

Universidade do Grande Rio Professor José de Souza Herdy  
UNIGRANRIO

Vinícius Cordeiro Goulart

AVALIAÇÃO DO USO DE UM BISSILANO NA ADESÃO  
DO CIMENTO RESINOSO AO TITÂNIO

Duque de Caxias

2018

Vinícius Cordeiro Goulart

AVALIAÇÃO DO USO DE UM BISSILANO NA ADESÃO  
DO CIMENTO RESINOSO AO TITÂNIO

Dissertação apresentada à Universidade do Grande Rio “Professor José de Souza Herdy” como parte dos requisitos parciais para obtenção do grau de Mestre em Odontologia.

Área de Concentração: Implantodontia

Orientador: Prof. Dr. Plinio Mendes Senna

Duque de Caxias

2018

ESPAÇO RESERVADO PARA FICHA CATALOGRÁFICA

ESPAÇO RESERVADO PARA FOLHA DE APROVAÇÃO

“Tudo o que um sonho precisa para ser realizado é alguém que acredite que ele possa ser realizado.”

Roberto Shinyashiki

## AGRADECIMENTOS

À Universidade do Grande Rio (Unigranrio), na pessoa de seu magnífico reitor, Professor Arody Cordeiro Herdy, pela oportunidade outorgada.

Ao Programa de Pós-graduação em Odontologia, na pessoa do seu coordenador, Prof. Edson Jorge, pelos conhecimentos adquiridos.

É com grande carinho que eu agradeço a toda equipe de professores do mestrado profissional em odontologia por me ajudarem a passar por mais uma etapa da minha vida acadêmica, principalmente ao meu orientador Prof. Dr. Plinio Mendes Senna que me ajudou neste desafio tão grande de escrever uma dissertação.

À todos os colegas e professores do curso de mestrado pelo convívio, aprendizado e troca de experiências profissionais ao longo desses anos.

## RESUMO

Próteses sobre implantes dentários se consolidaram na rotina clínica odontológica pela sua capacidade de devolver a função mastigatória e a estética preservando os dentes remanescentes. O uso de próteses cimentadas sobre interfaces de titânio requer o uso de cimentos resinosos para a construção da coroa protética. O ponto fraco deste processo é a união do cimento à interface de titânio e para isto diferentes moléculas de silano são produzidas para tornar esta adesão mais resistente e mais duradoura. O objetivo deste estudo foi avaliar a influência do bissilano na resistência adesiva entre o titânio e o cimento resinoso. Para isto, 30 discos de titânio comercialmente puro grau 4 (12,7 x 2 mm) foram distribuídos aleatoriamente para receber o tratamento com silano: A- Silano comercial – grupo controle; B- Silano experimental 2% metacriloxypropilsilano (MPS); e C- Silano experimental contendo 2% MPS e 0,2% de bis-1,2-(trietoxisilil)etano (BTSE) bissilano. O silano comercial foi aplicado seguindo as recomendações do próprio fabricante e a silanização experimental seguiu o mesmo protocolo. Em seguida, cilindros de resina composta (5 x 5 mm) foram cimentados com cimento resinoso (U200, 3M) e polimerizados por luz azul durante 1 min. As amostras foram armazenadas durante 24 horas e 90 dias em água destilada a 37°C para serem submetidas ao ensaio mecânico de cisalhamento em uma máquina universal com cinzel posicionado na interface titânio-resina com célula de carga de 2kN e velocidade de carga de 0,5mm/min. A força no momento da ruptura foi registrada e a média e desvio-padrão de cada grupo foi calculada. Os grupos foram comparados com análise de variância a 2 critérios considerando o nível de significância de 5%. Observou-se a maior resistência adesiva quando foi aplicado os silanos experimentais. A presença de BTSE não reduziu a

adesão inicial e foi eficaz em manter a adesão após o envelhecimento em água. Foi possível concluir que o BTSE pode ser uma ferramenta interessante para a manutenção da adesão da resina ao titânio.

Palavras chave: titânio, adesão, silano.

## ABSTRACT

The implementations in the consolidation processes are in clinical dental practice due to its ability to adapt to masticatory and aesthetic preserving the remaining teeth. The use of cemented prostheses on titanium interfaces requires the use of resin cements for the construction of the prosthetic crown. The treatment of the effect is a bonding of the cement to the interface and to the different silane molecules are produced to make the bond stronger and longer lasting. The objective of this study was to evaluate the influence of bissilane on the adhesive strength between titanium and resin cement. For this, 30 commercially pure grade 4 (12.7 x 2 mm) titanium discs were randomly distributed for the treatment with silane: A – Commercial silane (control group); B - Experimental silane 2% methacryloxypropylsilane (MPS); and C- Experimental silane containing 2% MPS and 0.2% bis-1,2-(triethoxysilyl)ethane (BTSE). The commercial silane was applied following the same manufacturer and an experimental silanization followed the same protocol. Then, composite resin cylinders (5 x 5 mm) were heated with resin (U200, 3M) and polymerized by blue light for 1 min. The samples were stored for 24 hours and 90 days in distilled water at 37 ° C to be subjected to the mechanical shear test in a universal machine with the name of a titanium-resin load with a load cell of 2kN and a loading speed of 0 , 5 mm / min. The force at time of recording was recorded and the mean and standard deviation of each group were calculated. The groups were compared with the analysis of variance at 2% considering the level of significance of 5%. Greater resistance was observed when the experimental silanes were applied. The presence of BTSE did not become initial and was effective in maintenance after aging in water. In order to be useful, the BTSE may be an interesting tool for maintaining titanium adhesion.

Keywords: titanium, adhesion, silane.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	12
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	14
3. OBJETIVOS.....	17
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	18
5. RESULTADOS .....	20
6. DISCUSSÃO.....	21
7. CONCLUSÃO.....	23

## 1. INTRODUÇÃO

A utilização de implantes dentários para suportar próteses dentárias se tornou a principal opção para a reabilitação oral devido à possibilidade de repor dentes perdidos sem danificar os elementos adjacentes e de manter a estrutura óssea remanescente do rebordo alveolar (Branemark *et al.*, 1977). O titânio é o material de escolha para a fabricação dos implantes devido às suas propriedades mecânicas favoráveis e boa resistência à corrosão, mas principalmente por apresentar um processo de osseointegração que permite que os implantes suportem as cargas mastigatórias sem que se inicie um processo de rejeição pelo organismo (Albrektsson e Sennerby, 1990).

A técnica mais atual para construção de coroas sobre implantes envolve a fresagem de coroas cerâmicas com auxílio de computador e a sua cimentação sobre interfaces de titânio (Papadiochou e Pissiotis, 2017). O principal agente de união utilizado na odontologia é o 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano hidrolisado, o qual pode estar suspenso em etanol, tolueno ou metanol. Entretanto, a principal deficiência desta abordagem protética é a deficiência na adesão do silano ao titânio.

O titânio é um metal inerte e possui baixa concentração de grupamentos hidroxila na superfície sobre os quais as moléculas de silano interagem. Deste modo, outras moléculas do grupo silano com geometria dipodal (também classificados como bissilanos), que são utilizados como agentes reticuladores, poderiam melhorar a adesão ao titânio pelo aumento das reações cruzadas entre as moléculas de silano e a superfície (Zhu e van Ooij, 2004). Um bissilano muito utilizado na indústria química é o bis-1,2-(trietoxisilil)etano (BTSE). O qual é muito utilizado para evita a corrosão dos metais (Franquet *et al.* 2003). No entanto, a resposta deste tipo de molécula na

adesão da resina ao titânio ainda não é discutida pela literatura. Assim, o objetivo deste estudo avaliar a influência do bissilano na resistência adesiva entre o titânio e o cimento resinoso.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1. Titânio

Após a observação da osseointegração por volta de 1952, iniciaram-se várias pesquisas a fim de se chegar a uma reabilitação de dentes múltiplos e unitários. Essa observação se deu de modo acidental, quando numa pesquisa em tíbias de coelhos com lentes objetivas (que eram de titânio), ao serem retiradas após três meses, simplesmente estavam osseointegradas. Isso mudou a odontologia e a forma de confeccionar as próteses (Branemark et al., 1969).

Os primeiros esforços foram na direção de se reabilitar edêntulos totais da arcada inferior, visto que próteses totais convencionais nessa região são as de maior dificuldade de adaptação e adesão pelo paciente. A prótese total fixa sob implante surgiu como uma solução perfeita para esses pacientes, e assim foi-se em busca de técnicas e materiais para a execução dessas próteses da melhor forma estética e funcional (Misch, 2008).

A implantologia é uma ciência em forte crescimento na odontologia, por oferecer previsibilidade e efeitos satisfatórios para os pacientes com edentulismo parcial e total, com soluções permanentes, estética e funcional para muitas circunstâncias clínicas que antes não haviam soluções. Com esse avanço ao longo dos anos, mesmo sendo uma ciência recente, diversos materiais e técnicas já foram descritos e usados.

Por ser uma prótese de baixo custo em sua confecção, a prótese protocolo metaloplástica se tornou a mais popular, para os pacientes que necessitam realizar

esse tipo de reabilitação. Aparecendo assim alguns problemas ao longo dos anos de uso, como desgaste, fraturas na resina e nas estruturas metálicas (Telles, 2009).

Em prótese odontológica, as falhas e complicações podem ser classificadas, de acordo com sua natureza, em falhas biológicas (relacionadas ao paciente e aos seus tecidos de suporte) e em falhas protéticas ou mecânicas (relacionadas ao material da prótese em si) (Sailer et al. 2007).

## 2.2. Silano

Os silanos são compostos organofuncionais conhecidos como promotores de adesão, ou agentes de acoplamento, entre fases orgânicas e fases inorgânicas, tais como polímeros e metais. Seus grupos funcionais podem ser selecionados a partir de sua reatividade e/ou compatibilidade com o polímero enquanto que o grupo hidrolisável é mero intermediário na formação do grupo silanol que se liga na superfície metálica (Ozcan *et al.*, 2004).

Na odontologia, o 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano é muito utilizado porque a molécula possui 3 grupamentos reativos que se ligam com os grupamentos hidroxila presentes na superfície do metal, enquanto na outra extremidade da molécula existe um grupamento metacril que se liga aos monômeros resinosos do cimento (Anusavice, 2013). Durante o processo de silanização, os grupos silanóis adsorvidos na superfície do metal reagem não só com os grupos hidroxilas do metal (Me-OH) formando uma ligação covalente promovendo adesão ao substrato. Porém a ligação silanol-titânio é passível de sofrer hidrólise quando a amostra esta imersa em água (Zhu et al., 2011; Sakeye e Smatt, 2012) podendo ser removida da superfície do titânio

em até 11 dias dependendo do pH da solução (Pegg et al., 2009) e perdendo sua efetividade no longo prazo (Xiao et al., 1997).

Com o objetivo de melhorar a interação silanol-titânio, a engenharia química tem descrito o uso de outras moléculas como os bis-silanos, que apresentam uma geometria molecular dipodal aumentando o número de ligações silanol-titânio entre a camada de silano e a superfície (Zhu e Ooij, 2004). Neste grupo destaca-se o bis-1,2-(trietoxisilil)etano (BTSE), cuja molécula apresenta o dobro de grupamentos silanol para ligação com a superfície.

Apesar desta conjugação demonstrar-se mais eficiente para evitar a corrosão de metais que o uso de silanos isoladamente (Susac et al., 2004; Pan et al., 2006), ainda não se sabe o seu papel na adesão da resina ao titânio.

### 3. OBJETIVOS

O objetivo deste estudo foi avaliar a influência do bissilano na resistência adesiva entre o titânio e o cimento resinoso.

#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

A superfície de 30 discos de titânio comercialmente puro grau 4 (12,7 x 2 mm) foram aplainadas em politriz horizontal (Aropol 2V200; Arotec, Rio de Janeiro, RJ) com lixas de carbeto de silício nas granulações de 600, 1000 e 1200 (Struers A/S, Dinamarca) sob refrigeração constante e polimento através de disco de feltro com pasta diamantada nas granulações 3 e 1  $\mu\text{m}$  (Struers A/S). Em seguida, os discos foram limpos em banhos de ultrassom (USC-1450; Thornton, Vinhedo, SP) com acetona e água purificada, secos em estufa a 40°C e armazenados em dessecador até o uso (He et al., 2009).

A superfície de cada disco foi ativada com ácido sulfúrico a 10% (FGM, Sc, Brasil) por 5 min em temperatura ambiente. Em seguida, os discos foram distribuídos aleatoriamente para receber o tratamento com silano: A - Silano comercial (Ceramic primer, 3M) – grupo controle; B - Silano experimental 2% metacriloxypropilsilano (MPS; Sigma-Aldrich, MO, EUA); e C- Silano experimental contendo 2% MPS e 0,2% de bis-1,2-(trietoxisilil)etano (BTSE; Sigma-Aldrich) bissilano. O silano comercial foi aplicado seguindo as recomendações do próprio fabricante e a silanização experimental seguiu o mesmo protocolo.

Em seguida, cilindros de resina composta (5 x 5 mm) foram cimentados com cimento resinoso (Rely-X U200; 3M-ESPE Dental, St. Paul, MN, EUA) e polimerizados por luz azul durante 1 min. As amostras foram armazenadas durante 24 horas e 90 dias em água destilada em 37°C, em recipientes plásticos fechados e etiquetados de acordo com o grupo.

Após este período, cada corpo de prova foi submetido ao ensaio mecânico de cisalhamento em uma máquina universal para ensaios mecânicos (EMIC, Paraná).

Para isto, o cinzel foi posicionado na interface titânio-resina com célula de carga de 2kN e velocidade de carga de 0,5mm/min. A força no momento da ruptura foi registrada em Newtons e convertidas para Megapascal considerando a área da interface adesiva. A média e desvio-padrão de cada grupo foi calculada e os resultados comparados no programa estatístico (SPSS, EUA) utilizando a análise de variância a 2 critérios considerando o nível de significância de 5%.

## 5. RESULTADOS

Observou-se a maior resistência adesiva ( $p < 0,05$ ) quando foi aplicado os silanos experimentais (Tabela 1). A presença de BTSE não reduziu a adesão inicial porém foi eficaz em manter a adesão após o envelhecimento em água (Figura 1).

Tabela 1. Valores de resistência adesiva (MPa) para cada um dos grupos após 1 e 90 dias de envelhecimento em água destilada a 37°C.

Grupos	1 dia		90 dias	
Controle	5.2 ± 3.3	Aa	2.9 ± 0.96	Aa
MPS	10.9 ± 2.0	Ba	5.9 ± 2.19	Bb
MPS+BTSE	9.5 ± 1.3	Ba	7.4 ± 1.01	Ba

Letras maiúsculas diferentes indicam diferença estatística significante entre os silanos e letras minúsculas diferentes indicam diferença estatística significante entre os tempos de avaliação (ANOVA,  $P < 0,05$ ).

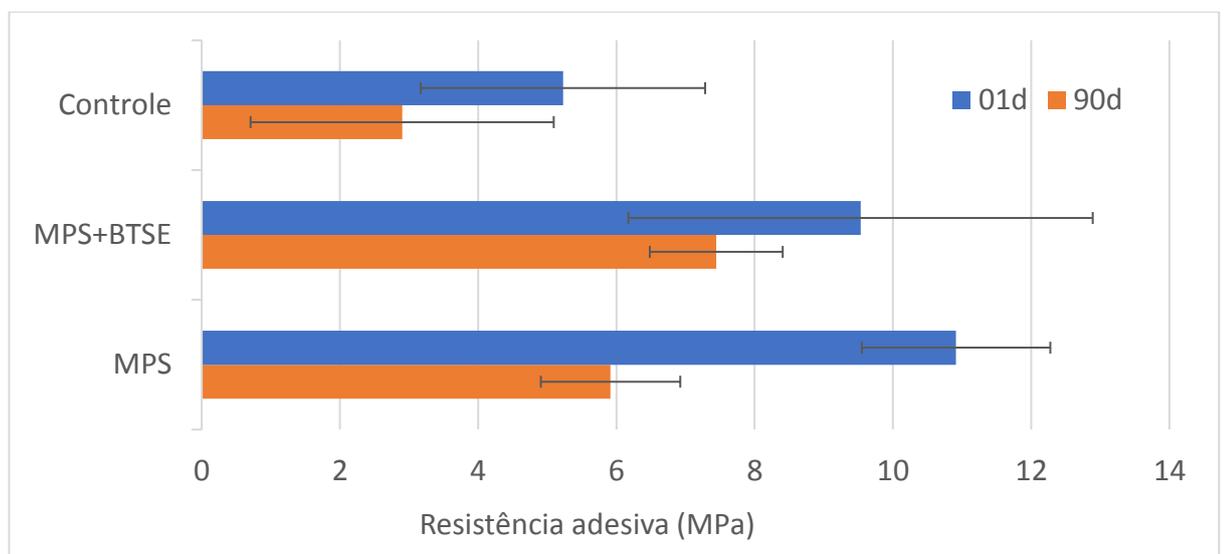


Figura 1. Resistência ao cisalhamento dos corpos de prova submetidos aos diferentes tratamentos com silano após 01 e 90 dias de imersão em água destilada a 37 °C.

## 6. DISCUSSÃO

Espera-se que o uso do BTSE promova uma interface mais resistente à degradação hidrolítica sem que haja prejuízo de sua adesão inicial. Os resultados do presente estudo demonstraram que este objetivo foi alcançado. A menor redução da resistência adesiva foi encontrada no grupo tratado com o MPS conjugado com o BTSE.

Os bissilanos são conhecidos como agentes reticuladores, mas o BTSE não promove uma boa adesão quando aplicado isolado já que são “não-funcionais” devido à ausência do grupo funcional em sua molécula (Schafinghen *et. al.*, 2004). Deste modo, o BTSE deve ser aplicado conjugado com um silano funcional cujo grupos funcionais orgânicos devem ser escolhidos pela reatividade ou compatibilidade com a camada molecular subsequente (Aquino e Aoki, 2006). No presente estudo, o BTSE foi aplicado conjugado com o MPS, que apresenta um grupamento metacril- que interage com a matriz de bisGMA do cimento resinoso.

O cimento resinoso autocondicionante Rely-X U200 foi utilizado por ser indicado para cimentação de próteses dentárias e possuir monômeros 2-Ácido propenóico, 2-metil-,1,1'- [1-(hidroximetil)-1,2-etanodiil] éster, que possibilitam união química entre esses monômeros éster fosfatados e os grupos de hidroxilas presentes na superfície do titânio. Além disso, este cimento é apresentado em forma pasta-pasta que possibilita a proporção exata de quantidades das pastas base e ativadora.

Quando se estuda uma camada depositada sobre a superfície de um metal, é interessante acompanhar seu comportamento ao longo do tempo em meio aquosos, já que a principal fonte de degradação da ligação silanol é a hidrólise da ponte de hidrogênio formada na superfície (Matinlinna *et al.*, 2010, Chen e Ko, 2013). No

presente estudo, foi avaliado o comportamento após 90 dias de envelhecimento em água. Neste período foi possível verificar a eficiência do BTSE em proteger a união silanol e preservar a resistência adesiva ao titânio. Entretanto, períodos de avaliação mais longos são interessantes em estudos futuros.

## 7. CONCLUSÃO

Foi possível concluir que o BTSE pode ser uma ferramenta interessante para a manutenção da adesão da resina ao titânio.

## REFERÊNCIAS

- Albrektsson T. e Sennerby L. Direct bone anchorage of oral implants: clinical and experimental considerations of the concept of osseointegration. *Int J Prosthodont* 1990; 3(1): 30-41.
- Branemark P.I., Hansson B.O., Adell R., Breine U., Lindstrom J., Hallen O. e Ohman A. Osseointegrated implants in the treatment of the edentulous jaw. Experience from a 10-year period. *Scand J Plast Reconstr Surg Suppl* 1977; 16: 1-132.
- Chen W.C. e Ko C.L. Roughened titanium surfaces with silane and further RGD peptide modification in vitro. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl* 2013; 33(5): 2713-2722.
- Matinlinna J.P., Lassila L.V. e Dahl J.E. Promotion of Adhesion Between Resin and Silica-coated Titanium by Silane Monomers and Formic Acid Catalyst. *Silicon* 2010; 2(2): 87-93.
- Ozcan M., Matinlinna J.P., Vallittu P.K. e Huysmans M.C. Effect of drying time of 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane on the shear bond strength of a composite resin to silica-coated base/noble alloys. *Dent Mater* 2004; 20(6): 586-590.
- Papadiochou S. e Pissiotis A.L. Marginal adaptation and CAD-CAM technology: A systematic review of restorative material and fabrication techniques. *J Prosthet Dent* 2017.
- Leknes, K. N., J. Yang, M. Qahash, G. Polimeni, C. Susin e U. M. Wikesjo. Alveolar ridge augmentation using implants coated with recombinant human bone morphogenetic protein-2: radiographic observations. *Clin Oral Implants Res* 2008;19(10):1027-1033.
- McCaldin, D. The chemistry of ninhydrin. *Chemical Reviews* 1960;60(1):39-51.
- Minagi, S., Y. Miyake, K. Inagaki, H. Tsuru e H. Suginaka. Hydrophobic interaction in *Candida albicans* and *Candida tropicalis* adherence to various denture base resin materials. *Infect Immun* 1985;47(1):11-14.
- Nanci, A., J. D. Wuest, L. Peru, P. Brunet, V. Sharma, S. Zalzal e M. D. McKee. Chemical modification of titanium surfaces for covalent attachment of biological molecules. *J Biomed Mater Res* 1998;40(2):324-335.
- Nguyen, M. N., T. Lebarbe, O. F. Zouani, L. Pichavant, M. C. Durrieu e V. Heroguez. Impact of RGD nanopatterns grafted onto titanium on osteoblastic cell adhesion. *Biomacromolecules* 2012;13(3):896-904.
- Pan, G., D. W. Schaefer, W. J. van Ooij, M. S. Kent, J. Majewski e H. Yim. Morphology and water resistance of mixed silane films of bis [3-(triethoxysilyl) propyl]

tetrasulfide and bis-[trimethoxysilylpropyl] amine. *Thin Solid Films* 2006;515(4):2771-2780.

Pegg, E. C., G. S. Walker, C. A. Scotchford, D. Farrar e D. Grant. Mono-functional aminosilanes as primers for peptide functionalization. *J Biomed Mater Res A* 2009;90(4):947-958.

Sakeye, M. e J. H. Smatt. Comparison of different amino-functionalization procedures on a selection of metal oxide microparticles: degree of modification and hydrolytic stability. *Langmuir* 2012;28(49):16941-16950.

Shi, Z., K. G. Neoh, E. T. Kang, C. Poh e W. Wang. Titanium with surface-grafted dextran and immobilized bone morphogenetic protein-2 for inhibition of bacterial adhesion and enhancement of osteoblast functions. *Tissue Eng Part A* 2009;15(2):417-426.

Susac, D., C. Leung, X. Sun, K. Wong e K. Mitchell. Comparison of a chromic acid and a BTSE final rinse applied to phosphated 2024-T3 aluminum alloy. *Surface and Coatings Technology* 2004;187(2):216-224.

Ueno, T., M. Takeuchi, N. Hori, F. Iwasa, H. Minamikawa, Y. Igarashi, M. Anpo e T. Ogawa. Gamma ray treatment enhances bioactivity and osseointegration capability of titanium. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 2012;100(8):2279-2287.

van Steenberghe, D., R. Jacobs, M. Desnyder, G. Maffei e M. Quirynen. The relative impact of local and endogenous patient-related factors on implant failure up to the abutment stage. *Clin Oral Implants Res* 2002;13(6):617-622.

Wennerberg, A. e T. Albrektsson. On implant surfaces: a review of current knowledge and opinions. *Int J Oral Maxillofac Implants* 2010;25(1):63-74.

Xiao, S. J., M. Textor, N. D. Spencer, M. Wieland, B. Keller e H. Sigrüst. Immobilization of the cell-adhesive peptide Arg-Gly-Asp-Cys (RGDC) on titanium

surfaces by covalent chemical attachment. *J Mater Sci Mater Med* 1997;8(12):867-872.

Yonekura, Y., H. Miyamoto, T. Shimazaki, Y. Ando, I. Noda, M. Mawatari e T. Hotokebuchi. Osteoconductivity of thermal-sprayed silver-containing hydroxyapatite coating in the rat tibia. *J Bone Joint Surg Br* 2011;93(5):644-649.

Zhu, D. e W. J. v. Ooij. Enhanced corrosion resistance of AA 2024-T3 and hot-dip galvanized steel using a mixture of bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide and bis-[trimethoxysilylpropyl] amine. *Electrochimica Acta* 2004;49(7):1113-1125.

Zhu, M., M. Z. Lerum e W. Chen. How To Prepare Reproducible, Homogeneous, and Hydrolytically Stable Aminosilane-Derived Layers on Silica. *Langmuir* 2011;28(1):416-423.

Zinger, O., G. Zhao, Z. Schwartz, J. Simpson, M. Wieland, D. Landolt e B. Boyan. Differential regulation of osteoblasts by substrate microstructural features. *Biomaterials* 2005;26(14):1837-1847.