

ASPECTOS RELEVANTES DA POLIMERIZAÇÃO DE CIMENTOS RESINOSOS AUTOADESIVOS

RELEVANT ASPECTS OF THE POLYMERIZATION OF SELF-ADHESIVE RESIN CEMENTS

Igor Studart Medeiros¹
Letícia Maranhão Penha Araújo²

RESUMO

Objetivos: Este trabalho teve como objetivo apresentar os principais aspectos relacionados ao mecanismo de polimerização dos cimentos resinosos autoadesivos (CRAs), sobretudo a neutralização do pH e suas repercussões nas propriedades gerais. **Material e métodos:** Uma pesquisa na base de dado Pubmed/Medline foi realizada utilizando os descritores “resin cement”, “pH neutralization”, “self-adhesive resin cement” e “dental cement”. Foram incluídos nesta revisão, artigos na língua inglesa que apresentaram informações relevantes sobre o comportamento da polimerização dos CRAs e o mecanismo de neutralização do pH. **Resultados:** 30 artigos científicos foram encontrados, dos quais 18 foram selecionados. **Conclusão:** Uma neutralização parcial da acidez do cimento autoadesivo deve ser motivo de atenção, pois reduz o grau de conversão e afeta diretamente suas propriedades mecânicas. Assim, tendo em vista a diversidade de composições ofertadas no mercado, o desempenho desses cimentos resinosos é considerado materialdependente. É importante que o cirurgião dentista conheça as evidências científicas mais robustas sobre o tema para que faça a escolha correta do cimento para fixação.

Palavras-chave: Cimento resinoso. Neutralização do pH. Cimento resinoso autoadesivo. Cimento dentário.

INTRODUÇÃO

Cimentos resinosos têm sido vastamente utilizados na fixação de restaurações indiretas por superarem as desvantagens de outros cimentos, sobretudo

¹ Professor Associado do Departamento de Biomateriais e Biologia Oral, Faculdade de Odontologia, Universidade de São Paulo (USP), SP, Brasil. E-mail: igorsm@usp.br

² Mestranda em Biomateriais do Departamento de Biomateriais e Biologia Oral, Faculdade de Odontologia, Universidade de São Paulo (USP), SP, Brasil. E-mail: leticiamrnh@usp.br

pela adesão ao material restaurador e ao elemento dentário (1). Outro motivo que justifica sua ampla utilização é a estética, levando em consideração a variedade de

cimentos resinosos existentes no mercado e sua ampla variedade de cores disponíveis (1, 2).

Durante muito tempo, os únicos cimentos resinosos existentes, atualmente chamados cimentos resinosos convencionais, indicavam a necessidade de uso de um sistema adesivo junto ao remanescente dentário, que poderia ser do tipo “*etch-and-rinse*” (condiciona e lava) ou do tipo “*self-etch*” (autocondicionante) (3).

No início os anos 2000, os cimentos resinosos autoadesivos (CRAs) foram introduzidos no mercado com o objetivo de simplificar e reduzir as etapas para cimentação, visto que, nestes cimentos, o substrato dentário não necessita de um prétratamento com um sistema adesivo (4).

Os monômeros ácidos, presentes nos cimentos autoadesivos, modificam a smear layer, desmineralizam e se infiltram a dentina e o esmalte, proporcionando interações micromecânicas e ligações químicas (1, 5). Após a manipulação do cimento, o pH do cimento que é inicialmente baixo, passa por um processo de neutralização na medida em que interage com os tecidos dentários e com parte das cargas não silanizadas do próprio cimento (6, 7).

O presente estudo pretende apresentar aspectos relevantes que envolvem o mecanismo de polimerização dos cimentos resinosos autoadesivos e a sua interação com os substratos, levando em consideração a neutralização do pH e suas repercussões.

REVISÃO DE LITERATURA

Em 2002, o cimento resinoso RelyX Unicem (3M ESPE) foi o primeiro autoadesivo incluído no mercado, sendo vastamente estudado. A simplicidade adquirida com o cimento autoadesivo foi o seu grande diferencial em relação aos cimentos resinosos anteriormente fabricados. Sua aplicação única possibilitava a redução da sensibilidade pós-operatória por não remover a camada de esfregação (*smear layer*) da superfície do dente. Outra característica importante era a tolerância

à umidade, proporcionando a liberação de íons fluoreto de maneira semelhante ao cimento ionômero de vidro (7).

Os CRAs geralmente são apresentados em duas pastas de material que devem ser misturadas (de forma manual, com cápsulas de trituração ou por meio de um dispensador com mistura automática) no momento do uso (7), com o objetivo de iniciar as reações ácido-base, por meio da ativação dos componentes iniciadores (4). De acordo com a reação de ativação, esses cimentos são classificados como de dupla ativação, ou dupla cura, pois combinam a ativação química e a fotoativação. Assim, seu processo de polimerização inicia com a exposição à fonte de luz ou através de mecanismo químico próprio (8).

São principalmente constituídos por monômeros utilizados na odontologia em materiais resinosos, (ex: Bis-GMA, TEGDMA, UDMA e muitos outros); monômeros ácidos, predominantemente metacrilatos (ex: 10-metacriloxidecil dihidrogênio fosfato, 10-MDP; dimetacrilato glicerol pirometílico, PMGDM; 2-metacriloxietil fenil hidrogênio fosfato, Phenyl-P; 4-metacriloxietil anidrido trimelítico, 4-META), que oferecem a hidrofilia inerente aos CRAs se comparados aos cimentos resinosos convencionais; partículas de carga inorgânica (ex: quartzo, vidro de bário flúoralumíniosilicato, sílica coloidal); sistema de ativação química e/ou foto e inibidores de polimerização, (ex: Hidroxitolueno Butilado, BHT; e Hidroquinona) que são adicionados com o objetivo de inibir a ativação espontânea e aumentar o tempo de trabalho do material (4).

A concentração dos monômeros ácidos deve ser equilibrada para ser baixa o suficiente para evitar uma hidrofilia excessiva no polímero final e alta o suficiente para permitir um grau aceitável de condicionamento que favoreça a adaptação à dentina e ao esmalte. Um excessivo caráter hidrofílico pode causar uma absorção de água pelo material que comprometeria a sua resistência mecânica e estabilidade dimensional (4).

Imediatamente após a mistura das duas partes do produto, o cimento apresenta características hidrofílicas, facilitando a desmineralização e adaptação à superfície do dente. À medida que seus componentes ácidos são consumidos e ocorre a combinação com cálcio presente na hidroxiapatita dos dentes, o cimento torna-se hidrofóbico (9-13). Assim, o grande desafio dos fabricantes é criar um equilíbrio entre os monômeros hidrofílicos e monômeros hidrofóbicos, a fim de garantir uma adesão favorável inicial, assim como estabilidade e bom desempenho clínico a longo prazo

(14).

Os mecanismos de ativação dos CRAs não são obrigatoriamente integrados entre si e nem sempre seguem o pressuposto de que a fotoativação auxilia a ativação química e vice-versa. A quantidade de componentes para ativação química e fotoativação pode variar consideravelmente entre os diferentes cimentos autoadesivos disponíveis no mercado, podendo afetar a eficiência do processo (14). Esse mecanismo dinâmico de polimerização está diretamente relacionado à neutralização do pH (15).

Uma polimerização deficiente em razão de uma baixa neutralização do pH tem consequências no material, como: a inibição da reação em cadeia de radicais livres, grau de conversão reduzido, menor biocompatibilidade em razão dos componentes lixiviados, baixa resistência ao desgaste, redução da resistência mecânica e de união (16). Espera-se que o material polimerize adequadamente em condições com exposição à luz inferior ao ideal, como sob incrustações ou coroas espessas ou metálicas (11, 14). É importante, no entanto, destacar que a capacidade de um cimento resinoso autoadesivo polimerizar sob condições clínicas depende de uma infinidade de fatores, inclusive de sua composição (14).

Em um estudo que avaliou diversos CRAs de diferentes fabricantes, o pH dos materiais mencionados no trabalho diferiram em seus valores iniciais e finais, mostrando que o comportamento da neutralização do pH não é homogêneo entre os cimentos comercializados (9).

Roedel et al. (16) rejeitaram a hipótese de que a neutralização do pH não influencia na hidrofilia do CRA investigado, concordando com os achados em outro estudo (10), no qual a adição de diferentes concentrações de hidróxido de Cálcio aumentou a neutralização do pH nos cimentos resinosos autoadesivos utilizados, após 24 horas de teste. Definindo assim uma neutralização tempo-dependente (5, 10).

A importância da análise da neutralização do pH dos monômeros ácidos se justifica pela presença de componentes ácidos residuais após o processo de polimerização do cimento resinoso impedindo parte do processo de polimerização. Por outro lado, infere-se que a neutralização completa do pH do cimento reduz a

sorção e a solubilidade do material (14), assim como evita uma expansão higroscópica do mesmo (16) e a redução da vida útil das restaurações (15).

DISCUSSÃO

A utilização de agentes cimentantes resinosos aperfeiçoaram os tratamentos restauradores indiretos, promoveu maior retenção da peça ao preparo e menor solubilidade do cimento, com conseqüente aumento da resistência mecânica da restauração, assim como da própria estrutura dentária remanescente. O cimento resinoso autoadesivo como um novo material cimentante foi capaz de combinar aspectos positivos dos cimentos resinosos convencionais, como adesão à estrutura dentária e à peça protética com a praticidade dos cimentos tradicionais (17), como a facilidade de uso e aplicação no substrato dental e na superfície interna da restauração. No entanto, os CRAs possuem diferenças consideráveis em termos de composição, reação de polimerização e variações de pH, se comparados com os cimentos convencionais (18).

COMPOSIÇÃO

A composição química dos cimentos resinosos autoadesivos é apresentada como uma formulação equilibrada entre os componentes hidrofílicos ácidos e os componentes hidrofóbicos, considerando que a reação de polimerização se inicia em um ambiente ácido (1). A performance mecânica desses cimentos foi exposta como dependente da composição dos cimentos resinosos (6), assim como também o pH de alguns produtos (5), que possuem diferenças consideráveis no processo de neutralização, definido assim como material-dependente.

Como anteriormente explorado, a concentração dos monômeros ácidos nos CRAs deve ser equilibrada: alta o suficiente para atingir um grau eficaz de condicionamento e baixa o suficiente para evitar hidrofília excessiva no polímero final (4), tendo em vista que um caráter hidrofílico persistente é responsável pela indução da expansão higroscópica devido a um processo contínuo de absorção de água (5). Durante a polimerização do material, os componentes que apresentam funcionalidade

ácida são consumidos por conta da reação com o cálcio proveniente da estrutura dentária (4). Assim, foi experimentalmente demonstrado uma correlação significativa entre composição, pH, hidrofília e tensão decorrente da expansão higroscópica em diferentes CRAs (5).

DESMINERALIZAÇÃO/NEUTRALIZAÇÃO COM E SEM CONTATO COM TECIDOS MINERALIZADOS

A neutralização do pH é um fator imprescindível no desempenho dos CRAs. Os monômeros ácidos devem fornecer a acidez necessária para desmineralização e maior molhabilidade ao substrato dentário, permitindo sua infiltração nos tecidos. Após a mistura das duas pastas do material, o pH, inicialmente muito ácido, tende a aumentar, em decorrência do processo de neutralização dos monômeros ácidos por constituintes inorgânicos da estrutura dentária, como a hidroxiapatita, tornando o polímero mais hidrofóbico e menos suscetível à degradação (6).

Os cimentos resinosos devem promover adesão a uma variedade de substratos, tais como dentina, esmalte, cerâmicas, compósitos, ligas metálicas e outros. Foram criados sobretudo para interagir com o substrato dentário, sem a necessidade de grandes preparos. Embora os cimentos resinosos convencionais se liguem ao esmalte e à dentina após o condicionamento dos tecidos com ácido fosfórico, os CRAs utilizam ácidos alternativos que não produzem os mesmos padrões de desmineralização para adesão (4). Neste sentido, em preparos que majoritariamente estão em esmalte, como os preparos para facetas laminadas, o uso dos CRAs está contra-indicado.

Madruga et al. (10) propuseram como essencial o contato do CRA com a hidroxiapatita da estrutura dentária durante a polimerização, para acelerar a neutralização do pH. Por outro lado, no estudo de Camargo et al. (2) foi investigada a performance clínica dos CRAs e constataram que, em condições clínicas de ausência de hidroxiapatita, o desempenho dos cimentos não foi afetado; também destacaram que as propriedades dos CRAs envolvidos no estudo permaneceram inalteradas, independentemente do modo de ativação.

Um outro estudo indicou que os monômeros ácidos incorporados na formulação dos CRAs avaliados pareciam não ser fortes o suficiente para atravessar

a camada de esfregação (smear layer) e que não eram capazes de formar uma autêntica camada híbrida ao longo da interface (1). Este aspecto justifica a menor resistência de união dos CRAs à dentina. Neste sentido, pode-se inferir que, para preparos em que as condições de retenção não são alcançadas pela geometria, estes cimentos não estariam indicados.

Foi demonstrada que há grandes diferenças na capacidade de desmineralização e interação dos CRAs com o substrato, dependendo de sua composição química, viscosidade e pH inicial e final (1).

POLIMERIZAÇÃO

Se por um lado os CRAs simplificaram o procedimento clínico, sua polimerização envolve um mecanismo complexo e dinâmico. A reação principal de polimerização do CRA ocorre via geração e união de radicais livres, iniciada por uma fonte de luz ou por um sistema redox (químico) (2, 5, 9). As condições desse mecanismo, principalmente o modo de ativação (químico ou fotoativado) e a neutralização do pH, possivelmente afetam as propriedades dos CRAs (2, 5).

O grau de conversão (GC) dos cimentos resinosos de dupla ativação é geralmente mais baixo quando são somente quimicamente ativados se comparado com a polimerização dupla, embora essa situação esteja relacionada a proporção de cada sistema de iniciação no material. Os monômeros ácidos incorporados nos CRAs podem diminuir o GC mesmo no modo de cura dupla, porque tendem a interagir quimicamente com o iniciador nos materiais (15).

Neste sentido, os CRAs são menos reativos, produzindo taxas mais baixas de polimerização e conversão em comparação com as dos cimentos resinosos convencionais (6). Tal contexto pode ser justificado por sua natureza ácida, que foi sugerida como um fator que dificulta sua polimerização eficaz, especialmente sob polimerização química. Kim et al. (15) concluíram que para todos os cimentos resinosos avaliados no estudo, o mecanismo de cura dual foi capaz de produzir uma maior porcentagem de grau de conversão em comparação com o mecanismo de autocura.

Manso e Carvalho (2017) revisaram aspectos potencialmente relevantes para a prática clínica e encontraram que uma menor neutralização de pH foi observada com

os cimentos mais hidrofílicos. Além disso, indicaram que os monômeros ácidos residuais não consumidos podem ter um impacto negativo na reação de polimerização do cimento, inibindo a ação de um acelerador do sistema fotoiniciador presente em praticamente todos os sistemas de cimento atuais. Tais efeitos resultam em um cimento com maior absorção de água (14).

No mesmo estudo foi pontuado que a maior parte da literatura que investiga a cura de CRAs é de estudos realizados em substratos dentinários, e, por isso, faltam informações sobre o comportamento dos cimentos quando em contato com outros substratos (14).

DESEMPENHO

A eficácia dos cimentos resinosos autoadesivos (CRAs) é maior quando esses materiais promovem a desmineralização da estrutura dentária e alcançam maior grau de conversão enquanto o pH é neutralizado (2). Seu uso é justificado pois combina a fácil aplicação de materiais de cimentação convencionais com as propriedades mecânicas e capacidade de ligação aprimoradas dos cimentos resinosos convencionais (14).

Vários estudos afirmam que agentes cimentantes convencionais promovem uma resistência de união mais alta e mais estável à dentina por apresentarem a formação de uma camada híbrida verdadeira (12, 19, 20). Todavia, outros indicam ainda que os CRAs fornecem uma resistência de união suficiente para justificar o seu uso clínico (8, 11). Relatam, neste sentido, que os CRAs são uma alternativa clínica viável, sobretudo nos casos em que os benefícios do protocolo de cimentação autoadesiva superam a exigência de propriedades mecânicas e de união aos tecidos muito elevadas (14).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Cimentos resinosos autoadesivos são uma alternativa aos cimentos resinosos convencionais. Entretanto, uma possível neutralização insuficiente da acidez do cimento deve ser motivo de atenção, pois reduz suas propriedades mecânicas.

Tendo em vista a diversidade de composições ofertadas no mercado, o desempenho dos cimentos resinosos é considerado material/marca-dependente.

O cirurgião-dentista deve levar em conta, sobretudo, a situação clínica, que indica ou contraindica a utilização desse material, considerando as exigências mecânicas e a complexidade acerca do controle da umidade.

REFERÊNCIAS

1. Polassi M, Almeida R, Barbosa S, Svizero N, D'Alpino P. Bonding ability of selfadhesive resin-cements after dentin biomodification with hyaluronic acid. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 2018;32(10):1033-43.
2. Camargo FSAS, González AHM, Alonso RCB, Di Hipólito V, D'Alpino PHP. Effects of Polymerization Mode and Interaction with Hydroxyapatite on the Rate of pH Neutralization, Mechanical Properties, and Depth of Cure in Self-Adhesive Cements. *Eur J Dent*. 2019;13(2):178-86.
3. De Souza G, Braga RR, Cesar PF, Lopes GC. Correlation between clinical performance and degree of conversion of resin cements: a literature review. *J Appl Oral Sci*. 2015;23(4):358-68.
4. Ferracane JL, Stansbury JW, Burke FJ. Self-adhesive resin cements - chemistry, properties and clinical considerations. *J Oral Rehabil*. 2011;38(4):295-314.
5. Kirsten M, Matta RE, Belli R, Lohbauer U, Wichmann M, Petschelt A, et al. Hygroscopic expansion of self-adhesive resin cements and the integrity of all-ceramic crowns. *Dent Mater*. 2018;34(8):1102-11.
6. Almeida CM, Meereis CTW, Leal FB, Ogliari AO, Piva E, Ogliari FA. Evaluation of long-term bond strength and selected properties of self-adhesive resin cements. *Braz Oral Res*. 2018;32:e15.
7. Radovic I, Monticelli F, Goracci C, Vulicevic ZR, Ferrari M. Self-adhesive resin cements: a literature review. *J Adhes Dent*. 2008;10(4):251-8.
8. Vaz RR, Hipólito VD, D'Alpino PH, Goes MF. Bond strength and interfacial micromorphology of etch-and-rinse and self-adhesive resin cements to dentin. *J Prosthodont*. 2012;21(2):101-11.
9. Zorzin J, Petschelt A, Ebert J, Lohbauer U. pH neutralization and influence on mechanical strength in self-adhesive resin luting agents. *Dent Mater*. 2012;28(6):6729.

10. Madruga FC, Ogliari FA, Ramos TS, Bueno M, Moraes RR. Calcium hydroxide, pH-neutralization and formulation of model self-adhesive resin cements. *Dent Mater.* 2013;29(4):413-8.
11. Giannini M, Takagaki T, Bacelar-Sá R, Vermelho PM, Ambrosano GM, Sadr A, et al. Influence of resin coating on bond strength of self-adhesive resin cements to dentin. *Dent Mater J.* 2015;34(6):822-7.
12. Stape THS, Menezes MdS, Aguiar FHB, Quagliatto PS, Soares CJ, Martins LRM. Long-term effect of chlorhexidine on the dentin microtensile bond strength of conventional and self-adhesive resin cements: A two-year in vitro study. 2014;50:22834.
13. Albuquerque P, Duarte MFB, Moreno MBP, Schneider LFJ, Moraes RR, Cesar PF, et al. Physicochemical Properties and Microshear Bond Strength of Experimental Self-adhesive Resin Cements to Dentin or Yttria-stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal. *J Adhes Dent.* 2019;21(2):133-41.
14. Manso AP, Carvalho RM. Dental Cements for Luting and Bonding Restorations: Self-Adhesive Resin Cements. *Dent Clin North Am.* 2017;61(4):821-34.
15. Kim HJ, Bagheri R, Kim YK, Son JS, Kwon TY. Influence of Curing Mode on the Surface Energy and Sorption/Solubility of Dental Self-Adhesive Resin Cements. *Materials (Basel).* 2017;10(2).
16. Roedel L, Bednarzig V, Belli R, Petschelt A, Lohbauer U, Zorzin J. Selfadhesive resin cements: pH-neutralization, hydrophilicity, and hygroscopic expansion stress. *Clin Oral Investig.* 2017;21(5):1735-41.
17. Weiser F, Behr M. Self-adhesive resin cements: a clinical review. *J Prosthodont.* 2015;24(2):100-8.
18. Miotti LL, Follak AC, Montagner AF, Pozzobon RT, da Silveira BL, Susin AH. Is Conventional Resin Cement Adhesive Performance to Dentin Better Than Selfadhesive? A Systematic Review and Meta-Analysis of Laboratory Studies. *Oper Dent.* 2020.
19. Prochnow EP, Amaral M, Bergoli CD, Silva TB, Saavedra G, Valandro LF. Microtensile bond strength between indirect composite resin inlays and dentin: effect of cementation strategy and mechanical aging. *J Adhes Dent.* 2014;16(4):357-63.
20. Fuentes MV, Escribano N, Baracco B, Romero M, Ceballos L. Effect of indirect composite treatment microtensile bond strength of self-adhesive resin cements. *J Clin Exp Dent.* 2016;8(1):e14-21.

