



INFLUÊNCIA DE DIFERENTES TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE NA RESISTÊNCIA DE UNIÃO A COMPOSTOS RESINOSOS EM POLIETERETERCETONA

Palavras-Chave: Condicionamento ácido, Resistência ao cisalhamento, Resina composta.

Autores/as:

Vitor Rodrigues da Silva (FOP/ UNICAMP)

Isabela Guerra Gontijo (FOP/ UNICAMP)

Marcela Alvarez Ferretti (FOP/ UNICAMP)

Prof.ª Dr.ª Flávio Henrique Baggio Aguiar (Orientador – FOP/ UNICAMP)

INTRODUÇÃO:

Polieteretercetona (PEEK) é um polímero com boas propriedades mecânicas, químicas, térmicas, baixo potencial alergênico [1, 2] e, que devido ao seu módulo de elasticidade semelhante ao da dentina, tem sido pesquisado como um material alternativo para a produção de retentores intrarradiculares, proporcionando uma distribuição mais homogênea das tensões geradas pelas forças mastigatórias [3,4,5]. Este material apresenta estabilidade dimensional, facilidade de desgaste com brocas odontológicas, radiolucidez que contribui para o diagnóstico [6,7] e, boa estética, por serem livres de metais [8]. Entretanto, o PEEK apresenta limitações como a alta hidrofobia e a bioinerência cuja baixa energia superficial e a resistência a tratamentos de superfície, prejudicam a sua adesão aos compósitos resinosos utilizados na reabilitação dental [9,10,11, 11]. Diferentes técnicas de tratamento de superfície do PEEK vêm sendo exploradas como, por exemplo, os tratamentos físicos com abrasivos a base de óxido de alumínio e, tratamentos químicos com diferentes substâncias como, por exemplo, o ácido sulfúrico, ácido nítrico, peróxido de hidrogênio e hidróxido de potássio, cujo objetivo é aumentar a rugosidade superficial promovendo assim uma maior energia e contato superficial, que otimizam a adesão aos substratos envolvidos [8]. Neste contexto, esta pesquisa visa avaliar a influência de diferentes tratamentos de superfície do PEEK na resistência de união a um compósito resinoso de baixa viscosidade.

METODOLOGIA:

Preparo das amostras e análise da rugosidade superficial inicial

Sessenta discos de PEEK (20,5 mm) foram fixados a placas de acrílico com cola termoplástica (Figura 1A) e acoplados à cortadeira metalográfica (Isomet 1000, Buehler Ltda; Lake Buff, IL, EUA) onde um disco diamantado (EXTEC DIA WAFER BLADE 4"x 0,12 x 1/2) realizou o corte (550 rpm) na metade de cada disco, totalizando 132 amostras (Figura 1A, B e C). As superfícies dos discos foram padronizadas por meio de polimento com lixas de carbetto de silício (#600, #1200 e #2000) acopladas à máquina polidora (Arotec Ind. e Comércio; Cotia, SP, Brasil) por 1 min, sob irrigação (Figura 1D). A cada lixa utilizada as amostras foram submetidas a banho de ultrassom em água destilada por 15 min e, após a última lixa, os discos foram limpos com solução de isopropanol por 15 s, seguido de banho de ultrassom em água destilada por 15 s. A rugosidade superficial inicial foi medida em rugosímetro (SV-3100S4 Mitutoyo, Tokio, Japão; precisão de 0,01 μm , com valor de corte de 0,25 mm e comprimento de leitura de 1,25 mm) equipado com ponta diamantada (râdio de 0,5 μm), (Figura 1F) e três pontos equidistantes passando pelo centro das amostras para as margens foram medidos, considerando o valor de rugosidade (R_a) como a média das três medidas.

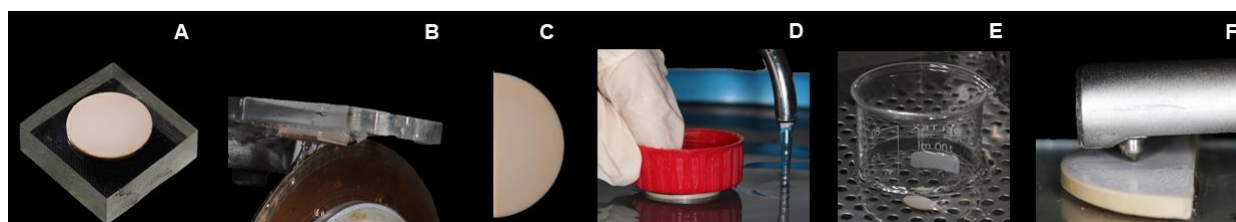


Figura 1: Preparo das amostras e análise da rugosidade superficial inicial - **A** Fixação do disco PEEK em placa acrílica; **B** Corte do disco PEEK em cortadeira metalográfica com auxílio de um disco diamantado sob constante irrigação; **C**

Aspecto do disco PEEK após o corte; **D** Polimento da superfície do disco PEEK com lixas de carbo de silício acopladas em politriz giratória; **E** Limpeza do disco PEEK em banho de ultrassom com água destilada; **D** Teste de rugosidade inicial do disco PEEK.

Tratamento de superfície

Após aleatorização por randomização estratificada, as amostras foram distribuídas em grupos experimentais (n=22) e submetidas a diferentes tratamentos de superfície (Tabela 1 e Figura 2).

Tabela 1. Descrição dos tratamentos de superfície dos discos PEEK de acordo com os grupos experimentais.

GRUPO EXPERIMENTAL	SIGLA	TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE
Controle	C	Sem tratamento de superfície.
Jateamento de Óxido de Alumínio	JOA	Jateamento (50 µm) por 30 s a uma pressão de 2 bar, seguido de secagem com jato de ar por 60 s e imersão em isopropanol por 10 minutos em banho de ultrassom.
Ácido Sulfúrico	AS	Ácido sulfúrico a 97% (Neon; Suzano, SP, Brasil) por 60 s, seguido de lavagem com água destilada por 30 s e secagem com jato de ar por 10 s.
Ácido Sulfúrico + Ácido Nítrico	ASAN	Ácido sulfúrico a 97% + ácido nítrico a 65% por 60 s na concentração de 10:3, seguido de lavagem com água destilada por 30 s e secagem com jato de ar por 10 s.
“Solução Piranha”	SP	Ácido sulfúrico a 97% + peróxido de hidrogênio a 35% (Neon; Suzano, SP, Brasil) na proporção de 10:3, aplicada por 30 s, seguido de lavagem com água destilada por 30 s e secagem com jato de ar por 10 s.
Potassa + Peróxido de Hidrogênio	PPH	Hidróxido de potássio (escamas) + peróxido de hidrogênio na concentração de 2,4 g de KOH para 20 ml de H ₂ O ₂ por 60 s, seguido de lavagem com água destilada por 30 s e secagem com jato de ar por 10 s.

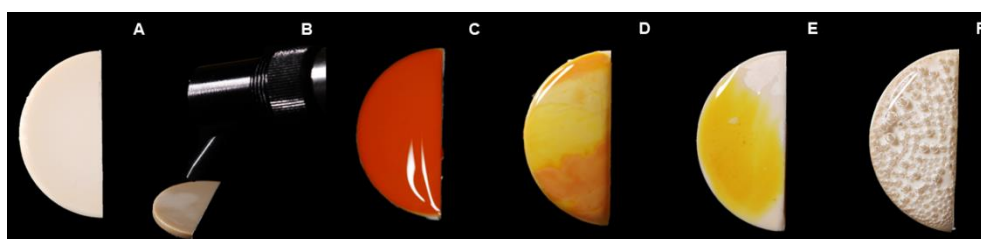


Figura 1: Tratamento de superfície - **A** C; **B** JOA; **C** AS; **D** ASAN; **E** SP; **F** PPH.

Análise da rugosidade superficial final

A rugosidade superficial final das amostras foi medida conforme descrito anteriormente na rugosidade superficial inicial.

Análise do ângulo de contato por goniometria

O ângulo de contato das amostras de cada grupo experimental (n=11) foi determinado pelo método sessil com água destilada em um goniômetro (Digidrop; Tallaght, França) acoplado a uma câmera (Pixelink; Ottawa, Canadá), sendo calculado por um software AxioVision (Zeiss; Alemanha).

Ensaio de resistência de união

Para a análise da resistência de união ao cisalhamento entre as amostras de cada grupo experimental (n=11) e uma resina composta de baixa viscosidade (Z350XT Flowable, A2; 3M-ESPE, Saint Paul, MN, EUA), foi utilizada uma matriz de fita isolante contendo 4 perfurações correspondentes ao diâmetro de tubos de macarrão (diâmetro interno de 1,15 mm, Furadinho 6, Pastifício Santa Amália, Machado, Minas Gerais, Brasil). As superfícies localizadas dentro das perfurações, receberam uma camada de adesivo (Visioliink, Bredent GmbH & Co.KG; Senden, Alemanha), (Figura 3A) seguido do posicionamento dos tubos de macarrão (1 mm de altura), (Figura 3B) e fotoativação do conjunto por 90 s (Valo-Ultradent, South Jourdan, Utah, USA), (Figura 3C). Na sequência, a resina composta foi inserida no interior dos tubos dos macarrões (Figura 3D), fotoativado por 20 s (Figura 3E). Após 24 horas de armazenagem em água destilada a 37°C em estufa (002 CB, Fanem, São Paulo, Brasil), os tubos de macarrão foram removidos e o teste de resistência de união foi realizado em máquina de ensaios universal (Instron; Grove City, PA, EUA) a uma velocidade de 1 mm/min (Figura 3F). As forças de ligação ao microscópio foram dadas em Mega

Pascal (MPa) através de uma fórmula ($R = F / \text{Área}$; onde R é a força de ligação em MPa, F é a força em Newtons (N) e A é a área de aderência em mm²).

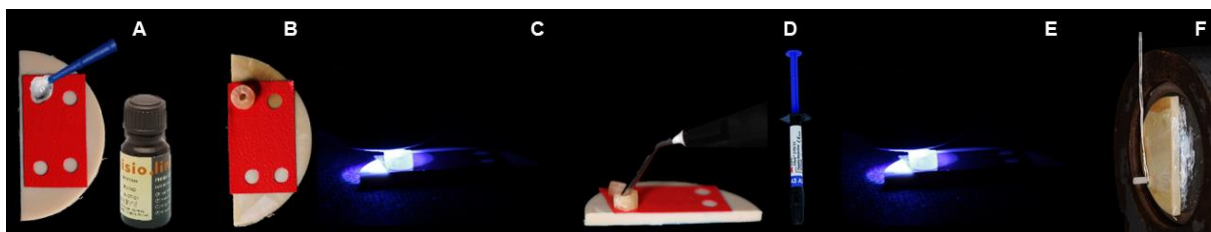


Figura 3: Preparo das amostras para o teste de resistência de união – **A** Aplicação do adesivo na área demarcada; **B** Colocação do tubo de macarrão; **C** Fotoativação do adesivo; **D** Preenchimento do tubo de macarrão com resina composta de baixa viscosidade; **E** Fotoativação da resina composta; **F** Teste de resistência de união.

Análise da topografia de superfície por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras (n=2) foram fixadas em placas de acrílico com auxílio de fita dupla-face de carbono e, posteriormente, os conjuntos foram cobertos com ouro metalizado no aparelho Dental Vacuum II regulado para 49 mA e 150 s. Em seguida, as amostras foram analisadas em Microscópio Eletrônico de Varredura (JSM 5600LV - Jeol Inc., Peabody, MA, EUA) operando a 15 kV, para obtenção de imagens representativas da rugosidade superficial de cada grupo experimental.

RESULTADOS PARCIAIS E DISCUSSÃO PARCIAL:

A análise da rugosidade superficial final (Tabela 2) indica maiores médias para todos os grupos experimentais após a realização dos tratamentos superficiais, com exceção do grupo SP. O grupo ASAN apresentou maior média de rugosidade superficial final em comparação aos outros grupos experimentais (Tabela 2).

Tabela 2. Média e desvio padrão dos grupos experimentais após análise da rugosidade superficial.

GRUPO EXPERIMENTAL	RUGOSIDADE SUPERFICIAL INICIAL	RUGOSIDADE SUPERFICIAL FINAL
C	0,10233 (0,00890)	0,10073 (0,00852)
JOA	0,10078 (0,01252)	0,28175 (0,12151)
AS	0,10239 (0,01018)	0,24593 (0,11439)
ASAN	0,10176 (0,00923)	0,36085 (0,14773)
SP	0,10225 (0,00820)	0,07905 (0,07825)
PPH	0,10164 (0,00696)	0,1222 (0,05432)

As médias dos grupos experimentais observadas após a análise do ângulo de contato por goniometria mostram que o grupo JOA apresentou a menor média de ângulo de contato em comparação aos outros grupos experimentais (Tabela 3).

Tabela 3. Média e desvio padrão dos grupos experimentais após análise do ângulo de contato por goniometria.

GRUPO EXPERIMENTAL	MÉDIA
C	34,33(1,2588)
JOA	33,12 (3,5527)
AS	84,99 (12,6075)
ASAN	69,35 (19,9011)
SP	34,42 (1,0422)
PPH	84,95 (5,1949)

Em relação ao ensaio de resistência de união, a tabela 4 indica que todos os grupos experimentais com tratamento de superfície apresentaram maior média de resistência à fratura em comparação ao grupo controle. O grupo AS apresentou a maior média de resistência à fratura (Tabela 4) e a maior predominância de falha na resina (Figuras 5 e 6) em comparação aos outros grupos experimentais.

Tabela 4. Média e desvio padrão dos grupos experimentais após ensaio de resistência de união (N).

GRUPO EXPERIMENTAL	MÉDIA
C	4,8549 (3,8163)
JOA	9,6361 (5,0443)
AS	17,1843 (7,1562)
ASAN	6,2276 (3,6389)
SP	7,7727 (6,1434)
PPH	8,9144 (6,0767)



Figura 4: Imagem representativa do padrão de falha observado nos grupos experimentais após o ensaio de resistência de união - **A** Adesivo-PEEK; **B** Adesivo-Resina; **C** Resina.

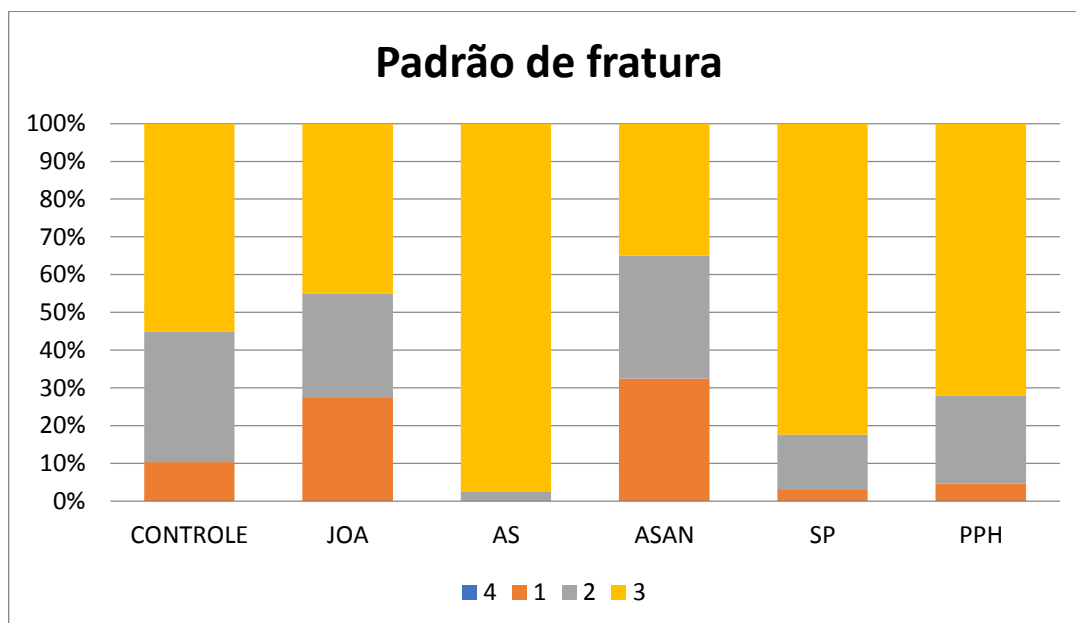


Figura 5: Distribuição do padrão de falha - 1 Adesivo-PEEK; 2 Adesivo-Resina; 3 Resina; 4 PEEK.

A figura 6 apresenta imagens representativas dos grupos experimentais obtidas por Microscopia eletrônica de varredura.

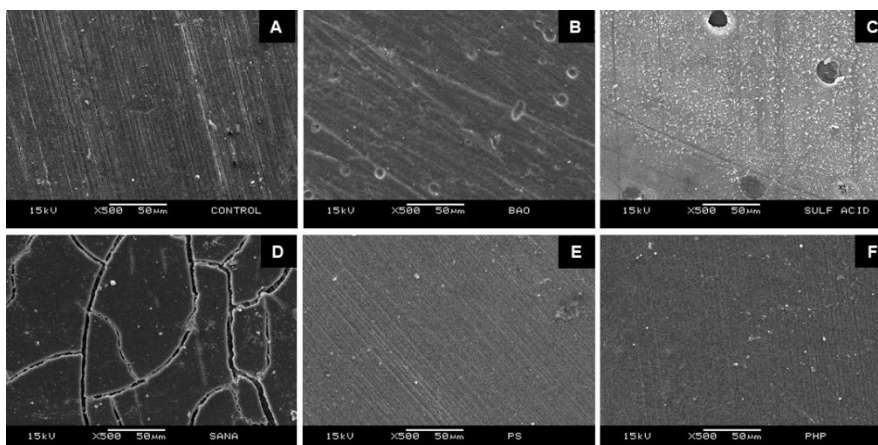


Figura 6: Microscopia eletrônica de varredura dos grupos experimentais – **A** Controle; **B** Jateamento de Óxido de Alumínio; **C** Ácido Sulfúrico; **D** Ácido Sulfúrico + Ácido Nítrico; **E** SP, Solução Piranha; **F** Potassa + Peróxido de Hidrogênio.

De acordo com os resultados parciais deste estudo, todos os tratamentos de superfície sugerem aumento positivo na resistência de união em comparação ao grupo controle. As amostras tratadas apenas com ácido sulfúrico se destacam também quando considerado seu comportamento à fratura, demonstrando uma maior taxa de fratura na interface adesivo-resina em comparação aos demais grupos. Levando em consideração o teste de ângulo de contato, os grupos AS e PPH demonstraram os maiores valores de média testados. Uma possível explicação para isso seria a capacidade hidrofóbica dos condicionantes da superfície. No geral, as rugosidades finais das amostras tratadas com exceção do grupo SP se elevaram, entretanto não é possível estabelecer uma relação proporcional entre aumento da rugosidade superficial e aumento da força adesiva até o momento, uma vez que o grupo ASAN apresentou a maior rugosidade final e a menor resistência de união dentre os grupos tratados.

CONCLUSÕES PARCIAIS:

Diante das limitações desse estudo, podemos sugerir que até o momento o condicionamento da superfície do PEEK com ácido sulfúrico (97%) visando uma maior força de adesão a compósitos resinosos mantém-se como o padrão ouro e que de acordo com as médias e desvio padrão das tabelas apresentadas, o grupo de jateamento de óxido de alumínio apresenta maior regularidade dentre todos os grupos testados, o que pode ser justificado pela remoção mecânica dos restos orgânicos de superfície e aumento da retenção mecânica, permitindo melhor infiltração do adesivo. Podemos acrescentar também que soluções básicas como a potassa + peróxido de hidrogênio também podem apresentar resultados promissores para o aumento da força de adesão das resinas odontológicas a esse polímero, necessitando de mais estudos com outras bases e diferentes concentrações.

BIBLIOGRAFIA:

1. Heimer S, Schmidlin PR, Stawarczyk B. Effect of different cleaning methods of polyetheretherketone on surface roughness and surface free energy properties. *J Appl Biomater Funct Mater* 2016; 14(3): 248-55.
2. Heimer S, Schmidlin PR, Stawarczyk B. Discoloration of PMMA, composite and PEEK. *Clinical Oral Investigations* 2017; 21(4): 1191-200.
3. Deng S, Djukic L, Paton R, Ye L. Thermoplastic–epoxy interactions and their potential applications in joining composite structures—a review. *Compos Part A: Appl Sci Manuf* 2015; 68:121–32.
4. Ouyang L, Zhao Y, Jin G, Lu T, Li J, Qiao Y et al. Influence of sulfur content on bone formation and antibacterial ability of sulfonated PEEK. *Biomaterials* 2016; 83: 115-26.
5. Lee KS, Shin JH, Kim JE, Kim JH, Lee WC, Shin SW et al. Biomechanical Evaluation of a Tooth Restored with High Performance Polymer PEKK Post-Core System: A 3D Finite Element Analysis. *BioMed Research International* 2017; 10.1155/1373127.
6. Schwitalla A, Muller WD. “PEEK dental implants: a review of the literature,” *Journal of Oral Implantology* 2013; 39(6): 743–9.
7. Silthampitang P, Chaijareenont P, Tattakorn K, Banjongprasert C, Takahashi H, Arksornnukit PM. Effect of surface pretreatments on resin composite bonding to PEEK. *Dent Mater J* 2016; 35: 668–74.
8. Hallmann L, Mehl A, Sereno N, Hammerle CHF. The improvement of adhesive properties of PEEK through different pretreatments. *Appl Sur Sci* 2012; 258: 7213–8.
9. Evans NT, Torstrick FB, Lee CSD, Dupont KM, Safranski DL, Chang WA et al., “High-strength, surface-porous polyether-ether-ketone for load-bearing orthopedic implants”. *Acta Biomaterialia* 2015; 13: 159-67.
10. Stawarczyk B, Thrun H, Eichberger M, Ross M, Edelhoff D, Schweiger J, Schmidlin P. Effect of different surface pre-treatments and adhesives on the load-bearing capacity of veneered 3-unit PEEK FDPs. *J Prosthet Dent* 2015; 114: 666–73.
11. Schmidlin PR, Stawarczyk B, Wieland M, et al. Effect of different surface pre-treatments and luting materials on shear bond strength to PEEK. *Dent Mater* 2010; 26: 553–9.
12. Schwarcz H. ESR studies of tooth enamel. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements* 1982; 10: 865-7.