

Material compósito epóxi-amina para restauração dentária

GARCIA^I, F.G.; MATUSALÉM^I, F.; LEYVA^I, M.E.; QUEIROZ^I, A.A.A.; OLIVEIRA^{II}, M.G.

^I Laboratório de Biomateriais, Departamento de Química e Física, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Itajubá. Av. BPS, Nº1303, Pinheirinho CEP: 37500-903, Itajubá, MG - Brasil.
e-mail: fili@unifei.edu.br, fmatusalem@yahoo.com.br, mariae@unifei.edu.br, alencar@unifei.edu.br

^{II} Instituto Nacional de Tecnologia, Divisão de Processamento e Caracterização de Materiais. Avenida Venezuela, 82 sala 106 Centro 20081-312 - Rio de Janeiro, RJ – Brasil.
e-mail: marciago@int.gov.br

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi desenvolver materiais compósitos à base de resina epoxídica para restauração dentária, para uso em próteses fixas. Diferentes compósitos foram formulados utilizando a resina líquida do tipo éter diglicídico do bisfenol-A (DGEBA), com três diferentes agentes de cura tais como trietilenotetramina (TETA), isoforonodiamina (IPD) e 1-(2-aminoetil)piperazina (AEP), como sistemas independentes, contendo diferentes concentrações de micro-partículas de quartzo. As formulações foram otimizadas usando métodos de titulação de grupos funcionais, bem como a incorporação de diferentes quantidades de quartzo. As formulações foram avaliadas por ensaios mecânicos de compressão uniaxial e por ensaios biológicos *in vitro* usando células de ovário de hamster chinês. O sistema com AEP manifestou a maior deformação nos ensaios de compressão. O módulo de elasticidade e a tensão limite de escoamento aumenta com a quantidade de quartzo. Entretanto, a resistência à ruptura diminui significativamente com o aumento da concentração de material inorgânico. Os compósitos com TETA e AEP apresentam os melhores comportamentos mecânicos. As interações biológicas dos polímeros epoxídicos revelaram que não existem sinais de citotoxicidade. Os materiais compósitos desenvolvidos podem ser utilizados como biomateriais com boas propriedades mecânicas e biológicas, especificamente na fabricação de próteses ortodônticas, sendo ainda de fácil fabricação e baixo custo quando comparados com os materiais já utilizados para estes fins.

Palavras-chaves: compósitos, resina epoxídica, próteses fixas.

Epoxy-amine networks for dental restorations

ABSTRACT

The aim of this study was to develop composites materials based on diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA) for applications as dental restorative material for use in fixed prostheses. The composites were formulated by using diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA) epoxy prepolymer, triethylenetetramine (TETA) isophorone diamine (IPD) and 1-(2-aminoethyl)piperazine (AEP) as hardeners with micro-particles of quartz. The formulations were obtained through the optimization of the systems by methods of chemical titration of the functionality groups, and the incorporation of different amounts of the inorganic material. The formulations were examined by mechanical tests (compression) and *in vitro* biological tests using chinese hamster ovary cells. The system with AEP shows a bigger deformation after the yield stress. The increase of inorganic material on the composites increases the yield strain and the yield stress. However, it provokes a significant decrease on the rupture resistance value. The composites with TETA and AEP present the best mechanical behaviors. The epoxy polymers revealed no signs of cytotoxicity in the biological tests. The work resulted in new biomaterials with good mechanical and biological properties suitable for the manufacture of prostheses orthodontics and it is easy to manufacture and possesses low cost compared with materials already used.

Keywords: composite, epoxy resins, fixed prostheses.

1 INTRODUÇÃO

A prótese fixa é um procedimento amplamente utilizado em ortodontia e consiste na restauração parcial ou total da coroa dentária. Quando esta restauração visa à substituição de mais de um dente perdido é chamada prótese parcial fixa ou ponte fixa. Ao ser fixado na arcada dentária do paciente possibilita a mastigação, a fala, o sorrir, ou seja, devolve ao paciente as habilidades perdidas devido à falta de um ou mais dentes. A prótese é fixa, pois não pode ser retirada pelo paciente, ou pelo dentista, a menos que se use de ferramentas adequadas.

As próteses fixas podem ser feitas utilizando-se diferentes materiais simples ou combinações deles tais como materiais metálicos, ou combinações de metal-plástico, de metal-cerâmica, e cerâmica com resinas compostas de forma a imitar todas as funções e a cor dos dentes. Um dos procedimentos de maior avanço tecnológico já alcançado na odontologia consiste na utilização da chamada prótese de coroa total em porcelana ou "cerômero" que é confeccionada totalmente em porcelana, indicada tanto para dentes posteriores quanto para anteriores. Entende-se por cerômero, (Ceramic Optimized Polymer), compósitos resina/cerâmica associados a um material de revestimento estético com alto teor de cargas inorgânicas, graças ao emprego de micro-partículas de cerâmicas especiais. Pode ser usado sobre metal e sobre estruturas compostas de fibras reforçadas (FRC- fiber reinforced composite) possibilitando a confecção de próteses que combinam a estética das cerâmicas e a simplicidade das resinas. Os inconvenientes quanto da utilização de tais materiais na odontologia são os custos elevados tanto do ponto de vista clínico quanto laboratorial inacessível à população de baixa renda.

A utilização de diferentes materiais para o desenvolvimento de compósitos com melhores propriedades, demanda e estimula o desenvolvimento de novas metodologias e tecnologias que estabeleçam a relação estrutura/propriedade, fator importante para a aplicação adequada destes sistemas em projetos específicos, como os solicitados pela área odontológica. Os polímeros epoxídicos constituem as matrizes poliméricas mais utilizadas em compósitos que requerem alta resistência mecânica. Polímeros epoxídicos são um dos mais importantes tipos de materiais termorrígidos, extensivamente usados como adesivos e/ou compósitos estruturais para as mais diversas aplicações industriais. As resinas epoxídicas são convertidas em materiais termorrígidos através de reações químicas pela adição de compostos chamados agentes de cura ou endurecedores. Tais reações químicas provocam uma mudança no estado físico do material, partindo de um líquido viscoso para um gel elástico que se transforma finalmente em um material sólido vitrificado.

A matriz dos compósitos empregados em aplicações odontológicas é normalmente constituída por polímeros obtidos a partir da reação de monômeros do tipo diacrilatos alifáticos ou aromáticos, sendo o 2,2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacriloxipropoxi) fenil] propano (Bis-GMA), o trietilenoglicoldimetacrilato (TEGDMA) e o uretano dimetacrilato (UDMA) os mais frequentemente empregados. A fase dispersa é normalmente composta por partículas de quartzo ou vidros [1-3].

Os polímeros epoxídicos apresentam dureza, resistência química, baixa contração, assim como excelente adesão, como resultado da natureza polifuncional dos monômeros que formaram a rede tridimensional. Estes materiais apresentam grandes potencialidades para serem utilizados em algumas aplicações médicas se apresentam biocompatibilidade, estabilidade dimensional e propriedades mecânicas adequadas. Alguns polímeros formulados com resina do tipo éter diglicidílico do bisfenol-A (DGEBA) tem sido utilizados para preparar compósitos reforçados para aplicações em ortopedia e em odontologia [4,5]. Também, estudos relacionados às propriedades de citotoxicidade de diferentes monômeros epoxídicos e alguns poucos polímeros epoxídicos têm sido divulgados na literatura. Contudo, os trabalhos não envolvem estudos de biocompatibilidade relacionados a polímeros epoxídicos formulados utilizando co-monômeros do tipo poliaminas alifáticas e sua interação com células.

O objetivo deste trabalho foi desenvolver materiais compósitos à base de resina epoxídica para restauração dentária. Diferentes compósitos foram formulados utilizando a resina líquida do tipo éter diglicidílico do bisfenol-A (DGEBA), usando três diferentes agentes de cura tais como trietilenotetramina (TETA), isoforonodiamina (IPD) e 1-(2-aminoetil)piperazina (AEP), contendo diferentes concentrações de micro-partículas de quartzo. Para avaliar o comportamento mecânico foram realizados ensaios de compressão uniaxial. Ensaios biológicos in vitro foram utilizados para avaliar as interações biológicas dos sistemas puros usando células de ovário de hamster chinês.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Resina líquida do tipo éter diglicidílico do bisfenol A (DGEBA), produto DER 331, e agente de cura trietilenotetramina (TETA), produto comercial DEH 24, ambos de grau técnico, fabricados e comercializados pela empresa Dow Química do Brasil S.A foram utilizados. Como endurecedores foram utilizados também isoforonodiamina (IPD) e 1-(2-aminoetil)piperazina (AEP), produtos comercializados pela empresa Sigma-Aldrich do Brasil S.A. com 99 % pureza. A resina foi desidratada a 80 °C antes de sua utilização e os agentes

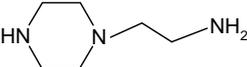
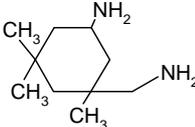
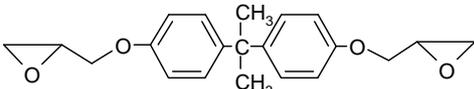
de cura foram utilizados como recebidos. A estrutura química básica destes compostos é apresentada na Tabela 1.

Como material inorgânico foi utilizado um minério denominado quartzito, produto QUARTZIBAR 318 C comercializado pela Empresa IBAR Ltda. com composição: SiO_2 – 98 %, Al_2O_3 - 0,6 %, Fe_2O_3 - 0,5 %, recebido na forma bruta em grãos de dimensões entre 7 e 10 mm.

2.1 Preparação das amostras e procedimento de cura

Os sistemas resina-endurecedor selecionados foram utilizadas em proporções estequiométricas. Os valores do equivalente de hidrogênio ativo do tipo amina dos agentes de entrecruzamento bem como o valor do equivalente epoxídico da resina foram obtidos mediante processo de titulação química, segundo metodologia apresentada na literatura [6,7]. O minério quartzito foi submetido a um processo de moagem, em um moinho de bolas de tungstênio, lavado repetidamente com água destilada quente para a eliminação de possíveis impurezas solúveis e depois centrifugado e seco a 120 °C. Após o tratamento o mineral foi peneirado de modo a obtermos um pó bem fino com partículas com dimensões inferiores a 0,125 μm .

Tabela 1: Estrutura química dos compostos analisados.

Fórmula	Monômeros	M (g mol ⁻¹)	F
	Trietilenetriamina (TETA)	~ 166	6,0
	1-(2-Aminoetil)piperazina (AEP)	129	3,0
	Isophorondiamina (IPD)	170	4,0
	Éter diglicídico do bisphenol A (DGEBA)	~ 375 (187 g eq ⁻¹)	2,0

A resina já desidratada foi utilizada para preparar os compósitos, constituídos por resina com carga inorgânica usando diferentes concentrações (0, 20, 40, 60 e 80 phr; gramas de carga por cada 100 gramas de resina). Tanto à resina sem carga como aos compósitos foi adicionado o agente de cura e posteriormente cada formulação foi submetida a um processo de cura de duas etapas; a primeira à temperatura ambiente durante 24 h, e a segunda a 130 °C durante 2 horas para os sistemas com AEP e TETA [8], e para o sistema com IPD a segunda etapa foi a 160 °C por duas horas.

2.2 Ensaios mecânicos

A propriedade de resistência à compressão é uma das mais importantes características dos materiais restauradores. Esta propriedade consiste em avaliar o comportamento do material quando submetido a uma força de compressão uniaxial. Para a realização desta propriedade foi utilizada uma Máquina de Ensaios Universal EMIC DL 2000, com célula de carga de 20 kN. Esta foi regulada para trabalhar a uma velocidade de separação de 1 mm min⁻¹. O ensaio foi realizado seguindo a norma ASTM D 695-02 utilizando um deflectômetro para detecção da deformação verdadeira do corpo de prova. Foram utilizados corpos de prova cilíndricos de 10 mm de diâmetro e 20 mm de comprimento, os corpos de prova foram usinados de maneira de garantir superfícies paralelas e uniformes. Foram ensaiados dez corpos de prova para cada formulação e o valor médio foi reportado.

2.3 Ensaios de citotoxicidade

As amostras de polímeros epoxídicos foram cortadas em placas de 12 mm x 12 mm x 2 mm. Uma das superfícies da placa foi lixada e polida, posteriormente lavada e esterilizada por radiação de raios gama, dose de 25 kGy. A citotoxicidade das amostras foi avaliada usando células de ovário de hamster chinês (CHO), ATCC CHO k1 (Tipo American Culture Collection, ATCC), de acordo com a norma ISO [9]. Três corpos de prova para cada formulação foram avaliados e o valor médio foi reportado.

3 RESULTADOS

3.1 Propriedades mecânicas

Nas Figuras 1, 2, 3 e 4 são apresentadas as curvas tensão vs. deformação para as diferentes formulações.

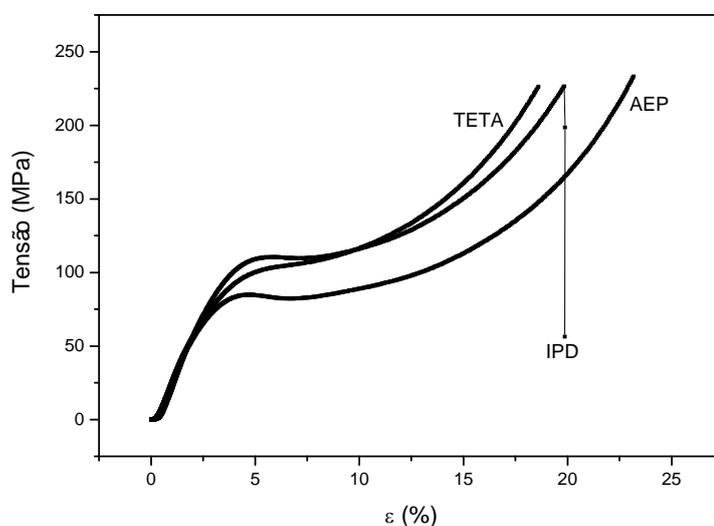


Figura 1: Comportamento da tensão (σ) vs deformação (ϵ) no ensaio de compressão uniaxial para os polímeros epoxídicos (DGEBA/TETA, DGEBA/AEP e DGEBA/IPD).

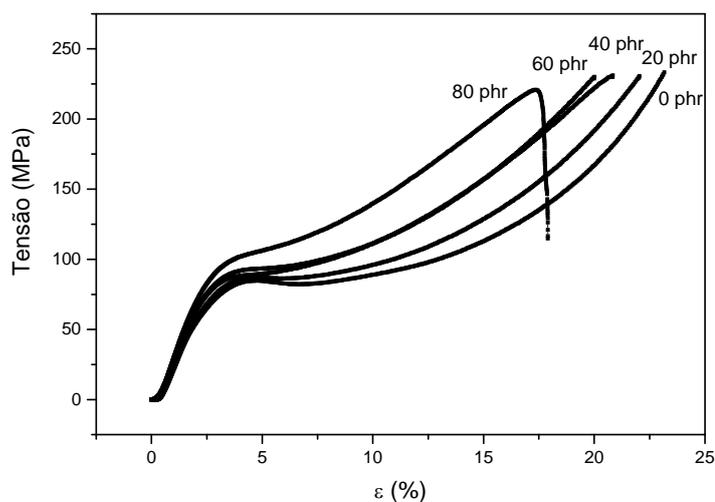


Figura 2: Comportamento da tensão (σ) vs deformação (ϵ) no ensaio de compressão uniaxial para o sistema DGEBA/AEP e seus compostos híbridos com diferentes concentrações (phr) usando minério quartzito.

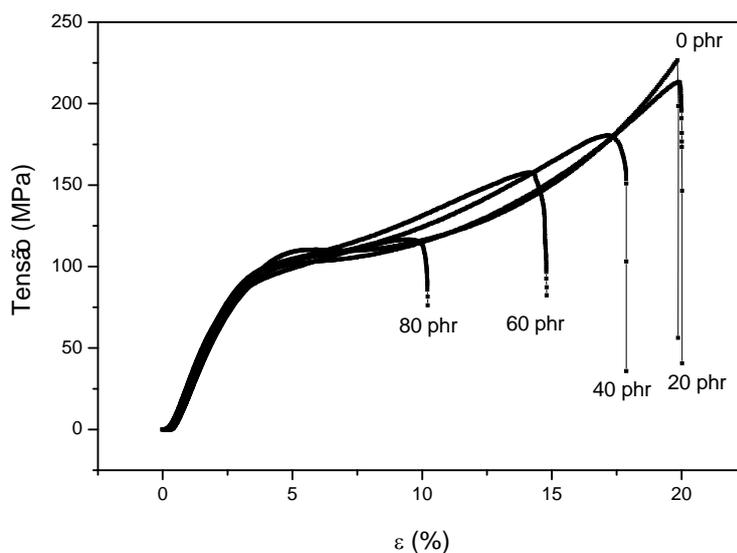


Figura 3: Comportamento da tensão (σ) vs deformação (ϵ) no ensaio de compressão uniaxial para o sistema DGEBA/IPD e seus compostos híbridos com diferentes concentrações (phr) usando o mineiro quartzito.

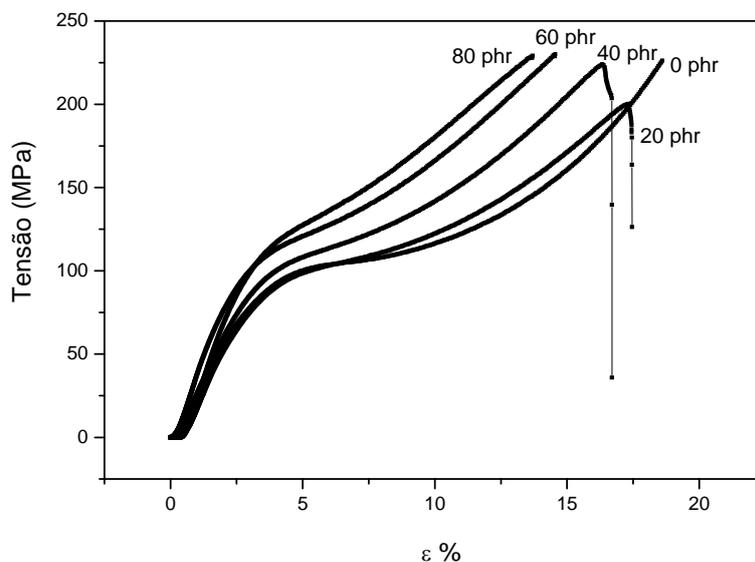


Figura 4: Comportamento da tensão (σ) vs deformação (ϵ) no ensaio de compressão uniaxial para o sistema DGEBA/TETA e seus compostos híbridos com diferentes concentrações (phr) usando mineiro quartzito.

A Tabela 2 apresenta os valores do módulo elástico (E) e da tensão limite de escoamento (σ_y) para as diferentes formulações e suas respectivas composições (phr) com o minério quartzito.

Tabela 2: Comportamento de E (MPa) e σ_y (MPa) para os sistemas estudados DGEBA/AEP, DGEBA/IPD, DGEBA/TETA e suas respectivas composições (em phr) com o mineiro quartzito.

AEP					
Quartzito (phr)	0	20	40	60	80
(E ± Δ) MPa	2900,6 ± 596,3	3784,6 ± 18,3	4208,5 ± 53,6	4360,4 ± 60,4	4571,6 ± 170,1
(σ_y ± 0,5) MPa	54,6	55,7	63,9	63,4	68,1
IPD					
Quartzito (phr)	0	20	40	60	80
(E ± Δ) MPa	3768,7 ± 96,8	3847,4 ± 94,7	4161,7 ± 106,3	4351,1 ± 69,9	4270,2 ± 45,3
(σ_y ± 0,5) MPa	57,3	57,8	63,2	63,7	64,6
TETA					
Quartzito (phr)	0	20	40	60	80
(E ± Δ) MPa	2765,7 ± 171,3	3773,8 ± 120,7	4240,6 ± 14,9	4837,3 ± 75,3	5014,1 ± 92,5
(σ_y ± 0,5) MPa	56,4	52,1	59,6	75,7	68,2

E; Modulo de elasticidade, σ_y Tensão limite de escoamento.

3.2 Propriedades toxicológicas

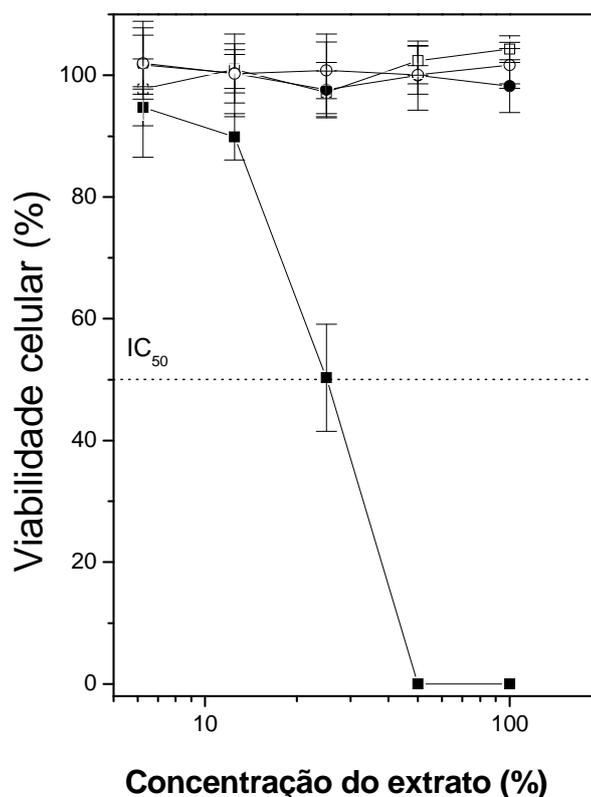


Figura 5: Ensaio de citotoxicidade da concentração do extrato aquoso dos sistemas puros com TETA (○), AEP (●) e IPD (△), controle negativo (UHMWPE) (□) e controle positivo (fenol) (■) usando células de ovário de hamster chinês (CHO), ATCC CHO k1 (Tipo American Culture Collection, ATCC).

4 DISCUSSÃO

Na Figura 1 observa-se que os sistemas puros mostram uma deformação significativa após a tensão limite de escoamento. Este tipo de comportamento é típico dos materiais termorrígidos quando submetidos a uma força de compressão uniaxial. O sistema com AEP manifestou a maior deformação quando comparada às outros dois sistemas. Este comportamento está relacionado à maior flexibilidade das cadeias entre os pontos de entrecruzamento desta rede, como consequência de uma menor densidade de entrecruzamento devido à existência de uma estrutura cíclica no co-monômero ligada a uma cadeia etilênica, e devido a que este co-monômero apresenta menor funcionalidade (ver Tabela 1). Os sistemas com TETA e IPD apresentaram menor deformação após a tensão limite de escoamento devido a que apresentam alta densidade de entrecruzamento como resultado de uma maior funcionalidade quando comparadas ao sistema com AEP.

Nas Figuras 2, 3 e 4 são apresentadas as curvas tensão vs deformação dos compósitos para os três sistemas usando os diferentes agentes de cura. Queda evidente nestas Figuras que a resistência à ruptura para os compósitos diminui com o aumento da carga inorgânica. Isto está relacionado à maior rigidez dos compósitos como consequência da adição de carga. Este comportamento é menos acentuado para os sistemas com AEP e TETA. No entanto, apresentou-se de maneira mais significativa para o sistema com IPD. Isto está relacionado à estrutura cíclica deste co-monômero que origina uma rede com maior rigidez [10].

Pode ser verificado na Tabela 2 que o sistema DGEBA/AEP, apresentou o menor valor do módulo de elasticidade e a menor tensão de escoamento. Isto confirma a maior flexibilidade desta rede. Além disso, observou-se que para todas as formulações o acréscimo da adição do mineiro quartzito levou ao acréscimo tanto do módulo de elasticidade quanto da tensão limite de escoamento. Este comportamento indica que o acréscimo do mineiro aumenta a rigidez dos compósitos de maneira gradativa. Por tanto, o aumento da carga inorgânica melhora o módulo mecânico e a tensão limite de escoamento. Entretanto, diminui a resistência à ruptura.

Os resultados dos ensaios de compressão sugerem que os compósitos formulados com TETA e AEP apresentam os melhores comportamentos mecânicos.

A Figura 5 mostra claramente que o nível de citotoxicidade apresentado por todos os sistemas puros é baixo. Este resultado é muito importante, pois revela que os polímeros epoxídicos são biocompatíveis. Este comportamento justifica o início do estudo destes polímeros em ensaios biológicos *in vivo* com animais de laboratório, visando obter informação do comportamento destes materiais no ambiente biológico. Este tipo de estudo está em andamento em nosso laboratório, o que poderia sustentar a utilização deste tipo de polímeros para outras aplicações em medicina tanto em restaurações e/ou prótese dentária, além de dispositivos para próteses na área ortopédica.

5 CONCLUSÕES

As propriedades em compressão uniaxial dos sistemas puros formulados com os endurecedores IPD, AEP e TETA mostraram uma deformação significativa após a tensão limite de escoamento. Sendo o sistema com AEP o que manifestou maior deformação. Em todas as formulações a adição do minério quartzito levou ao aumento tanto do módulo de elasticidade quanto da tensão limite de escoamento. Entretanto, provocou a diminuição da tensão de ruptura. Os resultados sugerem os compósitos formulados com TETA e AEP apresentam os melhores comportamentos mecânicos. O nível de citotoxicidade apresentado por todos os sistemas puros foi baixo. Portanto, podemos concluir que os polímeros epoxídicos são biocompatíveis.

6 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPEMIG pelo suporte financeiro concedido através de Bolsa de Pós-doutorado ref. TEC 00242/07 e; ao CNPq pela Bolsa de iniciação científica PIBIC.

7 BIBLIOGRAFIA

- [1] BARSZCZEWSKA-RYBREK, I., “Structure–property relationships in dimethacrylate networks based on Bis-GMA, UDMA and TEGDMA”, *Dental Materials*, v. 25, pp. 1082-1089, 2009.
- [2] FLOYD, C.J.E., DICKENS, S.H., “Networks structure of Bis-GMA- and UDMA- based resin system”, *Dental Materials*, v. 22, pp. 1143-1149, 2006.
- [3] MOSZNER, N., ULRICH, S., “New developments of polymeric dental composites”, *Progress Polymer Science*, v. 26, pp. 535-576, 2001.

- [4] MILLICH, F., JEAN, L., EICK, J.D., CHAPPELOW, C.C., PINZINO, C.S., “Elements of light-cured epoxy-based dental polymer systems”, *Journal of Dental Research*, v. 77, pp. 603-608, 1998.
- [5] TILBROOK, D.A., CLARKE, R.L., HOWLE, N.E., BRANDEN, M., “Photocurable epoxy-polyol matrices for use in dental composites I”, *Biomaterials*, v. 21, pp. 1743-1753, 2000.
- [6] GARCIA, F.G., SILVA, P.M., SOARES, B.G., BRIONES, J.R., “Combined analytical techniques for the determination of the amine hydrogen equivalent weight in aliphatic amine epoxide hardeners”, *Polymer Testing*, v. 26, pp. 95–101, 2007.
- [7] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, ASTM D 1652-97, “Standard test methods for epoxy content of epoxy resins”, 1997.
- [8] GARCIA, F.G., SOARES, B.G., MIGUEZ, E., “Caracterização do sistema éter diglicídico do Bisfenol A / poliaminas alifáticas”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 15, pp. 261-267, 2005.
- [9] ISO 10993-5, “Biological Evaluation for Medical Devices Tests for Cytotoxicity in vitro Methods International Standards Organization”, Geneva, 1999.
- [10] GARCIA, F.G., SOARES, B.G., PITA, V.J.R., SÁNCHEZ, R., BRIONES, J.R. “Mechanical properties of epoxy networks based on DGEBA and aliphatic amines”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 107, pp. 2047, 2007.