. Adhesive layer properties as a determinant of dentin bond strength. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 2005 Aug;74(2):822-8.
18. Borges BC, Souza-Junior EJ, Brandt WC, Loguercio AD, Montes MA, Puppim-Rontani RM, Sinhoretto MA. Degree of conversion of simplified contemporary adhesive systems as influenced by extended air-activated or passive solvent volatilization modes. *Oper Dent.* 2012 May-Jun;37(3):246-52.
19. Argolo S, Mathias P, Aguiar T, Lima A, Santos S, Foxton R, Cavalcanti A. Effect of agitation and storage temperature on water sorption and solubility of adhesive systems. *Dent Mater J.* 2015;34(1):1-6.
20. Hass V, Dobrovolski M, Zander-Grande C, Martins GC, Gordillo LA, Rodrigues Accorinte Mde L, Gomes OM, Loguercio AD, Reis A. Correlation between degree of conversion, resin-dentin bond strength and nanoleakage of simplified etch-and-rinse adhesives. *Dent Mater.* 2013 Sep;29(9):921-8.

21. Cardoso LA, Valdrighi HC, Vedovello Filho M, Correr AB. Effect of adhesive remnant removal on enamel topography after bracket debonding. *Dental Press J Orthod.* 2014 Nov-Dec;19(6):105-12.
22. Ren Y, Jongsma MA, Mei L, van der Mei HC, Busscher HJ. Orthodontic treatment with fixed appliances and biofilm formation--a potential public health threat? *Clin Oral Investig.* 2014;18:1711-8.
23. Dickens SH, Flaim GM, Takagi S. Mechanical properties and biochemical activity of remineralizing resin-based Ca-PO₄ cements. *Dent Mater.* 2003 Sep;19(6):558-66.
24. Cochrane NJ, Cai F, Huq NL, Burrow MF, Reynolds EC. New approaches to enhanced remineralization of tooth enamel. *J Dent Res.* 2010 Nov;89(11):1187-97.
25. Xu HH, Quinn JB. Whisker-reinforced bioactive composites containing calcium phosphate cement fillers: effects of filler ratio and surface treatments on mechanical properties. *J Biomed Mater Res.* 2001 Nov;57(2):165-74