

MATERIAL COMPÓSITO EPÓXI-AMINA PARA RESTAURAÇÃO DENTARIA

Filiberto González Garcia¹, Filipe Matusalém¹, Maria E Leyva¹,
Alvaro A.A. de Queiroz¹, Olga Z. Higa²

¹Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Itajubá,
Av. BPS, 1303, Pinheirinho, CEP: 37.500-903, Itajubá-MG, Brasil e-mail:
fili@unifei.edu.br

²Centro de Biotecnologia, IPEN-CNEN, SP, Brasil

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um material compósito baseado em resinas epoxídicas para restauração dentária, relativamente simples, com boas características mecânicas para uso em próteses fixas. Este compósito foi formulado a base da resina líquida do tipo éter diglicidílico do bisfenol-A (DGEBA), com trietilenotetramina (TETA), Isoforondiamina (IPD), 1-(2-Aminoetil)piperazina (AEP), como endurecedores independentes contendo micro-partículas de quartzo como material inorgânico. A formulação foi obtida através da otimização do sistema epoxídico epóxi-amina, bem como a incorporação de diferentes quantidades de material inorgânico. Foram analisadas as propriedades mecânicas do compósito (ensaio de compressão) mostrando bons resultados, compatíveis com materiais já utilizados para ortodontia. O compósito epoxídico não revelou sinais de citotoxicidade. O trabalho resultou no desenvolvimento em um biomaterial com boas propriedades mecânicas e biológicas, adequadas para a fabricação de próteses ortodônticas, sendo ainda de fácil fabricação e baixo custo quando comparado com os materiais já utilizados para estes fins.

Palavras chave: Compósitos, resina epoxídica, próteses fixas.

INTRODUÇÃO

A prótese fixa é um procedimento amplamente utilizado em ortodontia e consiste na restauração parcial ou total da coroa dentaria. 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 todas suas 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 metálica, metal-plástico, metal-cerâmica, cerâmica e 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), as resinas compostas associadas com cerâmicas a materiais de revestimento estético, com alto teor de cargas inorgânicas, graças ao emprego de micro-partículas 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. Como é conhecido, 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 de compósitos estruturais para as mais diversas indústrias. 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.

As resinas epoxídicas apresentam excelentes propriedades mecânicas tais como alta tensão de ruptura e módulo de Young, fácil processamento, resistência térmica e química, e boa estabilidade dimensional. Entretanto, as resinas epoxídicas são quebradiças possuindo baixa resistência à propagação de trincas. Para superar estes inconvenientes, muitos tipos de compósitos de polímeros com reforço foram desenvolvidos, em que as resinas epoxídicas são reforçadas com agentes modificadores, tais como cargas inorgânicas, oligômeros de baixa massa molecular, silsesquioxanos, dendrímeros, entre outros.

EXPERIMENTAL

MATERIAIS

Resina epoxídica líquida do tipo éter diglicidílico do bisfenol A (DGEBA), produto DER 331, e endurecedor Trietilenotetramina (TETA), produto comercial DEH 24, ambos de grau técnico, fabricados e comercializados pela empresa Dow Química do Brasil S.A. Foram utilizados também como agentes de cura Isoforondiamina (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 desses compostos é mostrada na Tabela 1.

Como material inorgânico foi utilizado um minério denominado quartzito, produto QUARTZIBAR 318 C comercializado pela Empresa IBAR Ltda. com

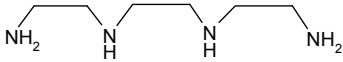
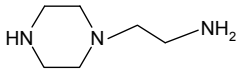
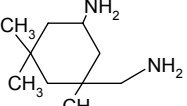
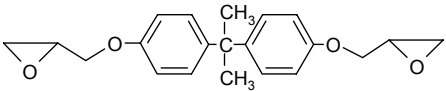
composição: SiO₂ – 98 %, Al₂O₃ - 0,6 %, Fe₂O₃ - 0,5 %, recebido na forma bruta em grãos de dimensões entre 7 e 10 mm.

MÉTODOS

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 endurecedores bem como o valor do equivalente epoxídico da resina foram obtidos mediante processo de titulação química, segundo metodologia apresentada na literatura.^(1,2) 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 utilizados.

Fórmula	Monômeros	<i>M</i> (g mol ⁻¹)	<i>F</i>
	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 sistemas híbridos, constituído 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 à mistura de resina com carga foi adicionado o agente de cura em quantidades estequiométricas 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.

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 Ensaio 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} , incidindo sobre os corpos-de-prova sem que a força máxima provoque o rompimento da amostra. O ensaio de compressão uniaxial foi realizado seguindo a norma ASTM D 695-02, no ensaio foi utilizado 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 lixados para assegurar superfícies paralelas e uniformes.

ENSAIOS DE CITOTOXIDADE

As amostras de polímeros epoxídicos foram cortadas em placas de 12 mm x 12 mm x 2 mm, lixadas com papel 220, lavadas e esterilizadas 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.⁽³⁾

RESULTADOS E DISCUSSÃO

PROPRIEDADES MECÂNICAS

Nas Figuras 1, 2, 3 são apresentadas as curvas tensão vs. deformação para os diferentes sistemas resina epoxídica - endurecedor.

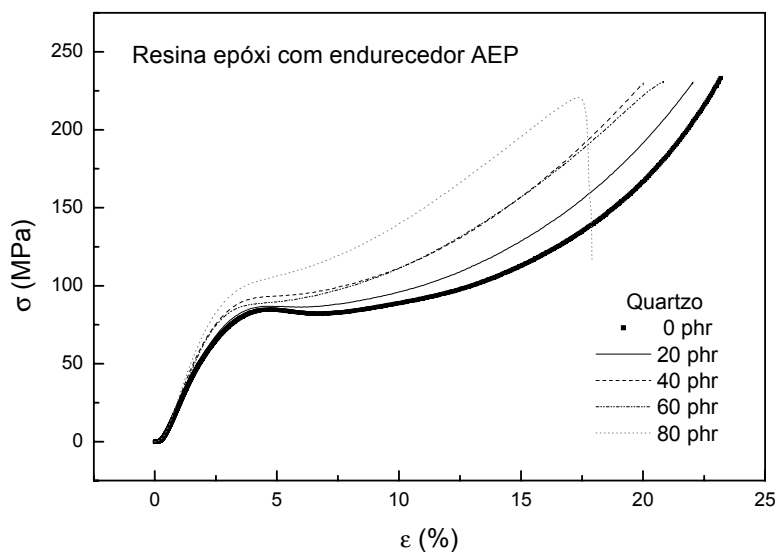


Figura 1. Comportamento da tensão (σ) vs deformação (ϵ) no ensaio de compressão uniaxial para o sistema DGEBA/AEP e seus compostos híbridos com diferentes concentrações (phr) usando minério quartzito.

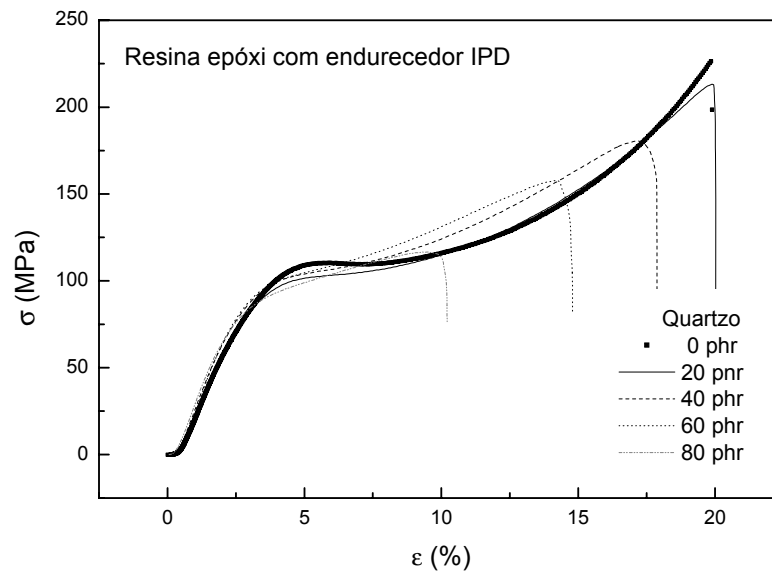


Figura 2. Comportamento da tensão (σ) vs deformação (ϵ) no ensaio de compressão uniaxial para o sistema DGEBA/IPD e seus compostos híbridos com diferentes concentrações (phr) usando o mineiro quartzito.

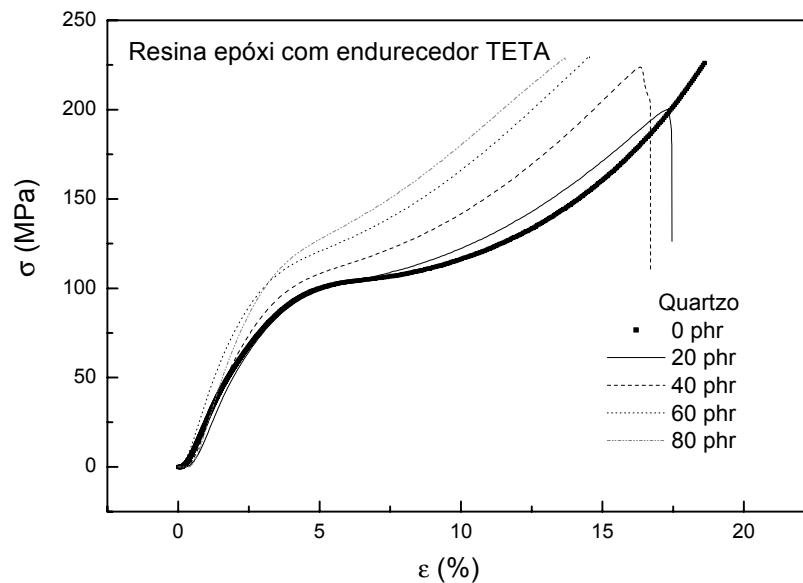


Figura 3. Comportamento da tensão (σ) vs deformação (ϵ) no ensaio de compressão uniaxial para o sistema DGEBA/TETA e seus compostos híbridos com diferentes concentrações (phr) usando mineiro quartzito.

Podemos observar que as curvas das resinas puras curadas com os endurecedores IPD, AEP e TETA mostram uma significativa deformação após a

tensão limite de escoamento. Sendo a resina epoxídica curada com AEP a que manifestou uma maior deformação. Isto está relacionado à maior flexibilidade desta rede quando comparada às outras duas. ⁽⁴⁾

A Tabela 2 apresenta comparativamente 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.

Pode ser observado na Tabela 4 que o sistema DGEBA/AEP, que apresentou a maior deformação, correspondeu com um menor valor no módulo de elasticidade. Confirmando assim a maior flexibilidade desta rede.

Em todas as formulações a adição do minério quartzito levou ao aumento tanto do módulo de elasticidade quanto da tensão limite de escoamento. Por tanto, esta carga está melhorando o comportamento mecânico em compressão uniaxial das diferentes redes epoxídicas estudadas.

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 minério quartzito.

AEP					
Quartzo (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 ± 50) MPa	5457	5575	6396	6342	6811
IPD					
Quartzo (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 ± 50) MPa	5729	5778	6316	6366	6465
TETA					
Quartzo (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 ± 50) MPa	5638	5208	5960	7573	6821

E; Módulo de elasticidade, σ_y Tensão limite de escoamento, Δ desvio padrão.

PROPRIEDADES TOXICOLÓGICAS

Na Figura 4 pode ser observado que o nível de citotoxicidade apresentado por todos os sistemas puros selecionados neste trabalho foi relativamente baixo. Este comportamento justifica o início do estudo deste tipo de materiais epoxídicos à base da resina líquida do tipo éter diglicidílico do bisfenol A curada com poliaminas

alifáticas para ensaios *in vivo* com animais de laboratório, visando obter informação do comportamento biológico na presença deste tipo de polímeros. Este tipo de estudo pode sustentar a utilização deste tipo de polímeros para diferentes aplicações em medicina tanto em restaurações e/ou próteses dentária, como para dispositivos para próteses na área ortopédica.

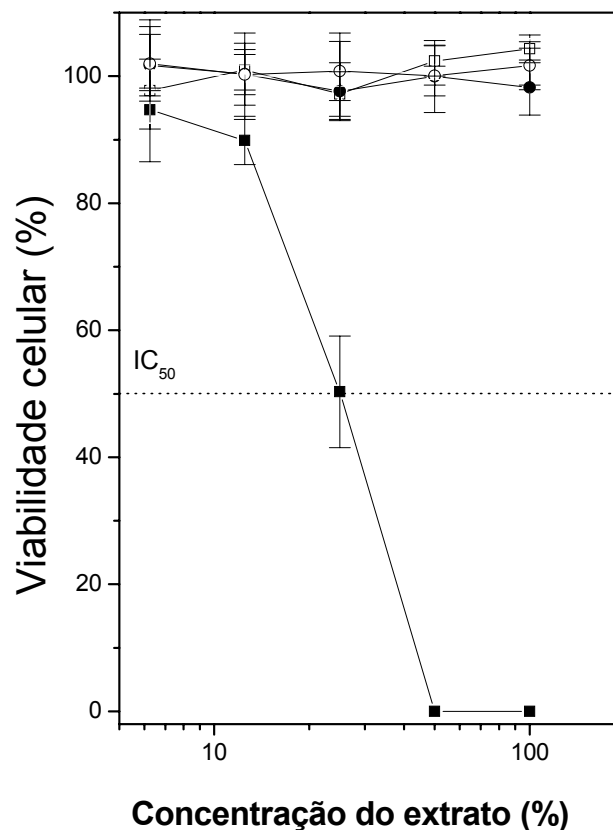


Figura 4. Ensaio de citotoxicidade da concentração do extrato aquoso dos sistemas puros com TETA (○), AEP (●) e IPD (△), controle negativo (UHMWPE) (□), e controle positivo (fenol) (■) usando células de ovário de hamster chinês (CHO), ATCC CHO k1 (Tipo American Culture Collection, ATCC).

CONCLUSÕES

A compressão uniaxial das resinas puras curadas com os endurecedores IPD, AEP e TETA mostram uma significativa deformação após a tensão limite de escoamento. Sendo a resina curada com AEP a que manifestou uma maior deformação. A formulação DGEBA/AEP, que apresentou maior deformação, correspondeu o sistema com um menor valor no módulo de elasticidade. Em todas as formulações a adição do minério quartzito levou ao aumento tanto do módulo de elasticidade quanto da tensão limite de escoamento. Por tanto, a carga está

melhorando o comportamento mecânico em compressão uniaxial das diferentes redes epoxídicas. O nível de citotoxicidade apresentado por todos os sistemas puros selecionados neste trabalho foi relativamente baixo. Este comportamento pode justificar o início do estudo deste tipo de materiais usando ensaios *in vivo*, com animais de laboratório visando obter informação do comportamento biológico na presença deste tipo de polímeros.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPEMIG pelo suporte financeiro concedido através de Bolsa de Pós-doutorado (08/07 – 08/08) e; ao CNPq pela Bolsa de iniciação científica PIBIC.

REFERÊNCIAS

1. F. GONZÁLEZ GARCIA et al. Combined analytical techniques for the determination of the amine hydrogen equivalent weight in aliphatic amine epoxide hardeners. *Polymer Testing* 26, 95–101, 2007.
2. American Society for Testing and Materials. ASTM D 1652 - 97. "Standard test methods for epoxy content of epoxy resins" (1997).
3. ISO 10993-5, *Biological Evaluation for Medical Devices Tests for Cytotoxicity in vitro Methods International Standards Organization*. ISO, Geneva, 1999.
4. F. González Garcia et all. Mechanical properties of epoxy networks based on DGEBA and aliphatic amines. *Journal of Applied Polymer Science*, 107, 2047 2007.

Epoxy-amine networks for dental restorations

ABSTRACT

The aim of this study was to develop a composite for applications as dental restorative material, relatively simple, with good mechanical characteristics for use in fixed prostheses. This composite was developed by using diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA) epoxy prepolymer, triethylenetetramine (TETA) as hardener and micro-particles of quartz as inorganic material. A formulation was obtained through the optimization of the epoxy system, and the incorporation of different amounts of the inorganic material. We examined the mechanical properties of composites (compression and hardness) showing good results, consistent with the

materials already used. The biological interactions between the obtained materials were availed by Chinese hamster ovary cells and mouse peritoneal macrophages. The epoxy composites revealed no signs of cytotoxicity, showing a satisfactory cytocompatibility. Although citotoxicity assays suggest that the epoxy composites are biocompatible materials. The work resulted in a new biomaterial with good mechanical and biological properties suitable for the manufacture of prostheses orthodontics and it is easy to manufacture and low cost compared with materials already used.

Keywords: composite, epoxy resins, fixed prostheses