

UNESP- UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE ARARAQUARA

LARISSA SANTANA RODRIGUEZ

Incorporação do metacrilato 2-tert-butilaminoetil a uma resina
acrílica para base protética: caracterização química e efeito sobre
a resistência flexural

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Reabilitação Oral – Área de
Prótese, da Faculdade de Odontologia de
Araraquara, da Universidade Estadual Paulista
para obtenção do título de Mestre em
Reabilitação Oral.

Orientador: Prof. Dr. Marco Antonio Compagnoni

Araraquara

2011

Rodriguez, Larissa Santana

Incorporação do metacrilato 2-tert-butilaminoetil a uma resina acrílica para base protética: caracterização química e efeito sobre resistência flexural / Larissa Santana Rodriguez .- Araraquara: [s.n.], 2011.

128 f. ; 30 cm.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista,
Faculdade de Odontologia

Orientador: Prof. Dr. Marco Antonio Compagnoni

1. Resinas acrílicas 2. Prótese total 3. Propriedades de superfície
4. Propriedades químicas I. Título

Ficha catalográfica elaborada pela Bibliotecária Marley C. Chiusoli Montagnoli, CRB-8/5646

Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da Faculdade de Odontologia de Araraquara / UNESP

**INCORPORAÇÃO DO METACRILATO 2-TERT-BUTILAMINOETIL A
UMA RESINA ACRÍLICA PARA BASE PROTÉTICA:
CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E EFEITO SOBRE RESISTÊNCIA
FLEXURAL**

COMISSAO JULGADORA

DISSERTAÇÃO PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE

Presidente e Orientador: Prof. Dr. Marco Antonio Compagnoni
Professor Titular do Departamento de Materiais Odontológicos e Prótese,
Faculdade de Odontologia de Araraquara, UNESP.

2º Examinador: Prof. Dr. Raphael Freitas de Souza
Professor Assistente do Departamento de Materiais Dentários e Prótese,
Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto, USP.

3º Examinador: Prof^a. Dra. Ana Carolina Pero
Professor Assistente do Departamento de Materiais Odontológicos e
Prótese, Faculdade de Odontologia de Araraquara, UNESP.

Araraquara, 5 de abril de 2011.

DADOS CURRICULARES

LARISSA SANTANA RODRIGUEZ

NASCIMENTO	9.5.1987- São Carlos/ SP
FILIAÇÃO	Valdir Catarino Rodriguez Maria Aparecida Santana Rodriguez
2002/2004	Ensino Médio Colégio Objetivo São Carlos
2005/2008	Curso de Graduação Faculdade de Odontologia de Araraquara- UNESP
2009/2011	Curso de Pós-Graduação em Reabilitação Oral (Prótese), nível de Mestrado, na Faculdade de Odontologia de Araraquara- UNESP

DEDICATÓRIA

A Deus

Por cada dia de vida. Por me dar forças para sobrepujar as dificuldades, pelo conforto nos momentos de angústia, por me proporcionar dias felizes e por caminhar ao meu lado nesta jornada.

“Mas buscai primeiro o reino de Deus, e a sua justiça, e todas as coisas vos serão acrescentadas.” (Mateus 6:33)

Ao meu pai Valdir

Por sempre me apoiar e incentivar, por me dar força para ir em frente, por me aconselhar sabiamente e por ser o meu herói. Você é o melhor exemplo de homem, marido e pai que eu poderia ter. Obrigada pelo privilégio de ser sua filha. Amo você.

“Instrui ao menino no caminho em que deve andar; e até quando envelhecer não se desviará dele.” (Provérbios 22:6)

À minha mãe Maria Aparecida

Por sempre acreditar no meu potencial, por me dar “asas para voar” e segurança para seguir em frente. Você é o meu exemplo de mulher terna, paciente, bondosa, virtuosa e de fé. Obrigada por ter me educado e proporcionado uma família feliz. E obrigada ainda pelo privilégio de ser sua filha. Amo você.

“Mulher virtuosa quem a achará? O seu valor muito excede o de rubis. Levantam-se seus filhos, e chamam-na bem-aventurada; como também seu marido, que a louva dizendo: ‘Muitas filhas obraram virtuosamente; mas tu a todas és superior’.” (Provérbios 31: 10, 28-29)

Ao meu marido Tiago

Por ser meu marido, meu melhor amigo, companheiro e confidente. Obrigada por ter sido tão paciente, carinhoso, compreensivo e dedicado, por me ajudar, por me amar e me fazer muito feliz. É muito bom saber que passarei o restante da minha vida ao seu lado. Amo você! (Nesta vida e por toda eternidade)

“Eu te amo sem saber como, nem quando, nem de onde. Te amo simplesmente, sem complicações nem orgulho. Assim te amo porque não conheço outra maneira. Te amo profundamente que quando fecho os olhos contigo eu sonho.” (Patch Adams)

AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

Ao Prof. Dr. Marco Antonio Compagnoni

Senti-me privilegiada e honrada por essa oportunidade de trabalhar ao seu lado. Obrigada pela confiança depositada, por toda a orientação e por ter me ajudado a concluir esta etapa acadêmica.

"Bem-aventurado o homem que acha sabedoria, e o homem que adquire conhecimento."

(Provérbios 3: 13)

À Prof^a. Dr^a. Ana Carolina Pero, e aos amigos Juliê

Marra e André Gustavo Paleari

Por serem tão receptivos e atenciosos comigo, por me ajudarem, incentivarem, pela convivência diária e pela amizade desenvolvida. Vocês são um exemplo a ser seguido. Muito obrigada por tudo.

"Celebrar a vida é somar amigos, experiências e conquistas, dando-lhes sempre algum significado." (Autor desconhecido)

AGRADECIMENTOS

Aos meus irmãos Lilá, Morian, Sandro e Daniel

Por serem meus melhores amigos e por tornarem minha vida mais feliz.

Vocês são meu melhor elo com o passado. Amo vocês.

"Toda a doutrina social que visa destruir a família é má, e para mais inaplicável. Quando se decompõe uma sociedade, o que se acha como resíduo final não é o indivíduo, mas sim a família." (Victor Hugo)

Aos meus tios, primos e avós

Por sempre me incentivarem e apoiarem em todos os momentos.

"A verdadeira felicidade está na própria casa, entre as alegrias da família." (Leon Tolstoi)

À minha amiga Pâmela

Por estar presente em todos os momentos, por me fazer rir de mim mesma, por me apoiar, ajudar e acima de tudo, por ser quem você é. É uma honra ser sua amiga.

"Amigo: alguém que sabe de tudo a teu respeito e gosta de ti assim mesmo." (Elbert Hubbard)

À minha sogra Maria (Bia) e aos meus cunhados

Por todo incentivo e por terem me acolhido como filha e irmã. Muito obrigada!

"A verdadeira família é aquela unida pelo espírito e não pelo sangue." (Luiz Gasparetto)

Ao amigo Gaio

Que começou como amigo, mas hoje é um irmão. Obrigada por todo incentivo e por fazer parte da minha família do coração.

"Todo meu patrimônio são meus amigos" (Emily Dickinson)

Aos amigos da Pós-Graduação: Amanda, Diana, Eduardo, Filipe, Juliana, Juliano Pierri, Mariana Andrade, Mariana Basílio e Sabrina, e em especial à Delise, Giovana e Karen

Pela convivência, amizade e toda ajuda despendida. Vou sentir saudade de vocês que partirão!

"O amigo tem que ser como o dinheiro, que antes de necessitá-lo, sabe-se o valor que têm." (Sócrates)

Aos professores do Departamento de Materiais Odontológicos e Prótese

Pelo carinho e por me ensinarem a transmitir o valioso conhecimento.

"Se eu não fosse imperador, desejaria ser professor. Não conheço missão maior e mais nobre que a de dirigir as inteligências jovens e preparar os homens do futuro." (D.Pedro II)

A todos os funcionários do Departamento de Materiais Odontológicos e Prótese, especialmente Marta, "Adelaidinha", Adelaide, Silvia e Mirian

Pela convivência e receptividade sempre transmitida. Obrigada por sempre me tratarem com carinho.

"Amizade, palavra que designa vários sentimentos, que não pode ser trocada por meras coisas materiais. Deve ser guardada e conservada no coração." (Autor desconhecido)

**A todos os funcionários da seção de Pós-Graduação,
em especial à Mara**

Por toda atenção e gentileza em ajudarem a resolver qualquer problema.

Aos funcionários da Biblioteca

Por toda ajuda, auxílio e paciência, afinal, foram muitas dúvidas! Obrigada por tudo.

Aos estagiários Norberto, Gabriela, Andréia e Vivian

Por toda dedicação e colaboração com nosso grupo de pesquisa.

**Aos professores João Carlos Silos Moraes e Peter
Hammer**

Por ajudarem na realização da parte experimental deste trabalho.

À FAPESP

Por ter me contemplado com a Bolsa de Mestrado (Processo 2008/07186-4).

"A auto-satisfação é inimiga do estudo. Se queremos realmente aprender alguma coisa, devemos começar por libertar-nos disso. Em relação a nós próprios devemos ser insaciáveis na aprendizagem e em relação aos outros, insaciáveis no ensino. "

(Mao Tse-Tung)

SUMÁRIO

Resumo	15
Abstract	18
1 INTRODUÇÃO	21
2 REVISÃO DA LITERATURA	29
3 PROPOSIÇÃO	55
4 MATERIAL E MÉTODO	57
4.1 MATERIAL	57
4.2 MÉTODO	59
4.2.1 Obtenção dos espécimes para análise em FTIR, XPS-ESCA e DSC	60
4.2.2 Análise em FTIR, XPS-ESCA e DSC	66
4.2.2.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	66
4.2.2.2 Espalhamento Superficial de Elétrons com Análise Química (XPS-ESCA)	69
4.2.2.3 Análise Térmica Via Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	72
4.2.3 Obtenção dos espécimes para análise de resistência à flexão	76

4.2.3.1 Análise da resistência à flexão.....	82
5 RESULTADO.....	88
5.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	88
5.2 Espalhamento Superficial de Elétrons com Análise Química (XPS- ESCA).....	93
5.3 Análise Térmica Via Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)....	94
5.4 Análise de resistência à flexão.....	101
6 DISCUSSÃO.....	106
7 CONCLUSÃO.....	116
8 REFERÊNCIAS.....	118

RESUMO

Rodriguez LS. Incorporação do metacrilato 2-tert-butilaminoetil a uma resina acrílica para base protética: caracterização química e efeito sobre resistência flexural [dissertação de mestrado]. Araraquara: Faculdade de Odontologia da UNESP; 2011.

Resumo

A fim de prevenir infecções bucais e conseqüentemente melhorar a qualidade de vida dos usuários de prótese, diversas tentativas de incorporar agentes antimicrobianos a resinas acrílicas tem sido relatadas na literatura. A incorporação do metacrilato 2-tert-butilaminoetil (TBAEMA) a uma resina acrílica para base protética seria uma alternativa plausível no intuito de se reduzir ou eliminar a colonização dessa superfície por microrganismos patogênicos, pois esta substância apresenta grupos amina em sua composição, o que poderia indicar uma possível atividade antimicrobiana da base protética. **Objetivo:** O objetivo deste trabalho foi investigar a interação química entre o TBAEMA e a resina acrílica bem como a presença de grupos amina na superfície da resina, e ainda avaliar a temperatura de transição vítrea e a resistência à flexão da resina após a incorporação de TBAEMA. **Material e método:** Os espécimes foram divididos em cinco grupos de acordo com as concentrações de TBAEMA incorporadas à resina Onda-Cryl: 0%, 1%, 2%, 3% e 4%. A superfície dos espécimes foi avaliada por meio de Espalhamento Superficial de Elétrons com Análise Química (XPS-ESCA) para detectar a presença de grupos amina, representado por índices de nitrogênio. As análises de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) foram utilizadas para avaliar o processo de polimerização da resina

acrílica na presença do TBAEMA e a influência da incorporação do TBAEMA na temperatura de transição vítrea (T_g) da resina, respectivamente. A resistência à flexão dos espécimes também foi avaliada e os resultados foram analisados por meio de análise de variância a um fator (ANOVA) seguido pelo teste de Tukey ($\alpha < 0.05$). **Resultados:** Foram observados diferentes índices de nitrogênio: 0,36%, 0,54%, 0,35% e 0,20% para os grupos 1%, 2%, 3% e 4%, respectivamente. Os resultados obtidos para o FTIR indicaram copolimerização entre a resina e o TBAEMA, e para o DSC que a incorporação do TBAEMA reduziu a T_g . Foram encontradas diferenças significantes para a resistência à flexão ($p < 0.05$) cujos resultados foram $91,1 \pm 5,5^A$, $77 \pm 13,1^B$, $67,2 \pm 12,5^B$, $64,4 \pm 13,0^B$ e $67,2 \pm 5,9^B$ MPa para os grupos 0%, 1%, 2%, 3% e 4%, respectivamente. **Conclusão:** A incorporação de TBAEMA resultou em copolimerização, na presença de grupos amina na superfície dos espécimes, na diminuição da T_g e da resistência à flexão.

Palavras-chave: Resinas acrílicas; prótese total; propriedades de superfície; propriedades químicas; agentes antimicrobianos.

ABSTRACT

Rodriguez LS. Incorporation of 2-tert-butylaminoethyl methacrylate into a denture base acrylic resin: chemical characterization and effect on flexural strength [dissertação de mestrado]. Araraquara: Faculdade de Odontologia da UNESP; 2011.

Abstract

With a purpose of to prevent oral infections and therefore improve the quality of life of dentures wearers, several attempts to incorporate antimicrobial agents into acrylic resins have been reported in the literature. The incorporation of 2-tert-butylaminoethyl methacrylate (TBAEMA) into denture base acrylic resin would be a plausible alternative in order to reduce or eliminate colonization of that surface by pathogenic microorganisms, on this account this substance has amine groups in their composition, which could indicate a possible antimicrobial activity of the denture base. **Purpose:** The purpose of this study was to investigate the chemical interaction between the TBAEMA and acrylic resin and the presence of amine groups in the resin surface, and assess the glass transition temperature and flexural strength of the resin after the incorporation TBAEMA. **Material and Method:** The specimens were divided in five groups according to the concentration of TBAEMA incorporated to Onda-Cryl: 0%, 1%, 2%, 3% and 4%. Specimens surfaces were evaluated by Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA) to detect the presence of amino groups, represented by nitrogen ratios. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) analysis were used to evaluate the polymerization process of acrylic resin in the presence of TBAEMA and the influence of the incorporation of TBAEMA on the glass transition temperature (T_g) of acrylic resin, respectively. Flexural strength of the specimens was tested and results were analyzed by ANOVA/Tukey's test ($\alpha < 0.05$). **Results:**

Different nitrogen ratios were observed on specimen surfaces: 0.36%, 0.54%, 0.35% and 0.20% for groups 1%, 2%, 3% and 4%, respectively. FTIR results indicated copolymerization of acrylic resin and TBAEMA and DSC results demonstrated that the incorporation of TBAEMA reduced Tg. Significant differences were found for flexural strength ($p < 0.05$). The mean flexural strength values were 91.1 ± 5.5^A , 77.0 ± 13.1^B , 67.2 ± 12.5^B , 64.4 ± 13.0^B and 67.2 ± 5.9^B MPa for groups 0%, 1%, 2%, 3% and 4%, respectively.

Conclusion: The incorporation of TBAEMA to the acrylic resin resulted in copolymerization and the presence of amino groups on specimen's surfaces, and resulted in decrease of Tg and flexural strength.

Keywords: Acrylic resins; denture; surface properties; chemical properties; antimicrobial agents.

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

Com o aumento da longevidade e expectativa de vida da sociedade moderna^{15,55}, a manutenção e o cuidado com a saúde oral têm aumentado no intuito de se alcançar o controle de infecções e recuperar a função mastigatória outrora perdida⁵⁵, favorecendo assim uma melhoria na qualidade de vida¹⁵ da população em geral. A maior longevidade pode ocasionar em muitos indivíduos devido a redução da destreza manual e consequente dificuldade de higienização bucal a perda dentária por cárie ou doença periodontal, acarretando na diminuição da auto-estima e da qualidade de vida, como também no aumento dos níveis de alterações patológicas orais e sistêmicas^{15,55}. Na Odontologia, o restabelecimento da função mastigatória devido à perda dos dentes é feita por meio da confecção de próteses, cujo material de eleição, no caso das próteses totais e parciais removíveis, é a resina acrílica⁵⁵.

As resinas acrílicas têm sido utilizadas com sucesso desde 1930 por sua fácil manipulação e processamento, não necessitando de equipamentos especiais, baixo custo, baixa densidade, e por sua capacidade de combinação de cores^{11,14,56}. Entretanto, apresentam certas desvantagens em relação às suas propriedades físicas e mecânicas, como baixa resistência, baixa condutividade térmica, porosidade, sorção de água e solubilidade^{11,46,51,56}. Outra importante limitação é a deposição e formação de

biofilme na superfície destes materiais, uma vez que sua energia de superfície facilita a aderência microbiana em suas rugosidades e/ou irregularidades^{7,11} possibilitando a colonização de microrganismos que podem induzir, entre outras, a uma resposta inflamatória da mucosa oral denominada estomatite protética^{23,42-43,47,49}.

A estomatite protética acomete cerca de 65% dos usuários de próteses totais superiores³¹. É caracterizada por diferentes graus de eritema^{23,49} e apresenta etiologia multifatorial, como uso contínuo das próteses e pobre higiene oral, xerostomia, irritação mecânica pelas próteses, deficiências nutricionais, desordens hematológicas e fatores sistêmicos como diabetes mellitus, AIDS, neoplasias, quimioterapia, radioterapia e antibioticoterapia^{8,23,42-43,47,49}.

As espécies de *Candida* são presentes na cavidade oral de 25% a 50% de indivíduos saudáveis^{8,42}, incluindo adultos e crianças⁸. No caso de usuários de prótese, a prevalência de colonização por *Candida* aumenta para 60-100%⁸, havendo, dessa forma, uma maior predisposição destes pacientes à colonização por *Candida albicans*, que é relatada como agente etiológico primário na estomatite protética⁴⁹. Uma das razões para essa maior proliferação e formação de biofilme está associada ao micro-ambiente formado entre a prótese e a mucosa, que produz as mais favoráveis condições de pH e nutrientes^{8,61} a essa colonização. A prótese acaba atuando como um reservatório de microrganismos com potencial patogênico,

facilitando a irritação da mucosa palatina, faringe e podendo até mesmo ocasionar pneumonia aspiratória em pacientes com a saúde debilitada^{28,47}.

Diversos métodos de limpeza e desinfecção têm sido utilizados no intuito de prevenir, reduzir ou eliminar a colonização microbiana nas próteses. A educação e motivação dos pacientes, associada à remoção noturna das próteses^{8,57,62} pode ser considerado um método eficiente na redução da colonização por *Candida albicans*. A escovação das próteses utilizando-se detergente, sabão, dentífrico, vinagre ou clorexidina 4% é o método comumente utilizado pelos usuários de prótese e considerado um procedimento eficiente na remoção de biofilme dessas superfícies^{45,49,62}, todavia, as irregularidades e porosidades da superfície da resina acrílica contribuem para a penetração de microrganismos nas próteses dificultando a limpeza³⁴. Além disso, requer certo grau de destreza manual para que este procedimento seja eficaz, o que comumente é comprometido em pacientes idosos^{34,60}.

A desinfecção das próteses por meio de imersão em soluções químicas, tais como clorexidina^{30,44,62}, hipoclorito de sódio^{3,30,41,44}, perborato de sódio⁴⁴, soluções efervescentes⁴⁵, vinagre⁴⁹, peróxido de hidrogênio³⁰, glutaraldeído e óxidos tetravalentes³, também são relatadas na literatura, contudo, podem afetar negativamente as propriedades físicas ou mecânicas das resinas acrílicas utilizadas para base protética, ocasionando alterações

de cor, diminuição da resistência à flexão, diminuição da dureza, aumento da rugosidade de superfície^{5,44-45}, entre outras.

Outro método simples, seguro, eficaz e de baixo custo na desinfecção de próteses é a irradiação através de energia por micro-ondas^{9-10,52}. Estudos recentes demonstraram que a irradiação por micro-ondas a 650W por 3 a 6 minutos é capaz de esterilizar próteses totais inoculadas com espécies de *Candida*^{5,9,29,34}, imersas³⁴ ou não^{5,9,29} em água, por meio da inativação e destruição da membrana celular destas células fúngicas⁵. As propriedades mecânicas não são adversamente afetadas pela desinfecção por micro-ondas, no entanto, os efeitos sobre a estabilidade dimensional são controversos⁵³. Diversos autores^{9-10,52,53} relataram alterações na estabilidade dimensional ou distorção da resina acrílica utilizada para base protética, prejudicando a estabilidade, retenção e durabilidade da prótese. Contudo, Basso et al.² (2010) ao utilizarem o protocolo de desinfecção de 3 minutos a 650W não observaram quaisquer alterações na estabilidade dimensional linear de próteses totais mensuradas antes e após a desinfecção, o que indicaria este método no tratamento da estomatite protética. Diante disso, é importante ressaltar que a seleção de um método de desinfecção deve ser baseada não somente na sua eficácia contra o microrganismo, mas também nos seus efeitos sobre os materiais protéticos²⁵.

Com o intuito de se obter resinas acrílicas com propriedades antimicrobianas, são encontradas na literatura diversas tentativas de se

incorporar agentes antifúngicos, como a Nistatina^{13,59-60}, ou antissépticos, como o Triclosan²³ às resinas acrílicas para base protética ou a materiais reembasadores, todavia, estes agentes antifúngicos e antissépticos perdem seu efeito com o passar do tempo^{23,28,35}. Agentes antimicrobianos como a prata e o zinco^{7,28,32} e o dióxido de titânio⁵⁵ também tem sido incorporados às resinas acrílicas, mas são liberados com o passar do tempo, além de prejudicarem as propriedades mecânicas da resina acrílica em determinadas concentrações^{7,28,35,55}.

A liberação desses agentes antimicrobianos pode exercer efeitos tóxicos, induzir a formação de microrganismos resistentes, perder a efetividade e deteriorar as propriedades mecânicas do material ao qual foi incorporado¹⁹. Uma maneira eficaz de se obter materiais que não percam a atividade antimicrobiana com o passar do tempo seria incorporar agentes antimicrobianos que permanecessem unidos quimicamente à matriz da resina após a polimerização¹⁹.

As substâncias policatiônicas têm sido muito utilizadas atualmente no tratamento de água, processamento de comida, em dispositivos médicos, e entre outros^{17,24,54,58}, uma vez que não induzem a resistência microbiana e apresentam baixa toxicidade^{24,54}. Essas substâncias atuam na desorganização da membrana celular seguida de morte do microrganismo⁵⁴.

O poli(2-tert-butilaminoetil) metacrilato é uma substância policatiônica que apresenta ação muito eficiente como biocida^{36-37,54}.

Segundo Lenoir et al.²⁴ (2006) essa atividade resulta da presença de grupos amina (C-N) que permanecem ligados na cadeia principal do metacrilato. Dessa maneira, o simples contato do microrganismo com a superfície polimérica que contém os grupos amina é suficiente para promover o efeito biocida⁵⁴.

A incorporação do metacrilato 2-tert-butilaminoetil (TBAEMA) a uma resina acrílica para base protética seria uma alternativa plausível no intuito de se reduzir ou eliminar a colonização dessa superfície por microrganismos patogênicos. Acredita-se que este monômero, que é uma substância policatiônica contendo grupos amina, se une quimicamente à matriz da resina por meio de uma reação de copolimerização, o que indicaria uma ligação estável entre o componente antimicrobiano (C-N) e a resina. Neste caso, a presença de grupos amina na superfície da resina acrílica poderia indicar uma possível atividade antimicrobiana prolongada da base protética.

Assim como é desejável obter uma resina acrílica para base protética com atividade antimicrobiana, há também a necessidade de investigar os efeitos da incorporação do TBAEMA sobre as propriedades da resina. Dentre as propriedades mecânicas, a resistência a flexão é uma medida de tensão e resistência à fratura que permite estimar o desempenho clínico das próteses totais e parciais removíveis^{4,42,50}, uma vez que estas

estão sujeitas a receber repetidas forças flexurais durante o ciclo mastigatório e podem sofrer deformação⁷.

A temperatura de transição vítrea (T_g) também é uma propriedade inerente dos materiais poliméricos amorfos ou semicristalinos a ser avaliada, sendo comumente definida como a temperatura em que um polímero sofre a transição do estado vítreo para um estado semelhante a uma borracha sólida sem que ocorram mudanças em sua estrutura²⁶. A temperatura da resina acrílica de uma prótese varia consideravelmente em virtude da ingestão de alimentos e líquidos quentes e frios²⁶ pelos usuários de prótese, dessa maneira, aumento da temperatura de uma prótese aproxima-a de sua temperatura de transição vítrea, o que pode resultar numa deformação rápida e irreversível²⁶. Logo, a T_g exerce uma influência significativa sobre as propriedades físicas e mecânicas das resinas acrílicas e denota profundas consequências ao seu potencial de aplicação^{26,48}, uma vez que pode vir a ser alterada após a incorporação de alguns produtos⁷.

Dessa maneira, uma resina acrílica para base protética com atividade antimicrobiana, agregando qualidade, durabilidade e um desempenho clínico adequado por meio da preservação de suas propriedades físicas e mecânicas, poderia oferecer aos pacientes usuários de próteses totais e parciais removíveis melhorias na saúde oral e conseqüentemente aumento da sua qualidade de vida.

REVISÃO DA LITERATURA

2 REVISÃO DA LITERATURA

Huggett et al.¹⁶ em 1990 determinaram a temperatura de transição vítrea (Tg) de diversas resinas acrílicas por meio de diferentes técnicas, tais como DSC (Differential Scanning Calorimetry), TMA (Thermal Mechanical Analysis) e DMTA (Dynamic Mechanical Thermal Analysis). Foram utilizadas no estudo resinas acrílicas termopolimerizáveis e autopolimerizáveis. Para análise de DSC foi utilizada uma amostra de 15 mg de cada resina acrílica, já para as análises de TMA e DMTA foram utilizadas cinco amostras de 4 x 4 x 6 mm e 60 x 11 x 2 mm de cada resina, respectivamente. Os resultados obtidos foram semelhantes entre as três técnicas utilizadas para determinação da Tg, contudo, pela familiaridade e fácil disponibilidade, os autores recomendam empregar a técnica de TMA para determinação da Tg em resinas acrílicas para base protética.

Em 1992, Palmer et al.⁴⁰ buscaram determinar as maiores e menores temperaturas encontradas na cavidade oral de 13 pacientes após a ingestão de substâncias quentes e frias para padronizar as temperaturas utilizadas na termociclagem de materiais odontológicos. As temperaturas foram registradas por meio de um termômetro digital que continha sensores que foram colocados na fossa central dos dentes mandibulares e na região palatina dos incisivos inferiores para mensuração das máximas temperaturas, e na região dos molares mandibulares para mensuração das

mínimas temperaturas. Os pacientes receberam água aquecida através de energia por meio de micro-ondas em torno de 90°C, e deveriam ingeri-la numa temperatura confortável, que não causasse dor ou injúria aos tecidos. Esse procedimento foi realizado 5 vezes para cada paciente e as máximas temperaturas foram registradas. Para registro das mínimas temperaturas, cada paciente recebeu um cubo de gelo que deveria ser mantido na cavidade oral por dois minutos. O procedimento também foi repetido 5 vezes e as mínimas temperaturas foram registradas. Os resultados obtidos demonstraram que a média das máximas temperaturas girou em torno dos 53,1°C ($\pm 4,1$) na região posterior da mandíbula e na região anterior superior em torno dos 58,5°C ($\pm 3,3$). A média das mínimas temperaturas registrada na região posterior da mandíbula foi de 1°C (± 1). De acordo com os resultados os autores concluíram que as temperaturas de 0°C a 67°C são encontradas na cavidade oral e são apropriadas para realização de termociclagem em materiais dentários.

El-Charkawi et al.¹³ em 1994 incorporaram a três materiais reembasadores (Acrostone, Raplon e Ufi-gel) dois agentes antimicrobianos (nistatina e polinoxilina) e avaliaram a atividade antimicrobiana e as propriedades mecânicas destes reembasadores. Os resultados obtidos demonstraram que a nistatina nas concentrações de 3%, 5% e 10% manteve seu efeito antimicrobiano por 4, 16 e 32 semanas respectivamente, sendo a duração do efeito antimicrobiano diretamente proporcional à concentração de

nistatina. As propriedades mecânicas de tração, compressão e cisalhamento não foram afetadas pela incorporação de nistatina, contudo, concentrações superiores a estas podem afetar negativamente essas propriedades. Já a incorporação de polinoxilina apresentou efeito antimicrobiano apenas para altas concentrações (40%, 50% e 60%), e por um curto período de tempo (6, 8 e 28 dias, respectivamente), ocasionando efeitos deletérios às propriedades mecânicas avaliadas. Os autores constataram ainda, por meio de espectroscopia de infravermelho, que não houve interação química entre os materiais reembasadores e os agentes antimicrobianos testados. Concluíram por fim, a importância de selecionarem agentes antimicrobianos que ao serem incorporados aos materiais reembasadores não comprometam as suas propriedades mecânicas.

Imazato et al.¹⁹ em 1994 avaliaram a atividade antimicrobiana e as propriedades mecânicas de uma resina composta após a incorporação do monômero metacrilóiloxidodecílpiridínio bromado (MDPB) nas concentrações de 0%, 0,1% e 0,2%. Dentre as propriedades mecânicas foram avaliadas a resistência à compressão, resistência à tração diametral, módulo e resistência flexural. Todos os espécimes foram irradiados com luz por 120 segundos, e foram divididos em 4 grupos de acordo com o tempo de armazenamento (1 dia, 30 dias, 60 dias, 90 dias) em água a 37 °C. A atividade antimicrobiana foi avaliada frente a *Streptococcus mutans*, *Streptococcus sobrinus*, *Streptococcus oralis*, *Streptococcus mitis*,

Streptococcus sanguis, *Streptococcus gordonii* e *Streptococcus salivarius*. Os resultados adquiridos demonstraram que a incorporação do monômero MDPB na resina composta proporcionou atividade antimicrobiana. As propriedades mecânicas avaliadas não foram adversamente afetadas pelo aumento das concentrações nem pelo tempo de armazenamento, uma vez que não houve diferença estatisticamente significativa entre o grupo controle e os demais grupos. Os autores asseguraram que o MDPB copolimerizou com os monômeros metacrilatos unindo-se quimicamente à matriz dessa resina, de maneira que ocorreu atividade antimicrobiana sem efeitos deletérios nas propriedades mecânicas, pois não houve alteração da forma física do polímero após a polimerização.

Ainda em 1994, Truhlar et al.⁵⁹ avaliaram o efeito do ambiente aquoso nas propriedades fungicidas de dois materiais reembasadores, bem como desenvolveram um método de quantificação da atividade antifúngica da nistatina por um determinado período de tempo, após sua incorporação a esses materiais. O estudo foi dividido em duas partes, onde na primeira delas foi quantificada a atividade antifúngica de diferentes doses de nistatina frente a *Candida albicans* nos reembasadores Lynal e Visco-gel, por meio da incorporação de nistatina em pó (Nilstat) ao pó dos reembasadores nas concentrações de 0 U (controle), 100.000 U, 300.000 U, 500.000 U e 1.000.000 U. Na segunda fase do estudo os autores avaliaram o efeito da exposição das amostras com as mesmas concentrações citadas

anteriormente ao ambiente aquoso, sendo que metade das amostras teve a água trocada em dias alternados (2, 4, 7, 10 e 14 dias) e a outra metade ficou imersa na mesma água pelo período total do experimento (14 dias). Estatisticamente, os autores observaram que os reembasadores foram significativamente afetados não pela condição aquosa, mas sim pelo tempo de exposição à água. As diferentes concentrações de 300.000 U, 500.000 U e 700.000 U não apresentaram diferenças estatisticamente significantes quanto a atividade antimicrobiana. Os autores inferiram que a incorporação de um agente antimicótico em materiais reembasadores por um período de duas semanas pode ser efetivo.

Em 1997, Nikawa et al.³⁵ incorporaram agentes antimicrobianos a dois condicionadores teciduais e avaliaram a atividade antimicrobiana e as propriedades mecânicas desses materiais modificados. Foram utilizados os condicionadores teciduais GC soft liner e Coe Comfort, aos quais foram incorporados zeólito de prata (Zeomic® AJ-10D) e undecilinato, respectivamente, nas concentrações de 0%, 1%, 2%, 3%, 4% e 5%. Após a realização dos testes mecânicos e microbiológicos, os resultados obtidos demonstraram que o efeito inibitório em *C. albicans* foi dose-dependente, ou seja, quanto maior a concentração utilizada de zeólito de prata e undecilinato, maior foi a inibição do crescimento de *C. albicans* encontrada. Observou-se efeito antimicrobiano por até 72 horas para alguns espécimes que continham Zeomic® em todas as concentrações utilizadas, assim como

se observou também os efeitos inibitórios mais significativos para o condicionador GC soft liner com zeólito de prata. As propriedades mecânicas foram avaliadas por meio do teste de dureza, que não apresentou diferença estatisticamente significativa entre os grupos controle e aqueles que continham as diferentes concentrações de Zeomic® ou undecilinato. Os autores concluíram que a adição de Zeomic® a condicionadores teciduais poderia ser de grande ajuda aos pacientes usuários de próteses, uma vez que a presença de atividade antimicrobiana modificaria o ambiente protético e associado a outros métodos higienização, tais efeitos seriam realçados.

Matsuura et al.²⁸ pesquisaram em 1997 o efeito antimicrobiano de materiais reembasadores após a incorporação de zeólito de prata. Foram utilizados cinco materiais reembasadores (Visco-gel, GC Soft Liner, Fitt, SR-Ivoseal e Shofu Tissue Conditioner) com 2% de zeólito de prata (Zeomic® AJ10N) incorporada em relação ao pó destes materiais. Por meio dos resultados obtidos, os autores concluíram que os materiais reembasadores que continham Zeomic® AJ10N apresentaram efeito antimicrobiano sobre *C. albicans*, *Staphylococcus aureus* e *Pseudomonas aeruginosa* por até quatro semanas após a imersão em saliva, tanto para os espécimes que foram utilizados imediatamente após a esterilização quanto para aqueles imersos em saliva artificial antes da realização dos testes microbiológicos.

Lefebvre et al.²³ em 2001, avaliaram a citotoxicidade e o crescimento antimicrobiano em um reembasador resiliente após a

incorporação de um material antimicrobiano à base de triclosan (Microban®). Na confecção dos corpos de prova, foi utilizada uma parte de Microban® para cada 80 partes do material reembasador PermaSoft. Foram utilizados fibroblastos de rato para avaliação da citotoxicidade por meio do teste de MTT e o microrganismo utilizado para a avaliação da atividade antimicrobiana foi *C. albicans*. Os resultados demonstraram não haver diferença estatisticamente significativa entre o PermaSoft puro (controle) e PermaSoft modificado tanto em relação à citotoxicidade, comprovando que o reembasador com Microban® não foi citotóxico nas células testadas, como em relação ao crescimento de *C. albicans*. Os autores concluíram que a adição de Microban® na concentração 1/80 não alterou a citotoxicidade do material testado, mas também não reduziu a aderência de *C. albicans*.

Park et al.⁴³ em 2003 incorporaram ácido metacrílico a uma resina acrílica para base protética e avaliaram a hipótese de que essa superfície carregada de cargas elétricas negativas reduziria a adesão de *C. albicans*. O ácido metacrílico foi incorporado nas concentrações de 0%, 5%, 10% e 20% em substituição ao monômero metilmetacrilato (MMA) da resina acrílica e, após a confecção dos espécimes, a aderência de *C. albicans* foi avaliada e a energia de superfície mensurada através do ângulo de contato. Os autores observaram que o ângulo de contato diminuiu significativamente com a incorporação do ácido metacrílico, tornando a superfície da resina mais hidrofílica e, dessa maneira, houve uma menor aderência de *C. albicans*.

Frente a estes achados, os autores concluíram que a incorporação de ácido metacrílico nas concentrações de 5%, 10% e 20% é uma alternativa praticável para diminuir a adesão de *C. albicans* na superfície de resinas acrílicas.

As propriedades mecânicas e térmicas de resinas acrílicas utilizadas para a confecção de base de prótese foi o tema estudado por Phoenix et al.⁴⁸ em 2004. Foram avaliadas as resinas acrílicas Acron MC (termopolimerizada através de energia por micro-ondas), Lucitone CH, Lucitone 199 e SR Ivocap (termopolimerizadas por banho de água) em relação à sorção e solubilidade em água, estabilidade de cor, resistência à flexão, dureza, temperatura de transição vítrea (por meio de DSC) e adaptação. Os resultados obtidos para a sorção, solubilidade e estabilidade de cor estavam de acordo com as especificações da ADA (American Dental Association) nº12 para todas as resinas avaliadas. A resistência à flexão e a dureza apresentaram diferença estatisticamente significativa entre as resinas acrílicas termopolimerizadas através de energia por micro-ondas e as termopolimerizadas por banho de água, com os maiores valores em ambos os testes para a resina Acron MC. Já o DSC indicou para todas as resinas uma temperatura de transição vítrea (T_g) de aproximadamente 100°C. Ainda por meio desta técnica, constatou-se que as resinas acrílicas termopolimerizadas por micro-ondas apresentam maior grau de conversão em comparação às resinas acrílicas termopolimerizadas por banho de água,

pois estas apresentaram quantidades relativamente grandes de monômero não reagido, o que clinicamente afeta as propriedades mecânicas e térmicas da resina utilizada na confecção de próteses. A resina acrílica Acron MC apresentou os menores valores para fendas, tornando-a clinicamente mais vantajosa em relação às outras resinas utilizadas na pesquisa, pois apresentou melhor adaptação. Os autores concluíram frente aos resultados obtidos que as resinas termopolimerizadas através de energia por micro-ondas apresentaram melhores propriedades mecânicas e térmicas do que as resinas termopolimerizadas por banho de água utilizadas no estudo.

Em 2004, Kanie et al.²² adicionaram γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano (γ -MPS) ao monômero de uma resina acrílica visando obter uma melhor adesão química entre os dentes de porcelana e a resina acrílica para base protética, e analisaram a resistência à flexão, o módulo flexural, a dureza, a resistência adesiva, a sorção de água e a expansão térmica. Os autores adicionaram γ -MPS nas concentrações de 0% (controle), 2%, 4%, 6%, 10%, 15%, 20% e 30% em substituição ao MMA da resina acrílica (Negami Kogyo). Após a realização dos testes, os autores constataram que os valores de resistência à flexão e módulo flexural diminuíram conforme se aumentou a concentração de γ -MPS, não havendo diferença estatisticamente significativa entre os grupos de 0% a 6%, porém, os grupos 20% e 30% foram significativamente menores do que o grupo controle. A dureza não apresentou diferença estatisticamente significativa

entre os grupos e a resistência adesiva do grupo 30% foi significativamente menor do que os grupos 2% até 15%. A sorção de água aumentou significativamente com o aumento de γ -MPS, e a expansão térmica das resinas com 20-30% foi significativamente maior do que as que continham de 0% a 6% de γ -MPS. Segundo os autores, a incorporação de γ -MPS aumentou o espaço entre as moléculas e diminuiu o grau de conversão da resina acrílica, com conseqüente aumento de monômero residual que atuou como plastificante, resultando na diminuição das propriedades mecânicas do polímero modificado.

Waschinski, Tiller⁶¹ em 2005 avaliaram as propriedades antimicrobianas de dois monômeros convertidos em polímeros, com a presença de grupos de amônios quaternários unidos ao final de suas cadeias poliméricas. Os autores utilizaram os monômeros 2-metil-1,3-oxazolina (MOX) e 2-etil-1,3-oxazolina (EOX), que foram submetidos à NMR (Ressonância Magnética Nuclear) para avaliação da sua estrutura, cujos espectros de C (carbono) e H (hidrogênio) foram encontrados em 300 MHz para H e 75,4 MHz para C. Logo após, MOX e EOX foram misturados com outros componentes, e sintetizados, de modo que foi obtido um sólido incolor (polímero) para cada monômero. Os polímeros foram submetidos então à ESI-MS (Electrospray Ionization Mass Spectroscopy) para que fosse verificado se as estruturas obtidas seriam macromoleculares. A atividade antimicrobiana dos polímeros poli(oxazolina)s foi avaliada frente a *S. aureus*

(bactéria Gram-positiva). Os resultados adquiridos demonstraram que a atividade antimicrobiana foi de fato determinada pelos grupos de amônio quaternário, com cadeias aquila de 12 a 16 carbonos, pois quantidades menores com 4, 6 e 8 carbonos não ofereceram atividade antimicrobiana. As amins terciárias estavam presentes no final da cadeia polimérica, pois os compostos de amônio quaternário foram eficazes contra *S.aureus*. Os espectros obtidos por NMR comprovaram a presença de H, CH₃ (metil), amins aromáticas, grupos aromáticos NH₂ e aquilaminas quaternárias ao final das cadeias poliméricas, e o ESI-MS comprovou que os polímeros sintetizados (poli(oxazolina)s) eram estruturas macromoleculares. Waschinski, Tiller concluíram que os polímeros apresentaram função antimicrobiana frente a *S.aureus* pela presença dos grupos de amônio quaternário, sendo uma alternativa eficaz na obtenção de materiais biocidas, como os polímeros antimicrobianos.

As propriedades antisépticas de uma resina acrílica a qual foi incorporada um composto de amônio quaternário foram avaliadas por Pesci-Bardon⁴⁷ em 2006. Foi utilizada a resina acrílica para base protética Pro Base Hot, sendo que as concentrações de 0%, 2%, 5%, 10%, 20%, 30%, 40% e 50% do polímero de amônio quaternário (Poly 202063A) foram incorporadas em relação ao pó da resina e a atividade antimicrobiana das amostras foi avaliada frente à *Escherichia coli*, *S. aureus*, *P. aeruginosa* e *C. albicans*. Os resultados demonstraram efeito biocida a partir da

concentração de 2% para *S.aureus* e *E.coli*, a partir de 10% para *P.aeruginosa*, e somente a partir de 50% a resina modificada apresentou efeito para *C.albicans*. O composto de amônio quaternário foi incorporado diretamente na estrutura molecular do polímero, não tendo a capacidade de difundir-se e, por apresentar eficaz atividade antimicrobiana em baixas concentrações, poderia melhorar a saúde oral dos pacientes geriátricos, segundo os autores.

Lenoir et al.²⁴ em 2006 avaliaram a atividade antimicrobiana do polietileno (LDPE) após a incorporação do poli 2-tert-butilaminoetil metacrilato (PTBAEMA), buscando obter um produto com alta atividade antimicrobiana e baixa citotoxicidade. As amostras foram analisadas por meio de ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization) e de NMR para localizar o PTBAEMA e confirmar a reação obtida, respectivamente. O número de células viáveis presentes serviu para análise da atividade antimicrobiana após a inoculação das amostras em suspensão bacteriana contendo *E.coli* por 20, 60 e 120 minutos a 37°C. A morfologia celular foi avaliada por microscopia eletrônica para um melhor entendimento do mecanismo de ação do PTBAEMA, cujos resultados obtidos demonstraram retração do citoplasma e destruição da membrana celular. Os autores constataram que quanto maior o tempo de contato das bactérias com o PTBAEMA, maior foi a atividade antibacteriana observada. Tal fato seria

resultado dos grupos amina presentes na cadeia do polímero, que levam à desorganização e lise da célula com conseqüente morte bacteriana.

Em 2006, Ignatova et al.¹⁷ buscando implantes ortopédicos com atividade antimicrobiana, recobriram essas superfícies de aço inoxidável com diferentes copolímeros do 2-tert-butilamonoetil metacrilato (TBAEMA), que são conhecidos pela sua atividade antimicrobiana e baixa citotoxicidade. A fim de caracterizar a superfície destes implantes modificados, inúmeros testes foram realizados, entre eles ATR-FTIR, XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy System) e AFM (Atomic Force Microscopy), assim como a adesão in vitro de *S. aureus* nessas superfícies também foi avaliada. Os resultados demonstraram por meio de ATR-FTIR e XPS a composição química das amostras e comprovaram a interação entre o aço inoxidável e os copolímeros. Por meio da microscopia de força atômica pode-se verificar a distribuição homogênea dos copolímeros nas amostras, e a atividade antimicrobiana foi constatada pela diminuição da adesão de *S.aureus* em 99,9% quando comparado com o controle. Segundo os autores, estas características tornam estes achados de grande interesse para serem utilizados nos implantes médicos e em outras aplicações ortopédicas.

Seyfriedsberger et al.⁵⁴ em 2006, a fim de conferir propriedades antimicrobianas ao polietileno (LLDPE), incorporaram o polímero poli (2-tert-butilaminoetil) metacrilato (TBAEMA) nas concentrações de 0%, 1,5%, 3% e 5% a esse material. A atividade antimicrobiana foi avaliada 24 horas após o

contato das amostras com as bactérias *E. coli* e *S. aureus*, já a formação de biofilme foi determinada pelas mensurações de adenosina tri-fosfato (ATP) após 8, 12 e 16 semanas de incubação em água. Foram analisadas a interação química entre o LLDPE e o TBAEMA através de microscopia eletrônica e de mensurações eletrocinéticas, e as propriedades mecânicas por meio da realização de testes mecânicos. A atividade antimicrobiana demonstrou uma redução a zero do número de colônias para *S. aureus* e uma redução significativa para *E. coli* após o contato de 24 horas com a superfície do polímero, assim como após 8 semanas de incubação não houve a formação de biofilme, que foi constatado somente após 12 e 16 semanas pelas mensurações de ATP. Foi observada a dispersão heterogênea das partículas de TBAEMA na matriz de LLDPE, e não foram constatados prejuízos às propriedades mecânicas (resistência à compressão e módulo de elasticidade) conforme se aumentou a concentração de TBAEMA.

Em 2007, Thomassin et al.⁵⁸ incorporaram ao polipropileno o polímero biocida poli 2-tert-butilaminoetil metacrilato (PTBAEMA) e avaliaram a atividade antimicrobiana deste produto modificado. As amostras foram confeccionadas e a interação do polipropileno com o PTBAEMA foi avaliada por meio de FTIR e NMR, bem como a atividade antimicrobiana frente à *E. coli*. Os resultados demonstraram uma distribuição homogênea do PTBAEMA no polipropileno, o que confirma a compatibilidade efetiva da

reação de copolimerização e a presença dos grupos amina ao final das cadeias poliméricas, garantindo a atividade antimicrobiana. Os efeitos sobre *E. coli* foram constatados por meio da contagem de células viáveis e análise da morfologia celular em microscópio eletrônico, que confirmaram a atividade antimicrobiana durante o período avaliado (0-150 minutos) pela diminuição e morte bacteriana. Thomassin et al.⁵⁸ (2007) concluíram que a incorporação do PTBAEMA ao polipropileno demonstrou atividade antimicrobiana pelo tempo avaliado devido a reação de copolimerização ocorrida entre eles.

Dhir et al.¹² em 2007 avaliaram as propriedades físicas de uma resina acrílica para base protética (Lucitone 199) com diferentes concentrações de um monômero fosfatado. Os autores formularam a hipótese de que o novo polímero seria mais hidrofílico e com isso diminuiria a adesão de *C. albicans*. Para este experimento foram utilizados três grupos com as concentrações de 0% (controle), 10% e 20% de fosfato e cada grupo foi avaliado em relação à resistência e módulo flexural, sorção e solubilidade em água, estabilidade de cor e manchamento. Os autores constataram que o grupo controle apresentou os maiores valores em relação ao módulo e resistência à flexão (2420 MPa e 69,4 MPa, respectivamente), seguida pelos grupos contendo 10% (2128 MPa e 65,8 MPa) e 20% do monômero fosfatado (1249 MPa e 61,9 MPa). Ainda, observou-se que o grupo controle apresentou os menores valores de sorção e solubilidade em água quando comparado aos demais grupos experimentais. Para a estabilidade de cor e

manchamento, não houve diferença estatisticamente significativa entre os três grupos avaliados. Com base nos resultados obtidos, os autores concluíram que a incorporação do monômero fosfatado à resina L199 causou a diluição de componentes do líquido, como o agente de ligação cruzada EDGMA e, concomitantemente, o aumento do efeito plastificante resultando na diminuição do módulo e resistência à flexão e no aumento da sorção e solubilidade em água dos grupos experimentais. Por fim, concluíram que a utilização do monômero fosfatado em concentrações de 10% apresentaria as propriedades físicas desejadas para a sua utilização em resinas acrílicas para base protética.

Também em 2007, Shibata et al.⁵⁵ investigaram a atividade antimicrobiana contra *C. albicans* e as propriedades mecânicas de uma resina acrílica (Natural Resin) após a incorporação de dióxido de titânio e dióxido de titânio com apatita coaptada nas concentrações de 0%, 1%, 5% e 10%. Os autores constataram que a incorporação de TiO_2 e Ap- TiO_2 nas concentrações 5% e 10% apresentou uma diminuição estatisticamente significativa no número de microrganismos. A resistência à flexão diminuiu conforme se elevaram os níveis de TiO_2 e a Ap- TiO_2 , de modo que alguns grupos não atingiram os valores recomendados pela norma ISO 1567 (> 65 MPa), e o módulo de elasticidade apesar de ter sido afetado negativamente pela incorporação dos produtos, esteve dentro do recomendado pela norma ISO 1567 (> 2000 MPa). Foi sugerido pelos autores que tais efeitos tenham

ocorrido porque houve uma diminuição no grau de conversão da resina acrílica após a incorporação de TiO_2 e a Ap-TiO_2 , aumentando a quantidade de monômero residual e dessa maneira causando efeito plastificante. Logo, concluíram que a resina acrílica com 5% de TiO_2 ou Ap-TiO_2 pode exercer efeitos antimicrobianos e ao mesmo tempo proporcionar adequadas propriedades mecânicas para o uso clínico.

Moraes et al.³² em 2008, apresentaram importantes detalhes a respeito da utilização da espectroscopia de infra-vermelho para determinação do grau de conversão de compósitos dentais, pois as propriedades físicas e mecânicas destes materiais são diretamente influenciadas pelo grau de conversão (DC) atingido durante a polimerização. O DC é determinado pela proporção de duplas ligações $\text{C}=\text{C}$ existentes antes e após a polimerização, e pode ser determinado através de técnicas como FTIR, RAMAN, EPR (Electron Paramagnetic Resonance), NMR, DSC e DTA (Differential Thermal Analysis). Porém, o FTIR é a técnica mais utilizada, uma vez que permite a avaliação de materiais sólidos, líquidos e gasosos e baseia-se na interação entre a radiação eletromagnética e as vibrações naturais das ligações químicas dos átomos que compõem a matéria. Para se determinar o DC nos compósitos constituídos por metacrilatos, as regiões espectrais utilizadas são NIR (near infrared) que abrangem a região de comprimento de onda de $4000\text{-}14000\text{ cm}^{-1}$ e MIR (mid infrared) que correspondem ao comprimento de onda de $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$.

Geralmente, os monômeros metacrilatos apresentam bandas de absorção de 1583 cm^{-1} , 1608 cm^{-1} e 4623 cm^{-1} , entretanto, não é aconselhável a utilização da última banda porque esta pode sofrer ligeira variação de intensidade, induzindo ao erro na determinação do DC. Por ser constituída por duas fases (pó e líquido), a localização das bandas de absorção nas resinas acrílicas foi feita através da suposição de que o grupo metacrilato ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{O}$) atua como uma constante óptica, e dessa maneira, o grau de conversão do monômero seria expresso na mudança de peso percentual dos grupos metacrilatos antes e após a polimerização, gerando uma curva (pico) que estabelece o relacionamento entre a absorção infravermelha e a concentração de C=C. Obtendo-se um melhor entendimento do DC através do FTIR, os autores concluíram que é possível aperfeiçoar o processo de polimerização bem como agregar aos materiais qualidade e durabilidade.

Em 2008, Puri et al.⁵⁰ avaliaram os efeitos da adição de um monômero fosfatado nas propriedades mecânicas de uma resina acrílica para base protética. Foi utilizada a resina acrílica Lucitone 199, e os autores incorporaram 10%, 15% e 20% do monômero fosfatado EGMP em substituição ao monômero da resina. Um quarto grupo experimental foi constituído de 15% de EGMP e 7,5% de EGDMA (agente de ligação cruzada), para avaliar se as propriedades mecânicas seriam afetadas pela adição do monômero EGMP ou pela diluição dos componentes do MMA, tal como o EGDMA. As propriedades mecânicas avaliadas foram a resistência

ao impacto, a tenacidade à fratura, a molhabilidade em superfícies polidas e não polidas e a adesão de dentes de resina acrílica ao material modificado. Os resultados obtidos demonstraram não haver diferença estatisticamente significativa em relação à resistência ao impacto e em relação à tenacidade à fratura entre os grupos. A molhabilidade foi avaliada através do ângulo de contato, que diminuiu conforme a concentração de fosfato aumentou, indicando uma maior hidrofiliabilidade, assim como as superfícies polidas tiveram ângulos de contato significativamente menores do que as superfícies não polidas dos espécimes. A adição de EGMP não afetou a adesão dos dentes de resina acrílica ao material utilizado para base protética, assim como outras propriedades não foram adversamente afetadas, o que segundo os autores, viabilizaria a utilização de EGMP em resinas acrílicas para base protética, diminuindo as infecções por *Candida* em pacientes usuários de prótese.

Casemiro et al.⁷ em 2008, avaliaram a atividade antimicrobiana, a resistência à flexão e a resistência ao impacto de resinas acrílicas após a incorporação de diferentes concentrações de zeólito de prata e zinco. Os espécimes foram confeccionados a partir das resinas QC 20, Lucitone 550 e Onda-Cryl, e divididos em 5 grupos de acordo com as porcentagens de zeólito de prata e zinco (0%, 2,5%, 5,0%, 7,5% e 10%) incorporado em relação ao pó da resina acrílica. Os resultados adquiridos demonstraram que a resistência à flexão diminuiu significativamente a partir da concentração de

2,5% para as resinas QC 20 e Lucitone 550, e a partir de 5% para a resina Onda-Cryl. A resistência ao impacto também diminuiu significativamente a partir de 2,5% para a resina Lucitone, enquanto para as resinas QC 20 e Onda-Cryl somente a partir de 5%. A atividade antimicrobiana das resinas contra *C. albicans* e *S.mutans* foi verificada logo na concentração de 2,5% para todas as resinas estudadas, aumentando significativamente a partir de 5% para as resinas QC 20 e Lucitone 550 e a partir de 7,5% para a resina Onda-Cryl. Os autores concluíram que apesar da redução das propriedades mecânicas, a incorporação de zeólito de prata e zinco pode ser uma alternativa viável para a redução da contaminação microbiana das resinas acrílicas para base protética e apresentar benefícios para os pacientes usuários de próteses.

Paleari³⁹ em 2009 avaliou os efeitos da incorporação de TBAEMA em uma resina acrílica para base protética sobre a resistência à flexão, temperatura de transição vítrea (Tg) e caracterização química. Foram confeccionados corpos de prova com diferentes concentrações (0%, 0,5%, 1%, 1,5%, 1,75% e 2%) de TBAEMA incorporado em relação ao líquido da resina acrílica Lucitone 550, que foram submetidos aos testes de FTIR, ESCA e DSC para avaliação da Tg e para verificar uma possível interação química entre o TBAEMA e a resina acrílica, com liberação dos grupos amina presentes no TBAEMA (grupos que garantem a atividade antimicrobiana do sistema), e submetidos ainda ao ensaio de resistência à flexão. O autor

concluiu por meio dos testes FTIR e ESCA que houve copolimerização entre a resina e o TBAEMA, assim como foi constatado a presença de nitrogênio na superfície dos espécimes, indicativo da presença dos grupos amina. A resistência à flexão e a Tg foram afetadas negativamente após a incorporação do monômero, o que segundo o autor, pode ter ocorrido devido a uma possível diminuição no grau de conversão da resina acrílica após a incorporação de TBAEMA e pela presença de monômero residual que pode afetar negativamente as propriedades mecânicas da resina por causar efeito plastificante. Considerando apenas os fatores avaliados, a concentração de 1,75% permitiria aplicabilidade clínica para a resina avaliada.

Em 2009, Park et al.⁴² modificaram uma resina acrílica para base protética com ácido metacrílico e avaliaram as propriedades mecânicas dessa resina. O ácido metacrílico (MA) foi incorporado em relação ao líquido (MMA) da resina acrílica (Dental Resin) nas concentrações de 0%, 5%, 10% e 20%. Para avaliar a incorporação dos grupos carboxila presentes no MA, após a polimerização os espécimes PMMA e PMMA modificado (PMMAM) foram analisados por FTIR, onde os autores constataram a ampliação e o aparecimento de novos picos de absorbância na região do comprimento de onda de 2950-3050 cm^{-1} e 2924-2885 cm^{-1} respectivamente, sugerindo que tal incorporação ocorreu de fato na resina acrílica. Foram confeccionados os corpos de prova para análise da resistência transversa, deflexão transversa, resistência à flexão e módulo de elasticidade, e estes foram submetidos ao

ensaio de resistência à flexão em uma máquina de ensaios universal, cujo programa de computador a partir dos dados da curva referente à resistência à flexão calculou a resistência transversa, deflexão transversa e o módulo de elasticidade. Os autores constataram para a resistência transversa que não houve diferença estatisticamente significativa entre o grupo controle e o grupo 5%, porém, houve diferença em relação ao grupo 20%. A deflexão transversa apresentou diferença estatisticamente significativa entre o controle e os demais grupos. A resistência à flexão apresentou similaridade apenas entre o grupo controle e 5%, assim como o módulo de elasticidade, que apresentou diferença estatística apenas para o grupo 20%. O grupo 10% não apresentou qualquer diferença entre o grupo controle e o grupo 5%. Frente a tais resultados, Park et al.⁴² concluíram que apesar de afetar negativamente as propriedades mecânicas da resina acrílica, a sua modificação demonstrou ser promissora uma vez que o grupo 5% foi comparável à resina comercial Dental Resin.

Cunha et al.¹¹ em 2009 estudaram os efeitos da incorporação de um metacrilato potencialmente capaz de inibir a aderência microbiana sobre a rugosidade e resistência à flexão de uma resina acrílica para base protética. Os espécimes utilizados foram divididos em 3 grupos de acordo com as concentrações de 0%, 10% e 20% de metacrilato de fluoroaçuila (FMA- marca comercial Zonyl TM Fluoromonomer; DuPont), que foi adicionado em substituição ao monômero da resina acrílica (Lucitone 550).

Foram utilizados espécimes de formato retangular (65 x 10 x 3,3mm) para o ensaio de resistência à flexão e espécimes circulares para mensuração da rugosidade de superfície, que foi avaliada 30 dias após a imersão dos espécimes em FMA ou em metilmetacrilato (MMA). Os resultados obtidos demonstraram que a imersão dos espécimes em FMA ou MMA não apresentou diferença estatisticamente significativa na rugosidade de superfície, o que é um fator favorável, pois a rugosidade está associada com a formação de biofilme. Já a resistência à flexão diminuiu semelhantemente nos grupos experimentais 10% e 20%, porém os mínimos valores estavam dentro das especificações da ADA nº12 (> 65 MPa). Os autores concluíram que embora a adição de FMA tenha resultado na diminuição do emaranhamento das cadeias poliméricas através do aumento das distâncias intermoleculares e/ou redução da energia coesiva das moléculas, a diminuição da resistência à flexão encontra-se dentro do que é clinicamente aceitável, sendo viável a incorporação de FMA em resinas acrílicas para base protética.

Ainda em 2009, Monteiro et al.³¹ realizaram uma revisão de literatura sobre a utilização das várias formas da prata como agente antimicrobiano no intuito de reduzir a adesão bacteriana e prevenir a formação de biofilme. Os diferentes experimentos analisados demonstraram que a prata é eficaz contra diversas células bacterianas e biofilmes maduros, porém em determinadas concentrações pode ser citotóxica a células

humanas. Esta análise sugeriu ainda, que a incorporação de prata elementar (pura), zeólito de prata (SZ) e nanopartículas de prata (SN) em polímeros podem constituir biomateriais com eficácia antimicrobiana para uma variedade de aplicações. Os autores constaram que devido a uma maior superfície específica de área, as SN podem ser usadas em concentrações mais baixas sem reduzir as propriedades mecânicas dos materiais, e seria verdadeiramente oportuno realizar estudos sobre mecanismos de ligação entre a prata e a matriz polimérica durante o desenvolvimento desses materiais biocidas.

Em 2010, Straioto et al.⁵⁶ avaliaram as propriedades mecânicas de duas resinas acrílicas após a incorporação do polímero politetrafluoretileno (PTFE) que tem ação antiaderente aos microrganismos. Foi avaliada a dureza de superfície, a resistência ao impacto e à flexão, o módulo flexural e a carga de ruptura de duas resinas acrílicas, nas quais foram incorporados 2% de PTFE ao PMMA e posteriormente submetidas uma ao ciclo longo e a outra ao ciclo curto de polimerização. Todos os testes foram realizados de acordo com a norma ISO 1567 e os resultados obtidos demonstraram não haver diferenças estatisticamente significantes entre os grupos avaliados para a dureza de superfície. Os valores de resistência à flexão, resistência ao impacto e carga de ruptura foram maiores para as resinas acrílicas sem a adição de PTFE, já o valor do módulo flexural da resina acrílica com adição de PTFE a 2% polimerizada por ciclo longo foi maior do que os outros grupos

avaliados. Segundo os autores, embora os valores obtidos estejam de acordo com a norma ISO para todos os testes realizados, estes resultados poderiam ser explicados pelo fato de que a mistura resina/PTFE provavelmente não foi homogênea, ou seja, o pó de PTFE não foi incorporado à matriz polimérica de maneira igualitária, reduzindo assim as propriedades mecânicas.

PROPOSIÇÃO

3 PROPOSIÇÃO

O objetivo deste estudo foi:

1. Caracterizar quimicamente uma resina acrílica para base protética polimerizada por meio de micro-ondas (Onda-Cryl) a qual foi incorporada o metacrilato 2-tert-butilaminoetil (TBAEMA), buscando saber se houve interação química entre a resina e o TBAEMA e quanto a presença de grupos amina na superfície da resina;

2. Avaliar a influência da incorporação deste metacrilato na temperatura de transição vítrea e na resistência à flexão desta resina (Onda-Cryl).

MATERIAL E MÉTODO

4 MATERIAL E MÉTODO

4.1 MATERIAL

Os materiais e equipamentos que foram utilizados neste estudo encontram-se nos Quadros 1 e 2, respectivamente.

Quadro 1 - Materiais e respectivos nomes comerciais e fabricantes

MATERIAL	NOME COMERCIAL	FABRICANTE
Fresa	Maxi-cut	Le Fils D' Auguste Maillefer SA – Ballaigues- Suíça
Gesso pedra tipo III	Herodent	Vigodent S. A. Ind. Com.– Rio de Janeiro – RJ
Isolante para resina acrílica	Cel-Lac	Artigos Odontológicos Clássico Ltda – São Paulo – SP
Lâmina de vidro 25 x 75 x1mm	Knittel Glaser	Geschliffen Mattrand – Alemanha
Lixas d'água para acabamento	Norton T223	Comercial e Técnica de Abrasivos Ltda – Campinas – SP
Metacrilato 2-tert-butilaminoetil	TBAEMA	Degussa Creavis – Alemanha
Papel celofane	-	-
Resina acrílica termopolimerizável incolor	Onda-Cryl	Artigos Odontológicos Clássico Ltda – São Paulo – SP
Silicone de condensação	Zetalabor	Zhermack S.p.A. – Rovigo – Itália
Vaselina sólida	Vaselina sólida	Labsynth Produtos para Laboratório Ltda – Diadema – SP

Quadro 2 - Equipamentos e respectivos nomes comerciais e fabricantes

EQUIPAMENTO	NOME COMERCIAL	FABRICANTE
Balança de precisão eletrônica	BEL engennering	MPL- Materiais para Laboratório – Piracicaba – SP
Balança eletrônica	Filizola	Filizola Ind. Brasileira – São Paulo – SP
Cuba para espatulação mecânica	Polidental	Polidental Ind. e Com. Ltda – São Paulo – SP
DuPont DSC 20120 TA	DuPont DSC 20120 TA	TA Instruments - EUA
Espatulador mecânico	Espatulador Mesclador/Mixing Bow – turbo mix	EDG Equipamentos e Controles – São Carlos – SP
Forno de micro-ondas	Forno de micro-ondas Continental AW-30	Continental Eletrodomésticos- Hortolândia-SP
FTIR	Nexus 6700- Nicolet	Thermo Electron Corporation- Charis Technologies- Vinhedo- SP
Kratos XSAM HS	Kratos XSAM HS	Kratos - Manchester – Reino Unido
Máquina de ensaios mecânicos	Material Test System- MTS810	MTS System Corporation- Minnesota- EUA
Máquina politriz	Aropol 2V	Arotec S/A Indústria e Comércio - Cotia – SP
Micropipeta Monocanal (100 – 1000µl)	Research Pró	Eppendorf do Brasil Ltda – São Paulo - SP
Mufla plástica	BMF 2	Artigos Odontológicos Clássico Ltda – São Paulo – SP
Paquímetro digital	Mitutoyo	Mitutoyo - Japão
Pipeta manual (5 – 10 ml)	Pipeta manual	Laborglas – São Paulo - SP
Prensa hidráulica	Delta	Vipi-Delta Máquinas Especiais – Pirassununga – SP

4.2 MÉTODO

Fizeram parte deste estudo cinco grupos de espécimes de resina acrílica, constituídos por um grupo controle e quatro grupos experimentais. O grupo controle (0%) foi composto por espécimes de resina acrílica Onda-Cryl, e os grupos experimentais por espécimes de resina acrílica Onda-Cryl + metacrilato 2-tert-butilaminoetil (TBAEMA). O TBAEMA foi adicionado em substituição ao monômero^{11-12,39,42-43,50} da resina acrílica sob diferentes concentrações (1%, 2%, 3% e 4% vol/vol), de acordo com a Tabela 1, mantendo assim a proporção recomendada pelo fabricante da resina acrílica Onda-Cryl, que é de 14g pó/ 7ml líquido.

Tabela 1 - Descrição da incorporação de TBAEMA à resina acrílica Onda-Cryl

Grupo	Pó (g)	Líqu. (ml)	TBAEMA (ml)	Total Líq + TBAEMA (ml)
controle	14	7	0	7
1%	14	6,93	0,07	7
2%	14	6,86	0,14	7
3%	14	6,79	0,21	7
4%	14	6,72	0,28	7

Todos os grupos foram submetidos às seguintes análises: Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR),

Espalhamento Superficial de Elétrons com Análise Química (XPS-ESCA), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e análise de resistência à flexão.

4.2.1 Obtenção dos espécimes para análise em FTIR, XPS-ESCA e DSC

Para obtenção dos espécimes para análise em FTIR, XPS-ESCA e DSC, utilizando-se mufla plástica, gesso pedra tipo III foi proporcionado e espatulado mecanicamente respeitando-se as devidas proporções água/pó (30 mL/100 g). Em seguida, uma lâmina de vidro, com dimensões de 25 mm x 75 mm foi adaptada sobre o mesmo. Após a presa do gesso, este foi isolado com vaselina sólida e uma nova lâmina de vidro foi adaptada sobre a primeira. Novamente, gesso pedra tipo III foi proporcionado e espatulado mecanicamente, de modo que toda a contra-mufla fosse preenchida (Figura 1).

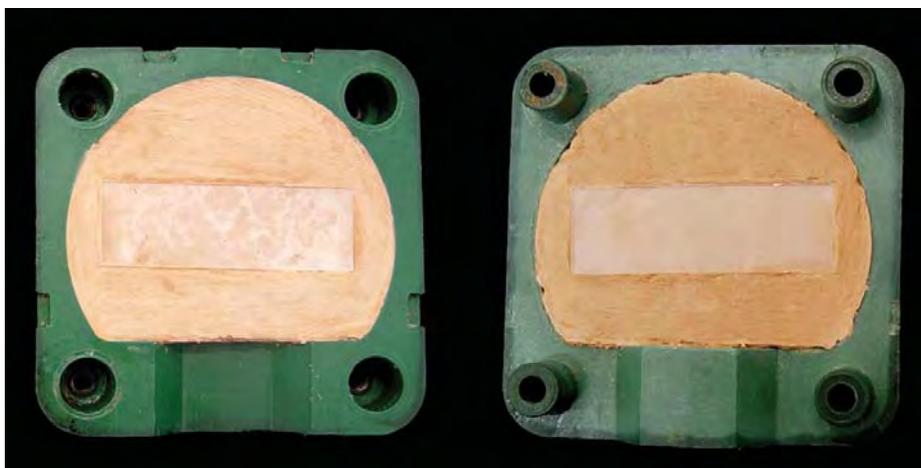


FIGURA 1 - Lâminas de vidro incluídas em mufla plástica.

Após a presa do gesso de inclusão, a mufla foi aberta para que se realizasse o isolamento do gesso com isolante para resinas acrílicas Cel-Lac. A proporção e manipulação pó/líquido da resina acrílica foram realizadas de acordo com as recomendações do fabricante (14g pó/ 7ml líquido), sendo que o polímero da resina acrílica foi pesado em uma balança de precisão eletrônica e o líquido mensurado com o auxílio de uma pipeta. O TBAEMA, em substituição ao monômero, foi incorporado ao líquido da resina acrílica em diferentes concentrações, de acordo com a Tabela 1. Uma adequada homogeneização foi realizada entre os líquidos antes da incorporação do polímero da resina acrílica. As Figuras 2A–2D ilustram a realização desta mistura.

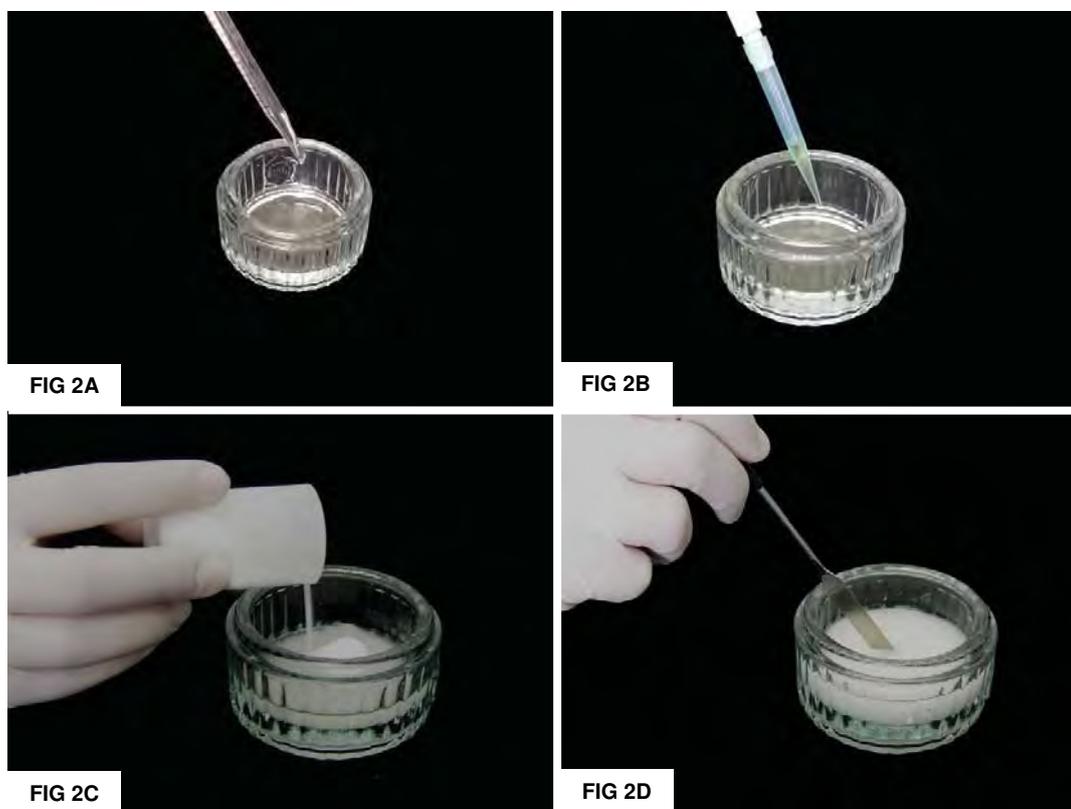


FIGURA 2A - Monômero da resina acrílica colocado em pote de vidro com auxílio de pipeta manual. FIGURA 2B - TBAEMA adicionado ao monômero através de micropipeta manual. FIGURA 2C - Pó da resina acrílica incorporado a mistura. FIGURA 2D - Mistura do pó e do líquido com auxílio de espátula no 24.

Ao atingir a fase plástica, a massa de resina acrílica foi adaptada sobre a lâmina de vidro (Figura 3), e em seguida, a mufla foi fechada e levada a uma prensa hidráulica⁴⁶.

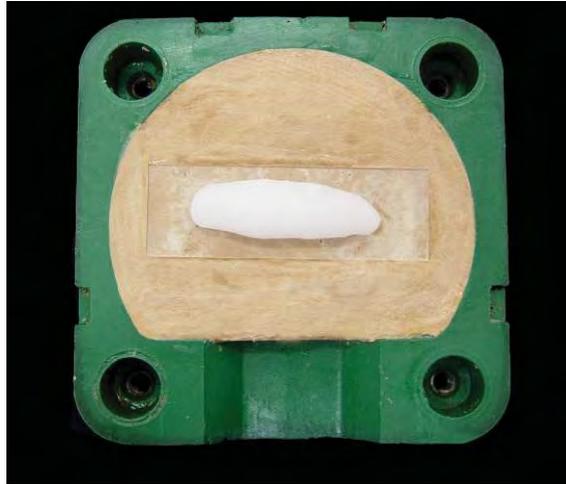


FIGURA 3 - Resina colocada sobre a lâmina de vidro em mufla plástica.

A prensagem da resina acrílica foi realizada aplicando-se cargas graduais de 0,5, 0,8 e 1,0 tonelada-força (tnf). Nesta última carga, a mufla foi mantida sob a prensa por cerca de 30 minutos⁴⁶ (Figura 4) e fechada com auxílio de parafusos próprios.



FIGURA 4 - Mufla mantida sob a prensa por 30 minutos.

Posteriormente, a mufla foi levada para polimerização dos espécimes em forno de micro-ondas da marca Continental, modelo AW-30 (Figura 5), no ciclo estabelecido pelo fabricante (3 minutos a 320W + 4 minutos a 0W + 3 minutos a 720W) da resina acrílica Onda-Cryl.



FIGURA 5 - Forno de micro-ondas da marca Continental utilizado para polimerização da resina acrílica.

Em seguida, a mufla foi resfriada sobre bancada por uma noite⁴⁶ e, então, os espécimes foram desincluídos (Figura 6). Os excessos das bordas dos espécimes foram retirados utilizando-se fresa Maxi-cut e micromotor.



FIGURA 6 - Espécime obtido após desinclusão e acabamento.

Estes espécimes foram então adequados para cada um dos protocolos de acordo com as especificações dos equipamentos a serem utilizados, ou seja, foram transformados em pó ou em monólito de, no máximo, 12 mm x 12 mm de comprimento (tamanho da porta-amostra).

4.2.2 Análise em FTIR, XPS-ESCA e DSC

Os grupos foram submetidos a cada um dos protocolos descritos abaixo:

4.2.2.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espécimes foram submetidos à análise em Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), onde foi avaliada a interação química entre a resina acrílica para base protética e o TBAEMA.

Estas análises foram realizadas com auxílio de um equipamento Nexus 6700 (Figura 7), na região de comprimento de onda entre 400 a 3500 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , após 64 varreduras, pelo método de transmitância. O objetivo foi realizar um controle do processo de polimerização da resina acrílica na presença do TBAEMA nas diferentes concentrações (0%, 1%, 2%, 3% e 4%), evidenciando se ocorreu uma reação de copolimerização. A ocorrência deste tipo de reação garantiria a estabilidade (fixação química) do composto na matriz da resina acrílica⁴².



FIGURA 7 - Equipamento Nexus 6700 acoplado a computador para registro digital das análises.

Inicialmente, os espécimes foram transformados em pó e macerados com brometo de potássio (KBr) na proporção de 2mg de amostra para 100 mg de KBr durante 20 minutos, para que houvesse igualdade no tamanho das partículas desses materiais e uma adequada mistura entre eles (Figura 8).



FIGURA 8 - KBr + amostra sendo macerados.

Após a maceração, procedeu-se a prensagem da mistura KBr + amostra (Figura 9A) para confecção de pequenos discos, que foram submetidos à leitura pelo equipamento Nexus 6700 (Figura 9B).



FIG 9A

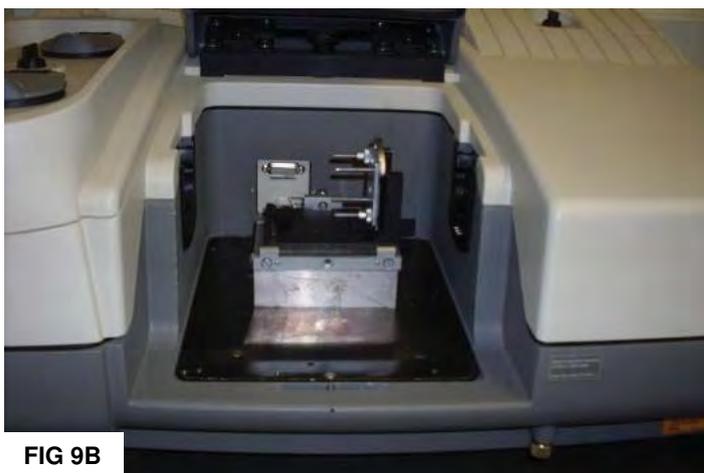


FIG 9B

FIGURA 9A - Amostra colocada no interior de um dispositivo e levada à prensa onde foi aplicada força de 3 toneladas. FIGURA 9B - Amostra colocada em uma placa que foi adaptada ao equipamento onde se realizou o teste.

Uma vez que a função do KBr é atuar como “background”, este equipamento possui a capacidade de excluir o KBr no momento da leitura e considerar na análise apenas o material da amostra (Figuras 10A e 10B).

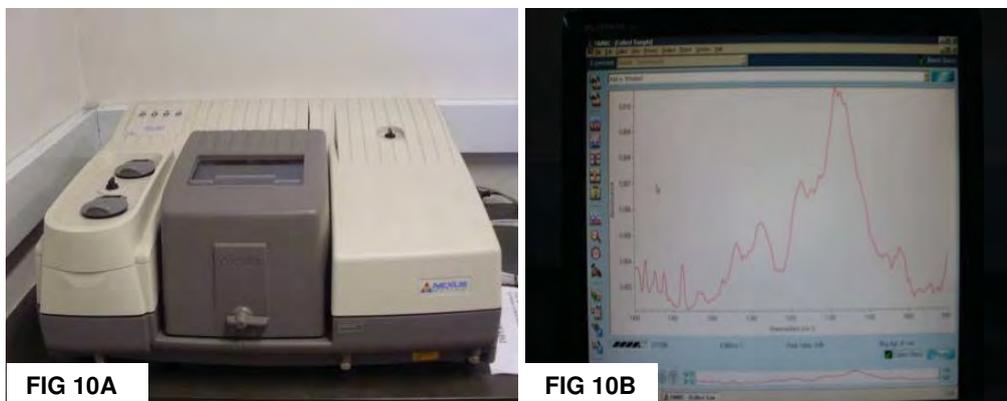


FIGURA 10A - Equipamento fechado promovendo a leitura da amostra.
FIGURA 10B - Registros observados digitalmente após a leitura da amostra.

4.2.2.2 Espalhamento Superficial de Elétrons com Análise Química (XPS-ESCA)

Os espécimes foram submetidos ao espalhamento superficial de elétrons com análise química, cujo objetivo foi avaliar a composição química de suas camadas superficiais (três primeiras monocamadas) e complementar as análises de espectroscopia de infravermelho, avaliando a presença de possíveis grupos químicos C-N presentes na superfície dos corpos de prova. Dado que são estes grupos que conferem a característica antimicrobiana ao TBAEMA²⁴, sua presença na superfície dos corpos de prova seria um resultado no sentido de garantir a possível atividade antimicrobiana do sistema MMA/ TBAEMA. Este experimento foi realizado com auxílio da técnica de

espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), empregando-se o espectromicroscópio de superfícies Kratos XSAM HS. As etapas da realização deste teste são demonstradas nas Figuras 11-14.



FIGURA 11 - Espectromicroscópio de superfícies Kratos XSAM HS.

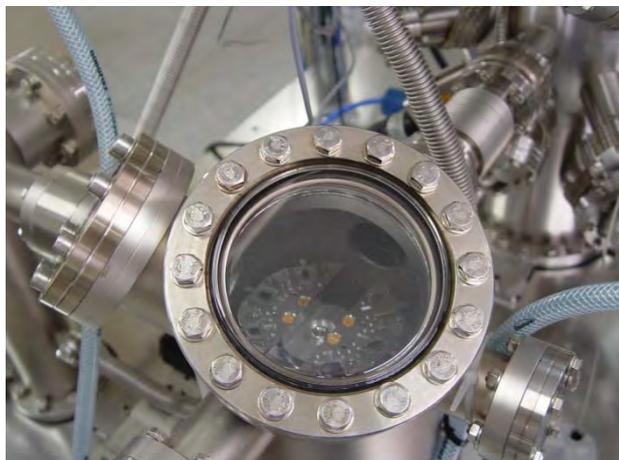


FIGURA 12 - Dispositivo onde as amostras são colocadas para que a análise seja realizada.



FIGURA 13 - Centralização da amostra a ser analisada.



FIGURA 14 - Registro digital.

4.2.2.3 Análise Térmica Via Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Os espécimes foram submetidos à análise térmica via calorimetria diferencial de varredura, cujo objetivo foi avaliar a influência da incorporação do TBAEMA na temperatura de transição vítrea da resina acrílica. Estas análises permitiram, de forma qualitativa, confirmar se o efeito da adição tem natureza puramente de mistura ou se há de fato uma copolimerização. Para realização destas análises foi utilizado um equipamento DuPont DSC 20120TA, cujo processo consistiu de uma varredura térmica à velocidade de aquecimento controlada em 10 °C/min, em atmosfera de nitrogênio e com aquecimento programado para o intervalo de 25 a 140°C. As etapas da realização deste teste são demonstradas nas Figuras 15 - 20.



FIGURA 15 - Equipamento para Análise Térmica Via Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).



FIGURA 16- Dispositivos onde as amostras são colocadas para a realização do teste.

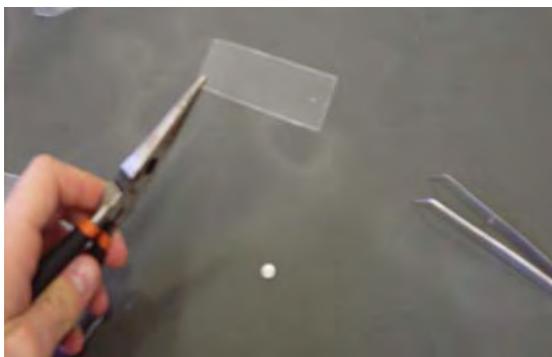


FIGURA 17 - Amostra sendo quebrada em pequenos pedaços.



FIGURA 18 - Dispositivo sendo vedado após colocação da amostra em seu interior.



FIGURA 19 - Forno do DSC fechado e iniciado fluxo de calor sobre as amostras.

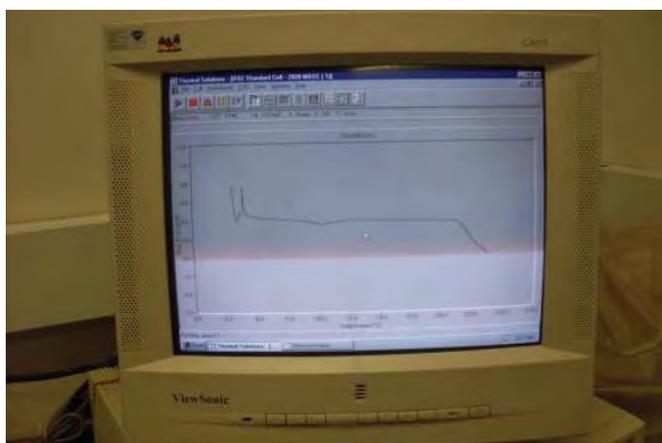


FIGURA 20 - Registro digital.

4.2.3 Obtenção dos espécimes para análise de resistência à flexão

Para o ensaio de resistência à flexão, os espécimes foram obtidos por meio de um padrão metálico com as seguintes dimensões: 67 mm x 12 mm x 5,3 mm (Figura 21A). Essas medidas são superiores às recomendadas pela ISO/FDIS 1567²⁰ para esse tipo de ensaio mecânico (Figura 21B) para possibilitar o acabamento dos espécimes com lixas de diferentes granulações e atingir, assim, as dimensões recomendadas, que são 65 mm x 10 mm x 3,3 mm.

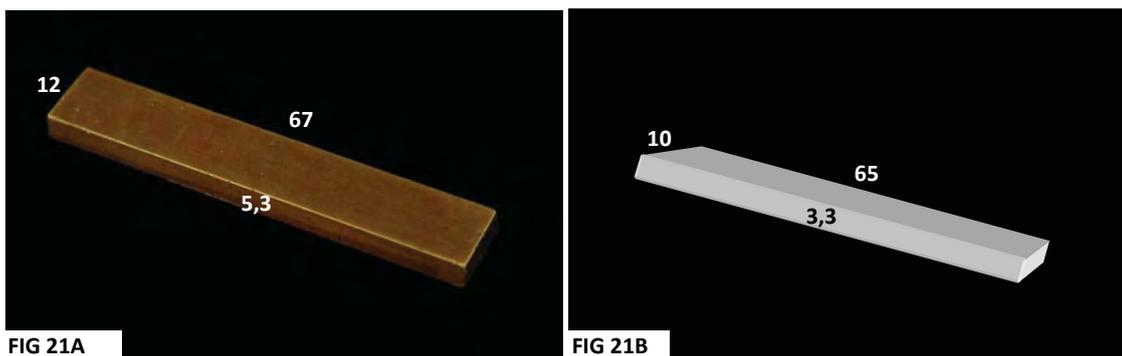


FIGURA 21A - Padrão metálico para obtenção dos espécimes em resina acrílica para o ensaio de flexão. FIGURA 21B - Medidas em milímetros do espécime, para o ensaio de flexão, recomendadas pela ISO/FDIS 1567.

Para facilitar a remoção do padrão metálico após a inclusão, cada padrão foi envolvido individualmente em silicone para inclusão. Uma matriz de madeira¹ foi utilizada para se obter uma quantidade padrão de silicone para todas as inclusões e uma correta moldagem do padrão metálico (Figura

22A). O padrão metálico foi posicionado no interior dessa matriz e o silicone foi corretamente acomodado sobre o mesmo. Então, esse conjunto foi levado a uma prensa hidráulica e mantido sob carga de 0,5 tnf até a polimerização completa do silicone (Figura 22B).

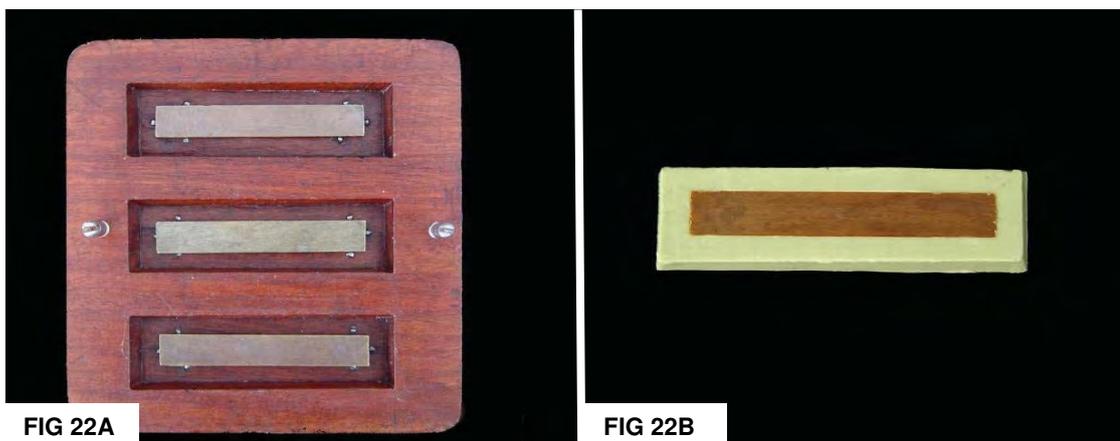


FIGURA 22A - Padrões metálicos posicionados no interior das lojas na matriz de madeira. FIGURA 22B - Conjunto silicone/ padrão metálico, após a polimerização do silicone.

Em seguida, cada conjunto silicone / padrão metálico foi incluído individualmente em gesso pedra espatulado mecanicamente na proporção água / pó de 30 ml / 100 g, utilizando-se muflas plásticas (Figura 23).

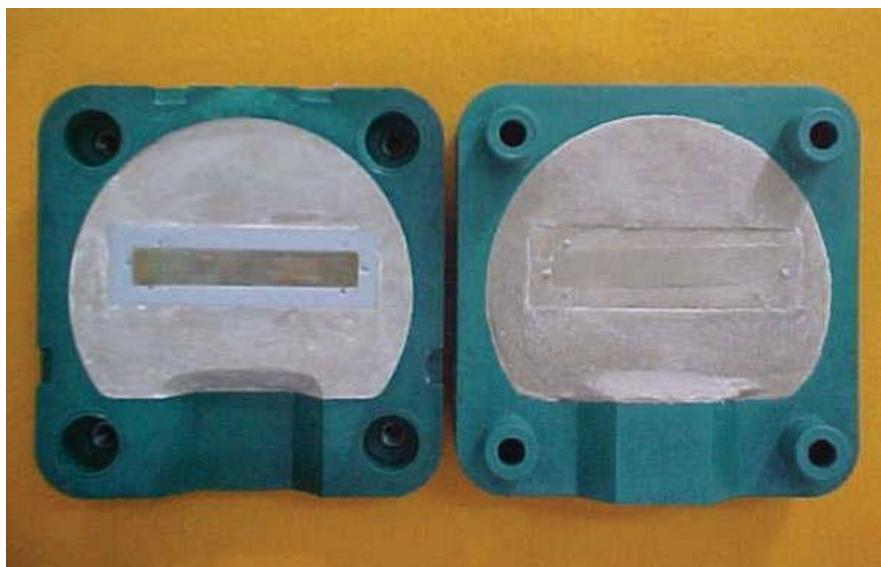


FIGURA 23 - Conjunto silicone/ padrão metálico incluído em mufla plástica.

Após abertura da mufla, o padrão metálico foi removido e realizou-se isolamento do gesso com Cel-Lac. A proporção e manipulação pó/líquido da resina acrílica foram realizadas de acordo com as recomendações do fabricante, sendo que o polímero da resina acrílica foi pesado em uma balança de precisão eletrônica e o líquido (monômero) foi mensurado com o auxílio de uma pipeta. O TBAEMA foi adicionado ao líquido da resina acrílica, em substituição ao monômero, em diferentes concentrações (1%, 2%, 3% e 4% vol/vol) como descrito anteriormente (Tabela 1 e Figuras 2A - 2D) e após atingir a fase plástica, a mistura foi colocada no interior do silicone previamente incluído em mufla plástica para posterior prensagem.

A prensagem foi realizada sob prensa hidráulica em duas etapas, uma prensagem inicial e uma final. Para a prensagem inicial, uma carga de 0,5 toneladas foi exercida e, logo após, a mufla foi aberta e os excessos de resina eliminados com auxílio de um buril de Le Cron. Durante a prensagem final, cargas de 0,5, 0,8 e 1,0 tnf foram exercidas gradativamente sobre a mufla, de acordo com as recomendações do fabricante para evitar deformações deste tipo de mufla.

Para uma correta acomodação da resina no interior do molde em silicone e uma agregação adequada do monômero ao polímero da resina acrílica, um período de 30 minutos¹ foi aguardado sob a carga de 1,0 tnf na prensa. Posteriormente, as muflas foram fechadas com auxílio de parafusos próprios e, então, levadas para polimerização em forno de micro-ondas (Figura 5) da marca Continental (modelo AW-30) no ciclo estabelecido pelo fabricante (3 minutos a 320W + 4 minutos a 0W + 3 minutos a 720W) da resina acrílica Onda-Cryl.

Após a polimerização, as muflas foram deixadas em repouso por uma noite sobre a bancada e posteriormente foram abertas a para desinclusão dos espécimes⁴⁶.

O acabamento dos espécimes foi realizado em uma máquina politriz (Aropol 2V) com auxílio de duas matrizes metálicas. Uma delas permitiu o desgaste seletivo da espessura (Figura 24A) e a outra o desgaste

tanto na largura como no comprimento do espécime (Figura 24B) o que possibilitou atingir as dimensões recomendadas pela norma ISO/FDIS 1567.

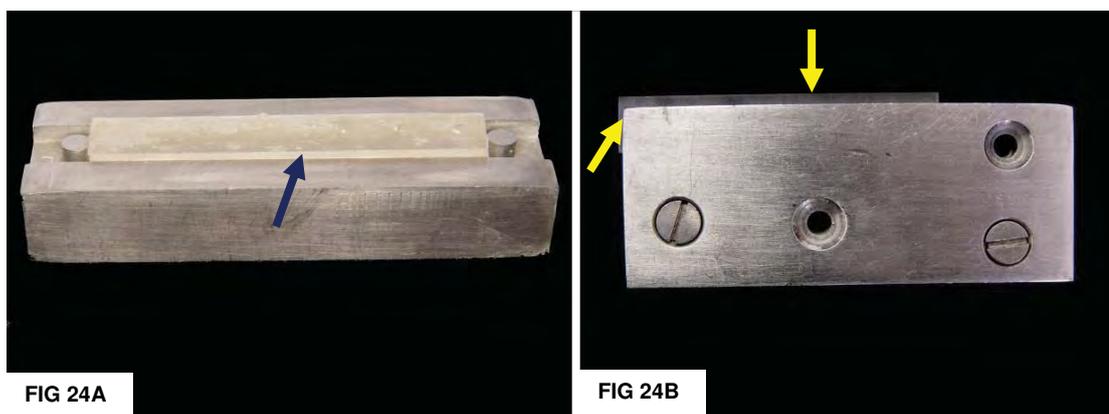


FIGURA 24A - Espécime posicionado em matriz metálica, com seta indicando a espessura em excesso. FIGURA 24B - Espécime posicionado em matriz metálica com setas indicando largura e comprimento em excesso.

Foram utilizadas lixas d'água para acabamento com granulações de 280 e 320 para o desgaste inicial e 400 e 600 para o desgaste final dos espécimes (Figura 25A - 25C) Após acabamento (Figura 25D), os espécimes foram armazenados em água destilada à 37° C por 50 ± 2 h previamente ao ensaio mecânico¹.

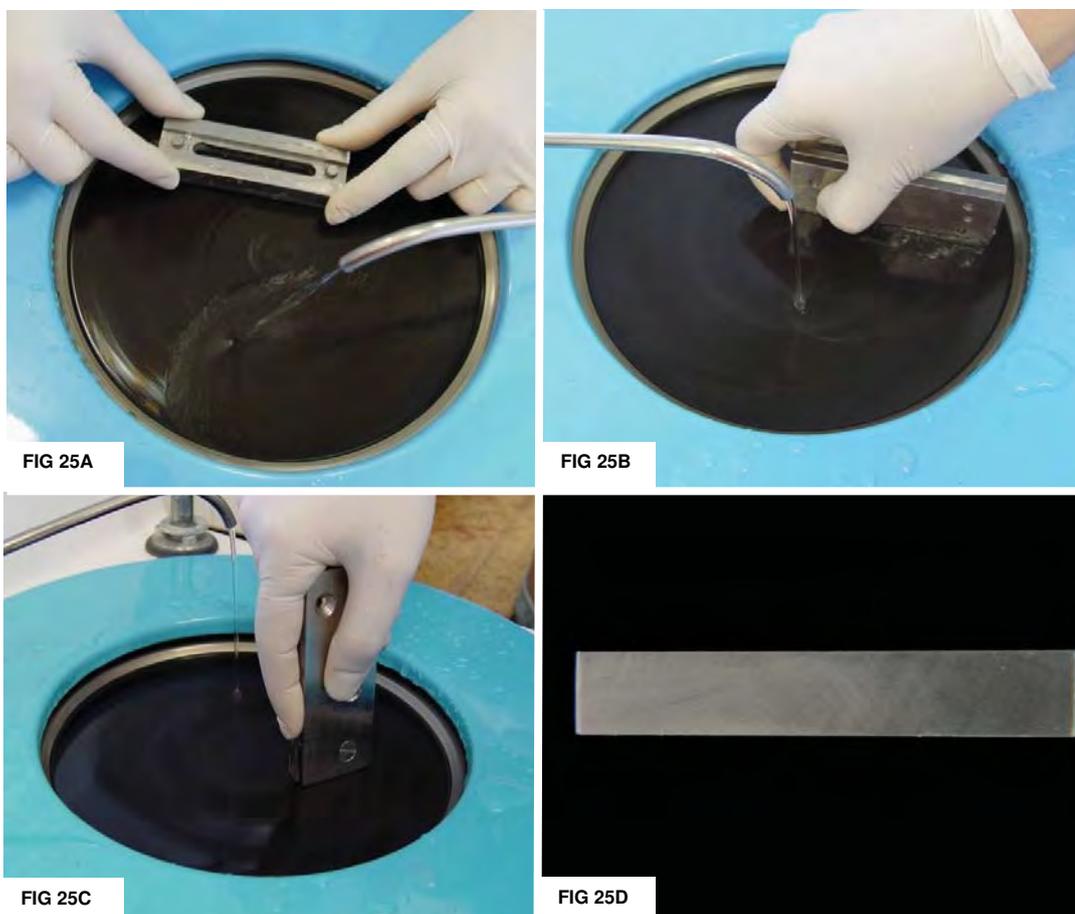


FIGURA 25A - Acabamento realizado na máquina poltriz (Aropol 2V) com o auxílio de matrizes metálicas, possibilitando desgaste em espessura. FIGURA 25B - Desgaste em largura. FIGURA 25C - Desgaste em comprimento. FIGURA 25D - Espécime após acabamento.

4.2.3.1 Análise da resistência à flexão

Cada espécime foi submetido ao ensaio de flexão em três pontos em uma máquina de ensaios mecânicos *Material Test System (MTS-810)* (Figura 26A). Este equipamento é conectado a um computador, o qual possui um software que analisa e registra graficamente o comportamento do material frente à aplicação de cargas (Figura 26B).



FIG 26A



FIG 26B

FIGURA 26A - Máquina de ensaios mecânicos Material Test System (MTS-810). FIGURA 26B - Computador com software que analisa e registra graficamente o comportamento do material frente à aplicação de cargas.

As cargas foram aplicadas de forma perpendicular e centralmente a cada espécime sob uma velocidade constante de 5,0 mm/ min, até ser registrada a carga máxima em Newtons (Figura 27A – 27D).

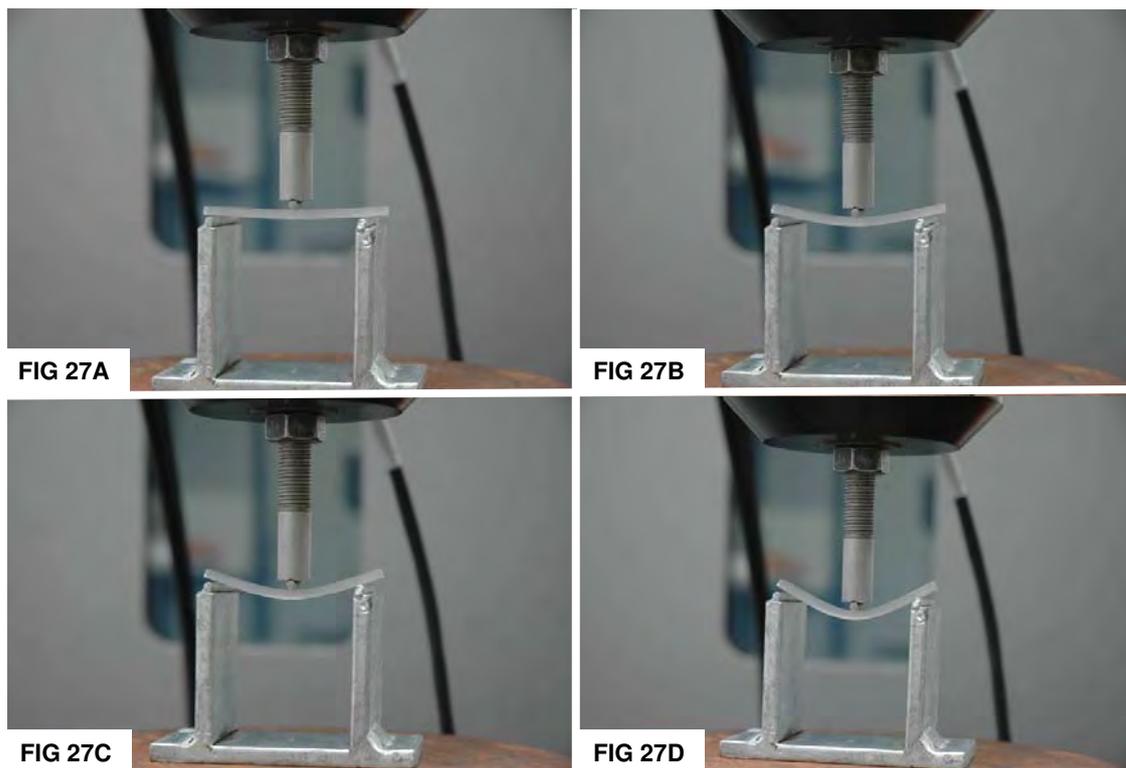


FIGURA 27A - 27D - Aplicação de cargas de forma perpendicular e centralmente a cada espécime sob uma velocidade constante de 5mm/min, até ser registrada a carga máxima em Newtons.

Após a obtenção do registro da carga máxima, aplicou-se a seguinte fórmula para se obter o valor da resistência à flexão em MegaPascal (MPa):

$$F_s = \frac{3Fl}{2bh^2}$$

Onde:

F_s = resistência à flexão

F = carga máxima obtida a partir do ensaio mecânico

l = distância entre os suportes (= 50 mm)

b = média aritmética da largura do espécime, em milímetros, mensurado antes do ensaio mecânico

h = média aritmética da espessura do espécime, em milímetros, mensurado antes do ensaio mecânico

Dessa forma, obteve-se o valor de resistência à flexão de cada espécime de resina acrílica num total de cinco grupos avaliados.

Planejamento experimental

A análise dos dados obtidos a partir de análises em FTIR, ESCA e DSC foi realizada de forma descritiva. Para a realização de cada teste um espécime por grupo³⁸ foi utilizado.

O número de espécimes para cada grupo para o ensaio de flexão foi baseado na literatura ($n=10$)¹ e confirmado por meio de estudo piloto. A variável resistência à flexão foi submetida a um fator de variação (adição de TBAEMA) com 5 níveis, correspondentes as diferentes concentrações do metacrilato (0%, 1%, 2%, 3% e 4% vol/vol). A variável estudada apresentou aderência a distribuição normal e homogeneidade de variâncias. Dessa forma, foi testada por meio de análise de variância a um fator (ANOVA), seguida pelo teste HSD de Tukey para comparações múltiplas. Ambos os testes foram empregados com níveis de significância de 0,05.

RESULTADO

5 RESULTADO

5.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os resultados obtidos a partir da análise de Espectroscopia de Infravermelho em amostras de resina acrílica contendo as diferentes concentrações de TBAEMA (1%, 2%, 3% e 4%) podem ser observados nos Gráficos 1 - 4.

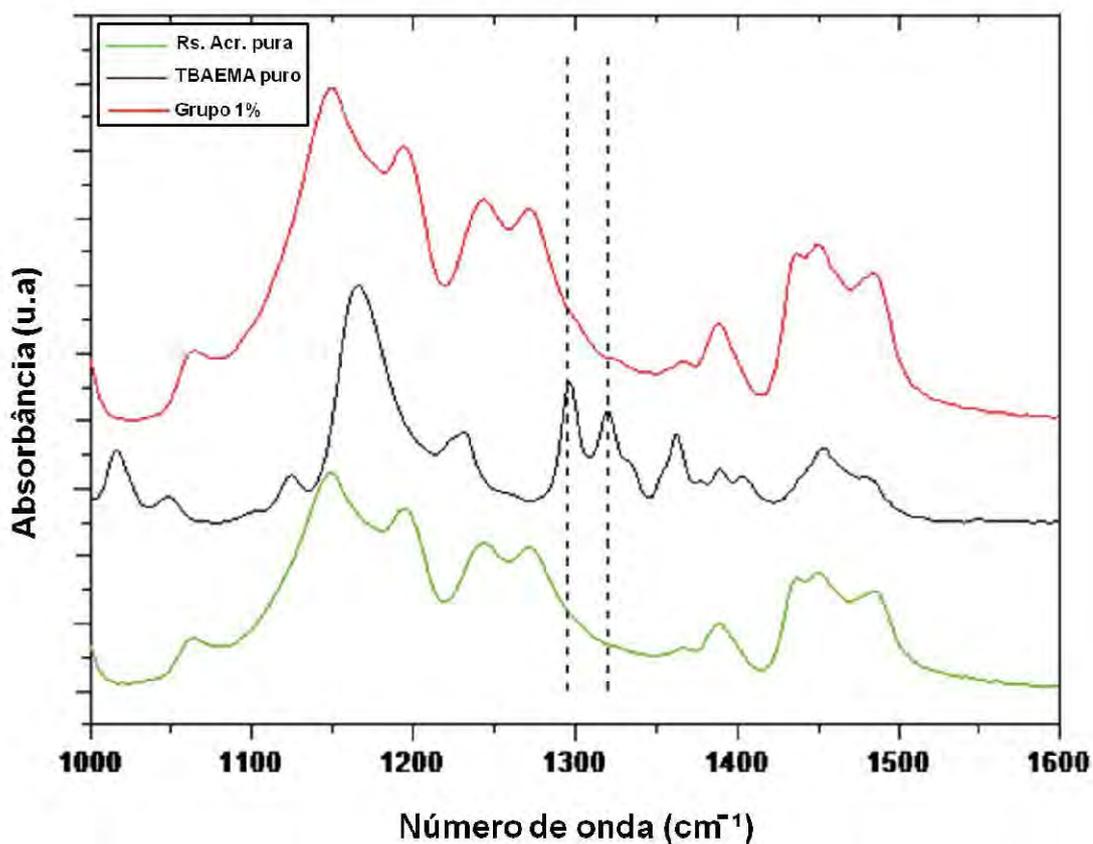


GRÁFICO 1 - Comparativo das espectroscopias das amostras de resina acrílica pura (controle), TBAEMA puro e 1%. Observam-se bandas de absorção (região pontilhada) no espectro do espécime contendo TBAEMA 1%, na região entre 1300-1325 cm^{-1} , que estão ausentes em espécimes de resina acrílica pura.

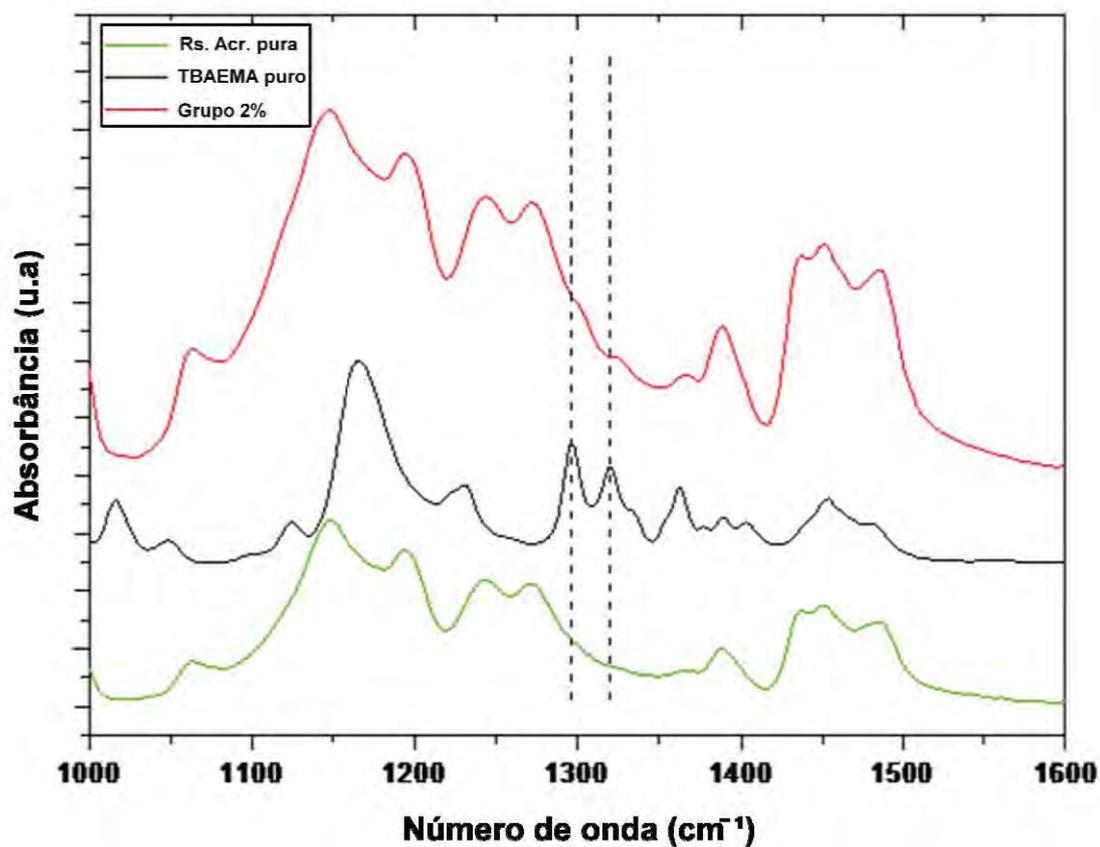


GRÁFICO 2 - Comparativo das espectroscopias das amostras de resina acrílica pura (controle), TBAEMA puro e 2%. Observam-se bandas de absorção (região pontilhada) no espectro do espécime contendo TBAEMA 2%, na região entre 1300-1325 cm⁻¹, que estão ausentes em espécimes de resina acrílica pura.

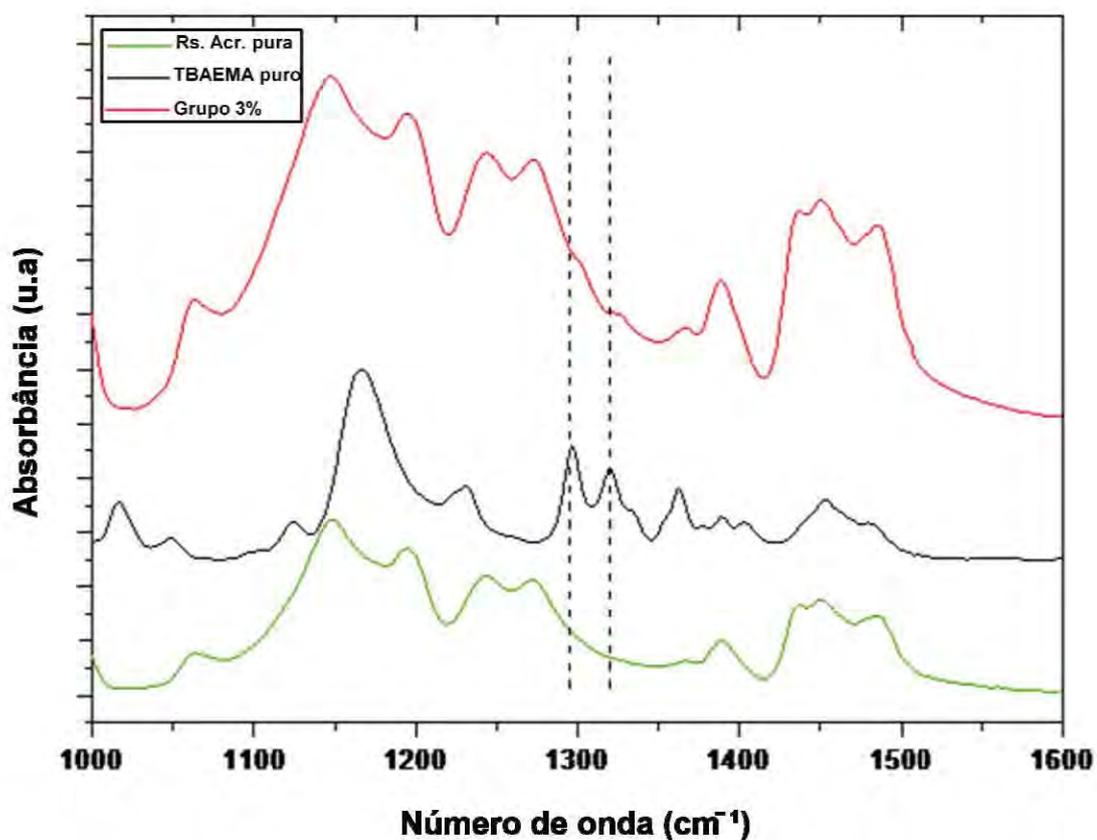


GRÁFICO 3 - Comparativo das espectroscopias das amostras de resina acrílica pura (controle), TBAEMA puro e 3%. Observam-se bandas de absorção (região pontilhada) no espectro do espécime contendo TBAEMA 3%, na região entre 1300-1325 cm⁻¹, que estão ausentes em espécimes de resina acrílica pura.

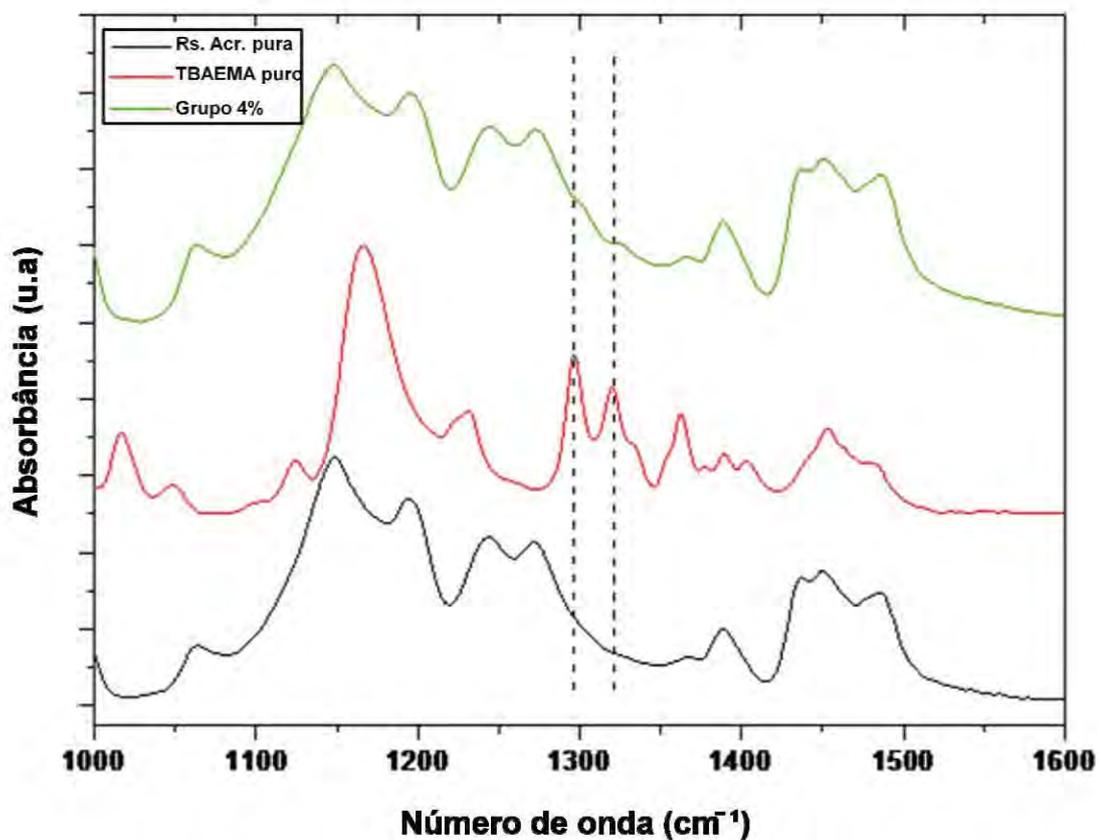


GRÁFICO 4 - Comparativo das espectroscopias das amostras de resina acrílica pura (controle), TBAEMA puro e 4%. Observam-se bandas de absorção (região pontilhada) no espectro do espécime contendo TBAEMA 4%, na região entre 1300-1325 cm^{-1} , que estão ausentes em espécimes de resina acrílica pura.

Pode-se afirmar que houve copolimerização entre a resina acrílica e o TBAEMA. A evidência deste fato está na presença das bandas de absorção observadas nos espectros dos espécimes contendo TBAEMA (1%,

2%, 3% e 4%), na região entre 1300-1325 cm^{-1} , que estão ausentes no espécime de resina acrílica pura.

5.2 Espalhamento Superficial de Elétrons com Análise Química (XPS-ESCA)

Os resultados obtidos através de análise em XPS-ESCA estão apresentados na Tabela 2. A porcentagem atômica de Nitrogênio na superfície dos espécimes foi determinada para as diferentes concentrações de TBAEMA, após sua incorporação na resina acrílica Onda-Cryl.

Tabela 2 - Porcentagem atômica de Nitrogênio na superfície dos espécimes

Grupo	% de Nitrogênio na superfície
1%	0,36
2%	0,54
3%	0,35
4%	0,20

Observou-se que a incorporação de TBAEMA na resina acrílica resultou em diferentes porcentagens atômicas de Nitrogênio na superfície dos corpos de prova. O grupo 2% apresentou os maiores valores (0,54%) e o grupo 4% apresentou os menores (0,20%). As porcentagens atômicas de Nitrogênio na superfície dos espécimes representariam as porcentagens de grupos amina incorporados à resina acrílica com a adição de TBAEMA.

5.3 Análise Térmica Via Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Os resultados obtidos através de análise de DSC para as diferentes concentrações de TBAEMA na resina acrílica Onda-Cryl estão apresentados nos Gráficos 5 - 9.

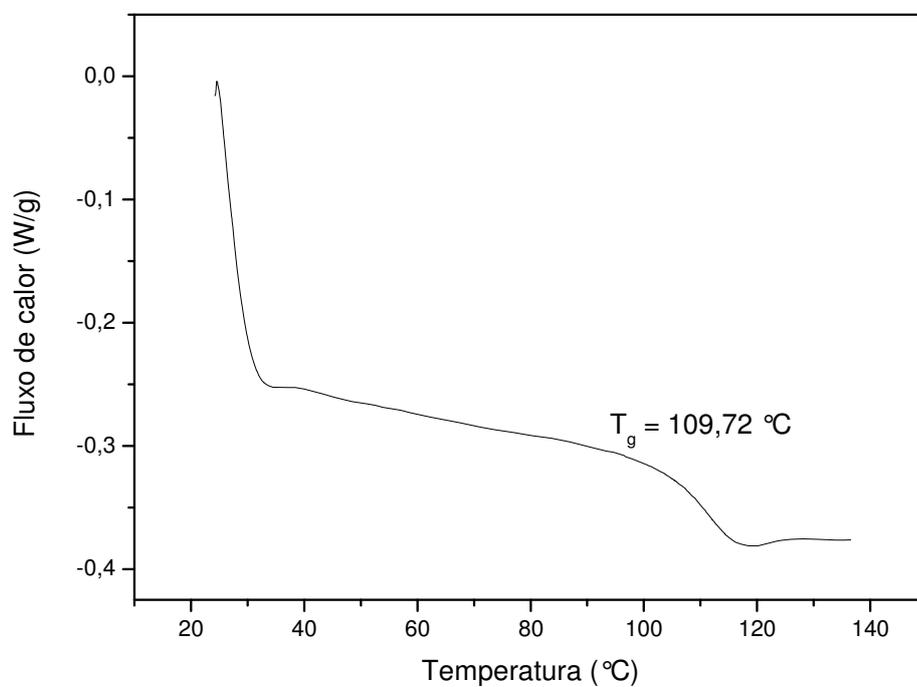


GRÁFICO 5 - Temperatura de transição vítrea da resina acrílica Onda-Cryl pura (controle).

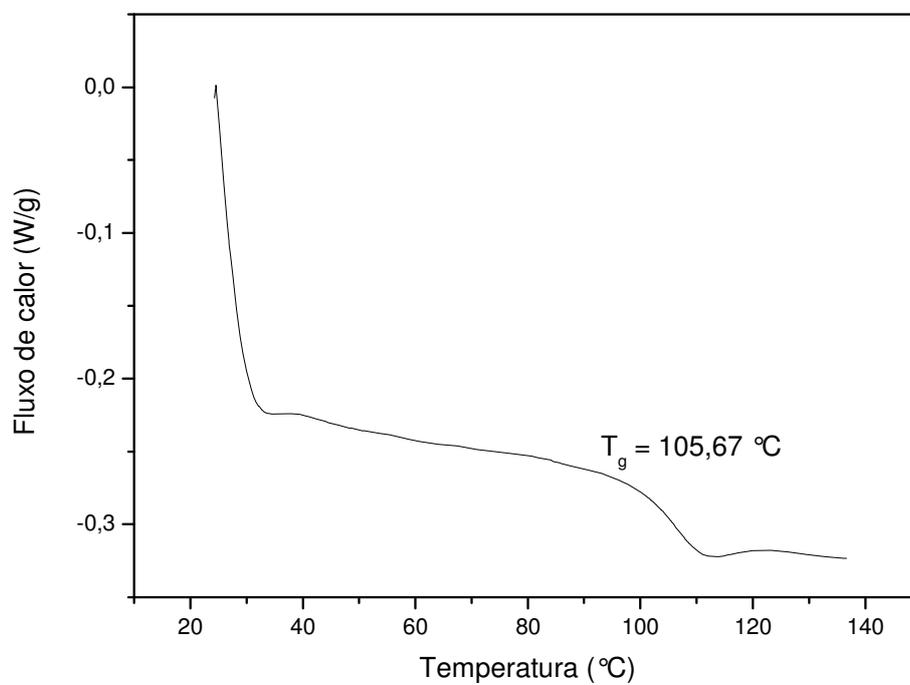


GRÁFICO 6 - Temperatura de transição vítrea da resina acrílica Onda-Cryl com 1% de TBAEMA.

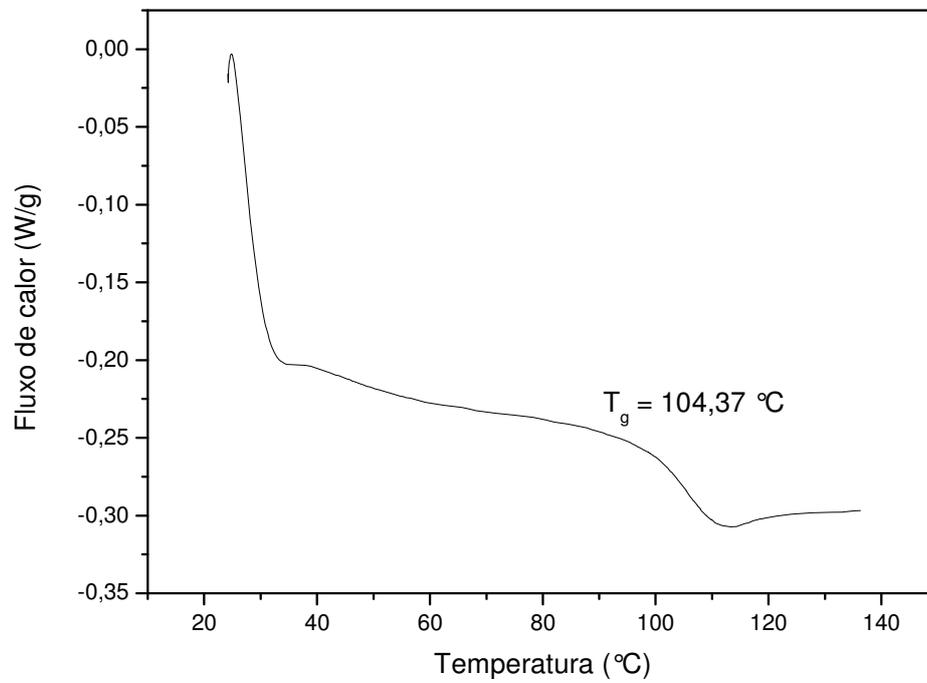


GRÁFICO 7 - Temperatura de transição vítrea da resina acrílica Onda-Cryl com 2% de TBAEMA.

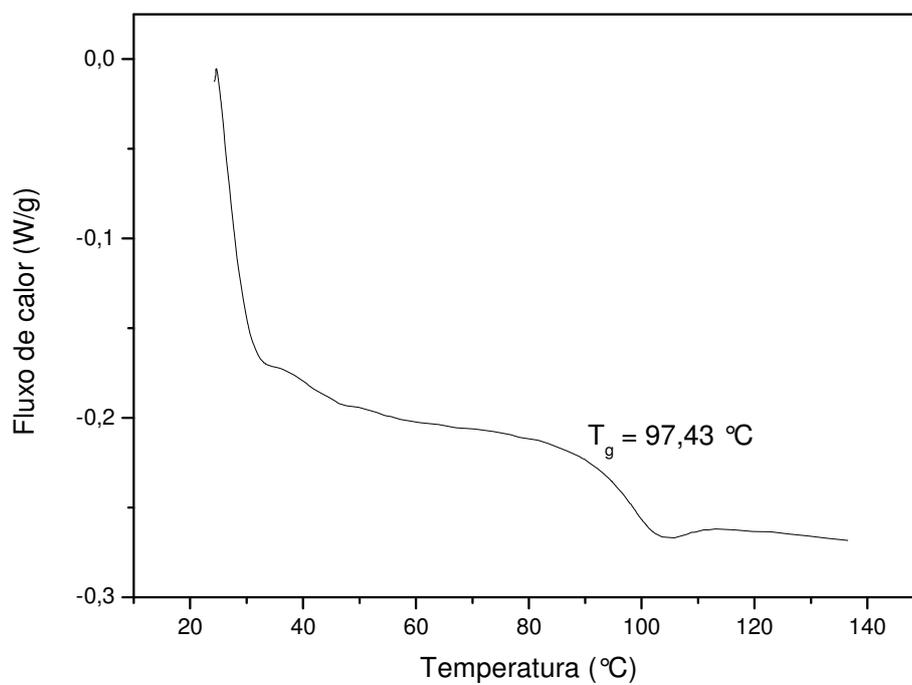


GRÁFICO 8 - Temperatura de transição vítrea da resina acrílica Onda-Cryl com 3% de TBAEMA.

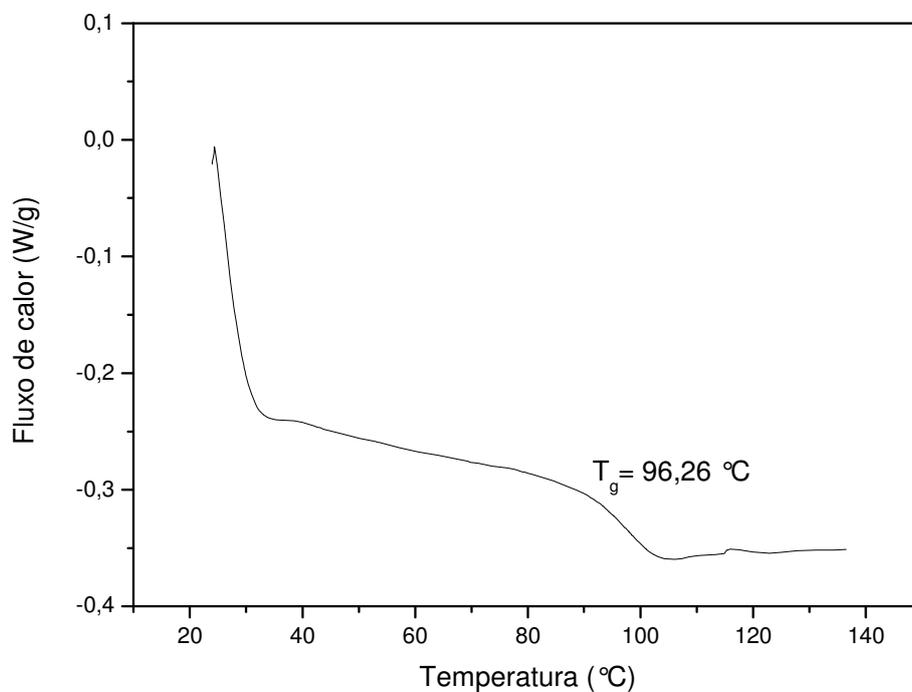


GRÁFICO 9 - Temperatura de transição vítrea da resina acrílica Onda-Cryl com 4% de TBAEMA.

O Gráfico 10 demonstra o efeito da incorporação de TBAEMA sobre a temperatura de transição vítrea da resina acrílica Onda-Cryl para todos os grupos avaliados.

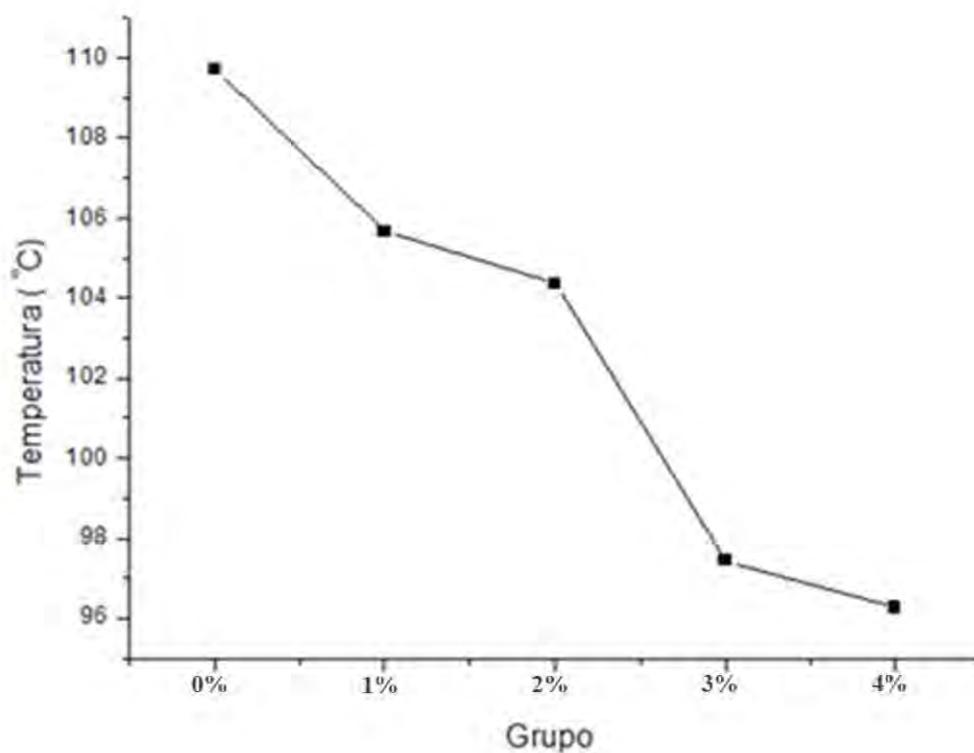


GRÁFICO 10 - Efeito da incorporação de diferentes concentrações de TBAEMA sobre a temperatura de transição vítrea da resina acrílica Onda-Cryl.

Observou-se que a incorporação de TBAEMA promoveu uma redução na temperatura de transição vítrea da resina acrílica. A queda mais acentuada da Tg foi observada entre as concentrações de 2% e 3% (de 104,37°C para 97,43°C).

5.4 Análise de resistência à flexão

No segundo momento deste estudo, foi avaliada a resistência à flexão da resina acrílica Onda-Cryl após a incorporação das diferentes concentrações de TBAEMA.

Na Tabela 3 são apresentados os valores de resistência à flexão, em MPa, de cada espécime de resina acrílica para todos os grupos avaliados, e na Tabela 4 é apresentada a análise de variância para a avaliação do efeito da adição de TBAEMA sobre a resistência à flexão da resina acrílica estudada.

Tabela 3 - Valores de resistência à flexão, em MPa, de cada espécime de resina acrílica para todos os grupos avaliados, e respectivas médias, desvios-padrão e coeficientes de variação.

Espécime	Grupo Controle	Grupo 1%	Grupo 2%	Grupo 3%	Grupo 4%
1	96,0	93,1	73,6	49,0	65,9
2	88,0	57,4	68,4	77,2	59,9
3	97,8	79,2	67,7	49,2	60,8
4	91,2	88,0	78,8	69,4	63,0
5	93,4	82,0	67,9	72,4	79,9
6	98,4	76,9	93,1	78,1	70,7
7	88,3	95,8	55,9	79,1	68,7
8	83,7	66,7	56,8	57,1	68,8
9	82,5	66,1	53,4	66,4	64,4
10	92,4	64,8	56,2	46,2	70,4
Média	91,2	77,0	67,8	64,4	67,2
Desvio-padrão	± 5,5	± 13,0	± 12,5	± 13,0	± 5,9
CV	6,1	16,9	16,2	20,1	8,7

Tabela 4 - Análise de variância para a avaliação do efeito da adição de TBAEMA sobre a resistência à flexão da resina acrílica

Fonte de variação	SQ	gl	QM	F	P
Adição de TBAEMA	4863,768	4	1215,942	10,910	< 0,001*
Resíduo	5015,304	45	111,451		
Total	9879,072	59			

* Significante ($P < 0,05$)

Observou-se que a adição do TBAEMA à resina acrílica influenciou significativamente os resultados ($p < 0,05$). Para identificar os grupos que sofreram esta influência foram realizadas comparações múltiplas de médias pelo teste HSD de Tukey. O resultado obtido pode ser visualizado no Gráfico 11 em que letras maiúsculas iguais representam semelhança estatística.

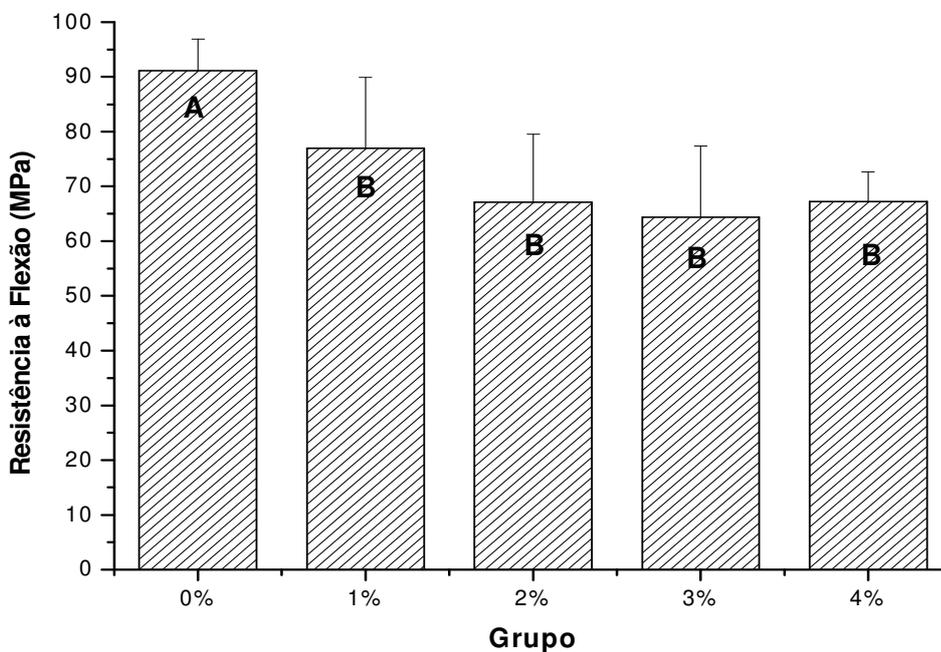


GRÁFICO 11 - Resistência à flexão para a resina acrílica Onda-Cryl, de acordo com a concentração de TBAEMA. Letras maiúsculas idênticas representam semelhança estatística (Teste HSD de Tukey, $p < 0,05$).

Em geral, foi observado que a resistência a flexão diminuiu numericamente à medida que se aumentou a concentração de TBAEMA na resina acrílica. O teste HSD de Tukey demonstrou que houve diferença estatisticamente significativa entre o grupo controle ($91,2 \pm 5,5$) e os grupos 1% ($77,0 \pm 13,0$), 2% ($67,2 \pm 12,5$), 3% ($64,4 \pm 13,0$) e 4% ($67,2 \pm 5,9$). Porém, os grupos de 1 a 4% não apresentaram diferenças estatisticamente significantes entre eles.

DISCUSSÃO

6 DISCUSSÃO

Na Odontologia, diversas tentativas de incorporar agentes antifúngicos ou antissépticos a resinas acrílicas para base protética ou a materiais reembasadores têm sido relatadas, pois outros métodos utilizados como educação e motivação tornam-se difíceis de serem implantados principalmente em pacientes que apresentam redução da destreza manual e/ou perda de memória^{7,47}. Neste contexto, resinas acrílicas para base de prótese com propriedades antimicrobianas poderiam ajudar muitos pacientes usuários de próteses totais e parciais removíveis a melhorar a saúde oral, uma vez que a colonização da superfície protética por microrganismos patogênicos seria reduzida. Contudo, até o presente momento seu sucesso é limitado⁴⁷, pois diversos relatos têm mostrado que diversos agentes antimicrobianos, quando incorporados à resina acrílica, perdem seu efeito com o passar do tempo²⁸ e reduzem a propriedades mecânicas das resinas acrílicas^{7,11-12,22,39,42,55}.

A utilização de polímeros^{24,47,54,56,58} ou monômeros^{11-12,17,19,39,42-43} antimicrobianos representa uma alternativa plausível para amenizar ou solucionar tais problemas, pois algumas dessas substâncias garantem propriedades mecânicas mais estáveis^{11,19,56} e são potencialmente resistentes à aderência microbiana^{11,17,43,56}, uma vez que diminuem a molhabilidade superficial^{43,56} e permanecem unidas à cadeia polimérica da

resina acrílica por meio da copolimerização com os monômeros metacrilatos^{19,42,47}. Nesses casos a ação antimicrobiana ocorre pelo simples contato da bactéria com a superfície modificada^{19,39,54}. O metacrilato 2-terbutilaminoetil (TBAEMA) é uma substância policatiônica que pode unir-se quimicamente à resina acrílica e apresentar atividade antimicrobiana devido a presença de grupos amina em sua composição^{24,54}.

Foi nosso objetivo neste trabalho observar após a incorporação do TBAEMA à resina acrílica Onda-Cryl, se houve de fato uma reação de copolimerização entre o TBAEMA e a resina acrílica ou se a natureza foi apenas de mistura. Isso pode ser constatado por meio de análise de FTIR, cujos resultados obtidos (Gráficos 1 – 4) para amostras contendo TBAEMA comprovaram que houve reação de copolimerização, ou seja, o grupo metacrilato uniu-se quimicamente à resina acrílica. Tal união é verificada por meio do aumento das bandas de absorção presentes na resina modificada que estão ausentes nas amostras controle (resina acrílica pura e TBAEMA puro), na região entre 1300-1325 cm^{-1} . Estes resultados corroboram com os achados por Park et al.⁴² (2009) que ao incorporarem grupos carboxila a uma resina acrílica observaram o aumento das bandas de absorção da resina modificada, o que indicaria a incorporação de tais grupos ao PMMA. Este tipo de reação é importante, pois garantiria o efeito antimicrobiano da resina acrílica.

Da mesma maneira, Pesci-Bardon et al.⁴⁷ (2006) adicionaram à resina acrílica um composto amônio quaternário e afirmaram que o produto foi incorporado diretamente na estrutura molecular da resina, onde permaneceu unido sem ser liberado, exercendo efeito antimicrobiano.

Segundo Ottersbach, Sosna³⁷ (2003), os grupos amina que permanecem unidos a cadeia principal do metacrilato podem resultar em atividade antimicrobiana. Neste estudo, as superfícies dos espécimes foram avaliadas por meio de XPS-ESCA para verificar a presença de grupos amina. Esta técnica é muito utilizada na área de engenharia para avaliar a composição química da superfície de vários tipos de materiais, incluindo os polímeros. Todos os elementos químicos, além do hidrogênio (H), podem ser detectados a uma profundidade de até 100Å³⁸.

Foram observados diferentes índices de Nitrogênio (Tabela 2) na superfície dos espécimes de todos os grupos de resina acrílica modificada. A porcentagem de Nitrogênio encontrada pode ser considerada quimicamente similar à porcentagem de grupos amina na superfície dos espécimes. Dessa forma, os resultados sugerem que a resina acrílica contendo TBAEMA poderia apresentar potencial antimicrobiano devido à presença de grupos amina na forma de NH em sua superfície. Contudo, estes resultados devem ser interpretados com cautela, pois embora seja conhecida a mínima porcentagem atômica de grupos amina presentes na superfície dos espécimes na forma de NH, não se sabe se esta molécula é reativa a ponto

de promover atividade antimicrobiana e outros estudos são necessários para responder a estas questões.

De modo geral, a resina Onda-Cryl comportou-se semelhantemente à resina acrílica utilizada no estudo realizado por Paleari³⁹. O autor incorporou TBAEMA à resina Lucitone 550 e observou que as porcentagens atômicas de Nitrogênio diminuíram à medida que a concentração do produto aumentou, contudo, nas mesmas concentrações utilizadas para a resina acrílica Onda-Cryl, a resina Lucitone 550 apresentou valores superiores nas porcentagens atômicas de Nitrogênio. Os grupos 3% e 4% da resina acrílica Onda-Cryl, semelhantemente ao grupo 2% da resina acrílica Lucitone 550, apresentaram baixas porcentagens atômicas de Nitrogênio sendo as maiores concentrações utilizadas no estudo.

Isso pode ser explicado devido a uma possível saturação do sistema PMMA/TBAEMA permitindo somente a incorporação de até 2% de TBAEMA para a resina acrílica Onda-Cryl, de modo que acima desta concentração o Nitrogênio seria volatilizado, ou ocorreria uma diminuição no grau de polimerização da resina acrílica nestes grupos, que poderia resultar numa menor quantidade de Nitrogênio presente na superfície dos espécimes. Outra possível explicação poderia ser o fato de que a resina acrílica Onda-Cryl apresentaria maior quantidade de monômeros residuais não reagidos que se ligam ao TBAEMA, ou ainda ao próprio teste, uma vez que o XPS-ESCA pode detectar elementos químicos até a uma profundidade

de 100Å. Neste caso, o TBAEMA poderia estar heterogeneamente disperso no interior da matriz da resina resultando em menores índices atômicos de Nitrogênio na superfície da resina avaliada.

No presente estudo também se avaliou o efeito da incorporação de TBAEMA sobre a temperatura de transição vítrea e resistência à flexão da resina acrílica Onda-Cryl. Durante a polimerização, o produto incorporado é difundido na estrutura polimérica da resina acrílica. Essa difusão depende do tempo, da temperatura, do produto, da estrutura polimérica e da temperatura de transição vítrea (Tg) do polímero¹¹. A temperatura de transição vítrea é um dos mais importantes parâmetros dos materiais poliméricos amorfos ou semicristalinos, e por ser uma propriedade inerente desses materiais, denota profundas consequências no seu potencial de aplicação^{26,48}.

Essa propriedade é comumente definida como a temperatura em que um polímero sofre a transição do estado vítreo para um estado semelhante a uma borracha sólida e, durante essa transição, ocorrem mudanças a nível molecular, que modificam a cadeia polimérica²⁶. Portanto, a Tg das resinas acrílicas utilizadas para base de próteses exerce uma influência significativa sobre as propriedades físicas e mecânicas, sobre o grau de conversão, presença de plastificantes e teor de umidade^{26,48}. Geralmente, o aumento do grau de polimerização da resina acrílica resulta em aumento da Tg, enquanto que a presença ou incorporação de plastificantes resulta em sua diminuição³⁹.

Neste estudo, o valor da temperatura de transição vítrea obtido para o grupo controle (109,72°C) aproximou-se dos resultados observados por Phoenix et al.⁴⁸ que em 2004 avaliaram propriedades mecânicas e térmicas de várias marcas comerciais de resinas acrílicas e encontraram que a temperatura de transição vítrea variou entre 102,5°C e 104,7°C para todas as marcas testadas. Em relação aos demais grupos (Gráficos 6 – 9), foi observado que a temperatura de transição vítrea diminuiu com o aumento da concentração de TBAEMA. Neste caso, o nível de energia necessário para que as moléculas adquiram mobilidade está relacionado a cada constituinte³⁹, ou seja, o valor da Tg resultante situa-se entre os valores da Tg dos constituintes do sistema resina acrílica/TBAEMA.

Quando em uso, a temperatura da resina acrílica de uma prótese varia consideravelmente, pois é submetida constantemente a mudanças de temperatura no meio bucal em virtude da ingestão de alimentos e líquidos quentes e frios²⁶. Em um estudo realizado por Palmer et al.⁴⁰ em 1992, os autores determinaram as maiores e menores temperaturas encontradas na cavidade oral de 13 pacientes após a ingestão de substâncias quentes e frias, e constataram que as temperaturas giram em torno de 67°C a 0°C. O aumento da temperatura de uma prótese aproxima-a de sua temperatura de transição vítrea, o que pode resultar numa deformação rápida e irreversível²⁶. Dessa forma, como os resultados deste estudo demonstraram uma variação da Tg entre 109,72°C até 96,26°C pode-se dizer que não haveria implicações

clínicas em relação às alterações da temperatura de transição vítrea da resina após a incorporação de TBAEMA.

A incorporação de um produto a uma resina acrílica pode afetar também suas propriedades mecânicas. Essas propriedades são cruciais para o sucesso clínico e longevidade das próteses, principalmente porque os materiais utilizados para base protética devem ser capazes de suportar altas forças de impacto somadas às forças mastigatórias⁴². A resistência à flexão é uma das propriedades mais importantes a ser avaliada, pois prediz o desempenho clínico de um material ao receber carga⁷. Dado que estes materiais estão sujeitos a receberem forças flexurais repetidamente, a prótese pode sofrer deformação em decorrência da função mastigatória⁷, ou seja, sob carga dinâmica⁵⁶, fraturando com maior facilidade¹¹.

Os resultados obtidos neste estudo demonstraram que a incorporação de TBAEMA promoveu reduções estatisticamente significantes na resistência a flexão da resina acrílica (Gráfico 11). Estes resultados se assemelham aos encontrados por outros autores, que também verificaram a diminuição da resistência a flexão de resinas acrílicas após a incorporação de agentes antimicrobianos^{7,11-12,19,22,42,55}. Dhir et al.¹² (2007) verificaram que a incorporação de um monômero fosfatado a uma resina acrílica causou a diluição de componentes do líquido, como o agente de ligação cruzada EDGMA e, concomitantemente, o aumento do efeito plastificante resultando na diminuição do módulo e resistência à flexão e no aumento da sorção e

solubilidade em água dos grupos experimentais. Da mesma maneira, Cunha et al.¹¹ (2009) ao adicionarem FMA a uma resina acrílica verificaram a diminuição da resistência à flexão por meio da diminuição do emaranhamento das cadeias poliméricas com aumento das distâncias intermoleculares e/ou redução da energia coesiva das moléculas do polímero modificado. Resultados semelhantes foram encontrados por Park et al.⁴² (2009) que incorporaram ácido metacrílico a uma resina acrílica e notaram o declínio em suas propriedades mecânicas, e explicaram que isto ocorreu devido aos grupos carboxila livres do ácido metacrílico que alteraram a estrutura espacial do novo polímero. Já no estudo realizado por Paleari³⁹ (2009), a resistência à flexão e a Tg foram afetadas após a incorporação do monômero antimicrobiano a uma resina acrílica termopolimerizável, o que segundo o autor, pode ter ocorrido devido a uma possível diminuição no grau de conversão da resina acrílica e pela presença de monômero residual que tem efeito plastificante.

No presente estudo, a diminuição da resistência à flexão e da Tg podem estar associadas à presença de monômero residual, que pode afetar negativamente as propriedades mecânicas de resinas acrílicas por causar efeito plastificante^{12,55} ou ainda, tais achados podem relacionar-se com o aumento das distâncias intermoleculares dos monômeros, que afetam as cadeias do polímero diminuindo os valores de resistência à flexão^{11,42}. Todavia, os valores de resistência à flexão obtidos para todos os grupos

estavam de acordo com os mínimos valores recomendados pela ISO 156728 (65 MPa), o que permitiria a aplicabilidade clínica de concentrações até 4% para a resina acrílica avaliada, considerando-se as limitações deste estudo e os fatores avaliados.

Dessa maneira, futuros estudos devem ser realizados para investigar outras propriedades mecânicas e físico-químicas de resinas acrílicas após a incorporação de TBAEMA, assim como testes microbiológicos e citotóxicos são necessários para avaliar se as concentrações de TBAEMA estabelecidas neste estudo proporcionam propriedades antimicrobianas à resina acrílica.

CONCLUSÃO

7 CONCLUSÃO

Diante dos resultados obtidos e dentro das limitações deste estudo, pode ser concluído que:

1) Houve evidências de copolimerização entre a resina acrílica e o TBAEMA e a presença de Nitrogênio indica que grupos amina foram encontrados na superfície dos espécimes;

2) A temperatura de transição vítrea e a resistência à flexão foram afetadas após a incorporação do TBAEMA, contudo, os valores encontrados para a resistência à flexão nas concentrações utilizadas estavam de acordo com os recomendados pela Norma ISO 156728 (65 MPa).

REFERÊNCIAS

8 REFERÊNCIAS*

1. Barbosa DB, Souza RF, Pero AC, Marra J, Compagnoni MA. Flexural strength of acrylic resins polymerized by different cycles. *J Appl Oral Sci.* 2007; 15: 424-8.
2. Basso MFM, Giampaolo ET, Vergani CE, Machado AL, Pavarina AC, Compagnoni MA. Influence of microwave disinfection on the linear dimensional stability of complete dentures: a clinical study. *Int J Prosthodont.* 2010; 23: 318-20.
3. Brace ML, Plummer KD. Practical denture disinfection. *J Prosthet Dent.* 1993; 70: 538-40.
4. Budtz-Jørgensen E, Carlino P. A miconazole lacquer in the treatment of Candida – associated denture stomatitis. *Mycoses.* 1994; 37: 131-5.
5. Campanha NH, Pavarina AC, Brunetti IL, Vergani CE, Machado AL, Palomari Spolidorio DM. Candida albicans inactivation and cell membrane integrity damage by microwave irradiation. *Mycoses.* 2007; 50: 140-7.
6. Canevarolo SV. Técnicas de caracterização de polímeros. São Paulo: Artliber; 2004.
7. Casemiro LA, Martins CHG, Pires-de-Souza FCP, Panzeri H. Antimicrobial and mechanical properties of acrylic resins with incorporated silver-zinc zeolite- part I. *Gerodontology.* 2008; 25: 187-94.

* De acordo com estilo Vancouver. Disponível no site:
http://www.nlm.nih.gov/bsd/uniform_requirements.html

8. Compagnoni MA, Souza RF, Marra J, Pero AC, Barbosa DB. Relationship between *Candida* and nocturnal denture wear: quantitative study. J Oral Rehabil. 2007; 34: 600-5.
9. Consani RLX, Azevedo DD, Mesquita MF, Mendes WB, Saquy PC. Effect of repeated disinfections by microwave energy on the physical and mechanical properties of denture base acrylic resins. Braz Dent J. 2009; 20: 132-7.
10. Consani RLX, Vieira EB, Mesquita MF, Mendes WB, Arioli-Filho JN. Effect of microwave disinfection on physical and mechanical properties of acrylic resins. Braz Dent J. 2008; 19: 348-53.
11. Cunha TR, Regis RR, Bonatti MR, Souza RF. Influence of incorporation of fluoroalkyl methacrylates on roughness and flexural strength of a denture base acrylic resin. J Appl Oral Sci. 2009; 17: 103-7.
12. Dhir G, Berzins DW, Dhuru VB, Periathamby AR, Dentino A. Physical properties of denture base resins potentially resistant to *Candida* adhesion. J Prosthodont. 2007; 16: 465-72.
13. El-Charkawi H, El-Said EA, Safouh HM, El-Raghi N. Effect of addition antimicrobial agents to denture liners. Egypt Dent J. 1994; 40: 785-90.
14. Ellakwa AE, Morsy MA, El-Sheikh AM. Effect of aluminum oxide addition on the flexural strength and thermal diffusivity of heat-polymerized acrylic resin. J Prosthodont. 2008; 17: 439-44.

15. Frenkel H, Harvey I, Newcombe RG. Oral health care among nursing home residents in Avon. *Gerodontology*. 2000; 17: 33-8.
16. Huggett R, Brooks SC, Campbell AM, Satguranathan R, Bell GA. Evaluation of analytical techniques for measurement of denture-base acrylic resin glass-transition temperature. *Dent Mater J*. 1990; 6: 17-29.
17. Ignatova M, Voccia S, Gilbert B, Markova N, Cossement D, Gouttebaron R, et al. Combination of electrografting and atom-transfer radical polymerization for making the stainless steel surface antibacterial and protein antiadhesive. *Langmuir*. 2006; 22: 255-62.
18. Ilbay SC, Gvener S, Alkumru HN. Processing dentures using a microwave technique. *J Oral Rehabil*. 1994; 21: 103-9.
19. Imazato S, Torri M, Tsuchitani Y, McCabe JF, Russell RRB. Incorporation of bacterial inhibitor into resin composite. *J Dent Rest*. 1994; 73: 1437-43.
20. International Organization for Standardization. Specification 1567: denture base polymers. 2nd ed. Geneva: ISO; 1998.
21. John J, Gangadhar SA, Shah I. Flexural strength of heat-polymerized polymethyl methacrylate denture resin reinforced with glass, aramid, or nylon fibers. *J Prosthet Dent*. 2001; 86: 424-7.
22. Kanie T, Arikawa H, Fujji K, Inoue K. Physical and mechanical properties of PMMA resins containing γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane. *J Oral Rehabil*. 2004; 31: 166-71.

23. Lefebvre CA, Wataha JC, Cibrika RM, Schuster GS, Parr GR. Effects of triclosan on the cytotoxicity and fungal growth on a soft denture liner. *J Prosthet Dent.* 2001; 85: 352-6.
24. Lenoir S, Pagnouille C, Galleni M, Compère P, Jérôme R, Detrembleur C. Polyolefin matrixes with permanent antibacterial activity: preparation, antibacterial activity, and action mode of the active species. *Biomacromolecules.* 2006; 7: 2291-6.
25. Machado AL, Breeding LC, Puckett AD. Effect of microwave disinfection procedures on torsional bond strengths of two hard chairside denture reline materials. *J Prosthodont.* 2006; 15: 337-44.
26. Machado CV, Fortes CBB, Petzhold CL, Stefani V, Samuel SMW. Influence of a microwave cycle on microhardness and glass transition temperature of some acrylic denture base resin. *RFO UPF.* 2006; 11: 73-7.
27. Marchini L, Tamashiro E, Nascimento DFF, Cunha VPP. Self-reported denture hygiene of a sample of edentulous attendees at a University dental clinic and the relationship to the condition of the oral tissues. *Gerodontology.* 2004; 21: 226-8.
28. Matsuura T, Abe Y, Sato Y, Okamoto K, Ueshige M, Akagawa Y. Prolonged antimicrobial effect of tissue conditioners containing silver-zeolite. *J Dent.* 1997; 25: 373-7.

29. Mima EGO, Pavarina AC, Neppelenbroek KH, Vergani CE, Palomari Spolidorio DM, Machado AL. Effect of different exposure times on microwave irradiation on the disinfection of a hard chairside reline resin. *J Prosthodont.* 2008; 17: 312-7.
30. Montagner H, Montagner F, Braun KO, Peres PEC, Gomes BPFA. *In vitro* antifungal action of different substances over microwaved-cured acrylic resins. *J Appl Oral Sci.* 2009; 17: 432-5.
31. Monteiro DR, Gorup LF, Takamiya AS, Ruvollo-Filho AC, Camargo ER, Barbosa DB. The growing importance of materials that prevent microbial adhesion: antimicrobial effect of medical devices containing silver. *Int J Antimicrob Agents.* 2009; 34: 103-10.
32. Moraes LGP, Rocha RSF, Menegazzo LM, Araújo EB, Yukimitu K, Moraes JCS. Infrared spectroscopy: a tool for determination of the degree of conversion in dental composites. *J Appl Oral Sci.* 2008; 16: 145-9.
33. Moreira-da-Silva SML, Bindo MJF, Leão MP. O uso de energia de micro-ondas para polimerização de resinas acrílicas. *Rev DENS UFPR.* 2006; 14: 11-21.
34. Neppelenbroek KH, Pavarina AC, Palomari Spolidorio DM, Sgavioli Massucato EM, Spolidorio LC, Vergani CE. Effectiveness of microwave disinfection of complete dentures on the treatment of Candida-related denture stomatitis. *J Oral Rehabil.* 2008; 35: 836-46.

35. Nikawa H, Yamamoto T, Hamada T, Rahardjo MB, Murata H. Antifungal effect of zeolite-incorporated tissue conditioner against *Candida albicans* growth and/or acid production. J Oral Rehabil. 1997; 24: 350-7.
36. Ottersbach P, Kossmann B. Eine neue klasse von bioziden. GIT
37. Ottersbach P, Sosna F. Verfahren zur mikrobiziden tiefenimpragnierung porose materialien. Eur Pat Appl EP 1281490, 2003. Labor Fachzeitschrift. 2002; 46: 452-6.
38. Özden N, Akaltan F, Suzer S, Akovali G. Time-related wettability characteristic of acrylic resin surfaces treated by glow discharge. J Prosthet Dent. 1999; 82: 680-4.
39. Paleari AG. Incorporação de um metacrilato com ação antimicrobiana em uma resina acrílica para base protética: caracterização química e efeito sobre resistência flexural e temperatura de transição vítrea [Dissertação de mestrado]. Araraquara: Faculdade de Odontologia da UNESP; 2009.
40. Palmer DS, Barco MT, Billy EJ. Temperature extremes produced orally by hot and cold liquids. J Prosthet Dent. 1992; 67: 325-7.
41. Paranhos HFO, Davi LR, Peracini A, Soares RB, Lovato CHS, Souza RF. Comparison of physical and mechanical properties of microwave-polymerized acrylic resin after disinfection in sodium hypochlorite solutions. Braz Dent J. 2009; 20: 331-5.

42. Park SE, Chao M, Raj PA. Mechanical properties of surface-charged poly(methyl methacrylate) as denture resins. *Int J Dent*. 2009; 2009: 841431. Epub 2009 Apr 12.
43. Park SE, Periathamby AR, Loza JC. Effect of surface-charged poly(methyl methacrylate) on the adhesion of *Candida Albicans*. *J Prosthodont*. 2003; 12: 249-54.
44. Pavarina AC, Machado AL, Giampaolo ET, Vergani CE. Effects of chemical disinfectants on the transverse strength of denture base acrylic resins. *J Oral Rehabil*. 2003; 30: 1085-9.
45. Peracini A, Davi LR, Ribeiro NQ, Souza RF, Silva CHL, Paranhos HFO. Effect of denture cleansers on physical properties of heat-polymerized acrylic resin. *J Prosthodont Res*. 2010; 54: 78-83.
46. Pero AC, Barbosa DB, Marra J, Ruvolo-Filho AC, Compagnoni MA. Influence of microwave polymerization method and thickness on porosity of acrylic resin. *J Prosthodont*. 2008; 17: 125-9.
47. Pesci-Bardon C, Fosse T, Serre D, Madinier I. In vitro antiseptic properties of an ammonium compound combined with denture base acrylic resin. *Gerodontology*. 2006; 23: 111-6.
48. Phoenix RD, Mansueto MA, Ackerman NA, Jones RE. Evaluation of mechanical and thermal properties of commonly used denture base resins PMMA. *J Prosthodont*. 2004; 13: 17-27.

49. Pinto TMS, Neves ACC, Leão MVP, Jorge AOC. Vinegar as an antimicrobial agent for control of *Candida spp.* in complete denture wearers. *J Appl Oral Sci.* 2008; 16: 385-90.
50. Puri G, Berzins DW, Dhuru VB, Raj PA, Rambhia SK, Dhir G, et al. Effect of phosphate group addition on the properties of denture base resins. *J Prosthet Dent.* 2008; 100: 302-8.
51. Regis RR, Soriani NC, Azevedo AM, Silva-Lovato CH, Paranhos HFO, de Souza RF. Effects of ethanol on the surface and bulk properties of a microwave-processed PMMA denture base resin. *J Prosthodont.* 2009; 18: 489-95.
52. Sanitá PV, Vergani CE, Giampaolo ET, Pavarina AC, Machado AL. Growth of *Candida* species on complete denture: effect of microwave disinfection. *Mycoses.* 2008; 52: 154-60.
53. Séo RS, Vergani CE, Pavarina AC, Compagnoni MA, Machado AL. Influence of microwave disinfection on the dimensional stability of intact and relined acrylic resin denture bases. *J Prosthet Dent.* 2007; 98: 216-23.
54. Seyfriedsberger G, Rametsteiner K, Kern W. Polyethylene compounds with antimicrobial surface properties. *Eur Polym J.* 2006; 42: 3383-9.
55. Shibata T, Hamada N, Kimoto K, Sawada T, Sawada T, Kumada H, et al. Antifungal effect of acrylic resin containing apatite-coated TiO₂ photocatalyst. *Dent Mater J.* 2007; 26: 437-44.

56. Straioto FG, Ricomini Filho AP, Fernandes Neto AJ, Del Bel Cury AA. Polytetrafluorethylene added to acrylic resins: mechanical properties. *Braz Dent J.* 2010; 21: 55-9.
57. Takamiya AS, Monteiro DR, Barão VA, Pero AC, Compagnoni MA, Barbosa DB. Complete denture hygiene and nocturnal wearing habits among patients attending the Prosthodontic Department in a Dental University in Brazil. *Gerodontology.* 2010; Jun 28. [Epub ahead of print]
58. Thomassin JM, Lenoir S, Riga J, Jérôme R, Detrembleur C. Grafting of poly[2-(*tert*-butylamino)ethyl methacrylate] onto polypropylene by reactive blending and antibacterial activity of the copolymer. *Biomacromolecules.* 2007; 8: 1171-7.
59. Truhlar MR, Shay K, Sohnle P. Use of a new assay technique for quantification of antifungal activity of nystatin incorporated in denture liners. *J Prosthet Dent.* 1994; 71: 517-24.
60. Urban VM, Seó RS, Giannini M, Arrais CAG. Superficial distribution and identification of antifungal/antimicrobial agents on a modified tissue conditioner by SEM-EDS microanalysis: a preliminary study. *J Prosthodont.* 2009; 18: 603-10.
61. Waschinski CJ, Tiller JC. Poly(oxazoline)s with telechelic antimicrobial functions. *Biomacromolecules.* 2005; 6: 235-43.
62. Wilson J. The aetiology, diagnosis and management of denture stomatitis. *Br Dent J.* 1998; 185: 380-4.

Autorizo a reprodução deste trabalho.

(Direitos de publicação reservados ao autor)

Araraquara, 5 de abril de 2011.

LARISSA SANTANA RODRIGUEZ