



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE ARARAQUARA**

VANESSA MIGLIORINI URBAN

CIRURGIÃ-DENTISTA

Efeito de diferentes tratamentos térmicos sobre o conteúdo de monômero residual de resinas acrílicas para reembasamento

DISSERTAÇÃO APRESENTADA À
FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE
ARARAQUARA DA UNIVERSIDADE
ESTADUAL PAULISTA PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
MESTRE EM REABILITAÇÃO ORAL,
ÁREA DE PRÓTESE

Prof.^a Dr.^a ANA LÚCIA MACHADO – FOAr - UNESP (orientadora)
Prof.^a Dr.^a QUEZIA B. CASS – IQ – UFSCar (co-orientadora)

**ARARAQUARA
2003**

Urban, Vanessa Migliorini

Efeito de diferentes tratamentos térmicos sobre o conteúdo de monômero residual de resinas acrílicas para reembasamento. / Vanessa Migliorini Urban. – Araraquara : [s.n.], 2003. 161 f. ; 30 cm.

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

Orientadora: Profa. Dra. Ana Lucia Machado

Co-orientadora: Profa. Dra. Quezia B. Cass

Microondas 2. Resinas acrílicas 3. Reembasamento de dentadura 4.
Monômero residual I. Título.

Ficha catalográfica elaborada pela Bibliotecária Marley Cristina Chiusoli Montagnoli CRB 8/5646

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

Data da defesa: 27 / 02 / 2003.

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Ana Lúcia Machado – Orientadora, Professora Assistente Doutora do Departamento de Materiais Odontológicos e Prótese da Faculdade de Odontologia de Araraquara – UNESP.

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. Carlos Eduardo Vergani - Professor Adjunto do Departamento de Materiais Odontológicos e Prótese da Faculdade de Odontologia de Araraquara - UNESP.

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Profa. Dra. Neila Maria Cassiano - Professora Doutora da Unidade Acadêmica da Área de Ciências Biológicas e da Saúde da Universidade São Francisco, Bragança Paulista.

Julgamento: _____ Assinatura: _____

DADOS CURRICULARES

VANESSA MIGLIORINI URBAN

NASCIMENTO	18/09/1978 – FRANCA/SP
FILIAÇÃO	Sérgio Paulo Migliorini Urban Maria Angélica Migliorini Urban
1996/1999	Curso de Graduação Faculdade de Odontologia de Araraquara – UNESP
2001/2003	Curso de Pós-Graduação em Reabilitação Oral, Área de Prótese, Curso de Mestrado

Dedicatória

A ***Deus*** pela vida, primeiramente, e por ter me guiado sempre, principalmente nos momentos mais difíceis, sem jamais abandonar-me,

Aos meus pais ***Angélica*** e ***Sérgio*** por terem sacrificado, muitas vezes, os seus próprios sonhos em favor dos meus. Pela lição de amor que me ensinaram durante toda a minha vida, pela compreensão e carinho. Agradeço por tudo que me deram, pelas lições de fé e esperança. Muitíssimo obrigada,

Às minhas irmãs ***Tamara*** e ***Amanda*** e à minha avó ***Lourdes*** pelo amor, carinho e compreensão,

Ao meu namorado ***César*** pelo amor, compreensão, paciência, companheirismo, dedicação e estímulo que, juntos, deram uma dimensão especial à minha vida.

Dedico este trabalho.

Agradecimentos especiais

À Prof^a. Dr^a. **Ana Lucia Machado** pela orientação compreensiva, zelosa, objetiva e científica. Pela amizade e confiança, pelo exemplo de dedicação, por ter me ensinado a enfrentar os vários obstáculos, sempre com muita esperança, e pelo carinho e respeito demonstrados,

À Prof^a. Dr^a. **Quezia B. Cass**, primeiramente, pela recepção e disponibilidade tanto na participação deste trabalho como na utilização de seu laboratório de pesquisa. Pela compreensão das minhas dificuldades e pela tolerância e paciência durante nossos momentos de “desentendimentos”. Pela confiança e consideração, já que não apenas utilizei o espaço que me foi cedido, como, também, me senti parte do seu grupo de pesquisa,

À minha grande amiga **Regina**, que me ajudou e me acompanhou em todas as minhas dificuldades enfrentadas no laboratório, riu e chorou comigo os avanços e os obstáculos dessa pesquisa. Pela paciência demonstrada durante as várias explicações do método e do equipamento. Pelo convívio, amizade e confiança.

Meus sinceros agradecimentos.

Agradecimentos

Ao diretor dessa Instituição, *Prof. Dr. Ricardo Samih Georges*
Abi Rached,

Aos professores da Disciplina de Prótese Parcial Removível,
Prof. Dr. Carlos Eduardo Vergani, Profª. Drª. Eunice Teresinha Giampaolo e
Profª. Drª. Ana Cláudia Pavarina pelo convívio e pelo apoio amigo
demonstrados durante a realização deste trabalho,

Ao Conselho de Pós-Graduação em Reabilitação Oral pela
responsabilidade, seriedade e dedicação demonstrados,

Aos docentes do Departamento de Materiais Odontológicos e Prótese desta Faculdade, *Prof. Dr. Carlos Cruz, Prof. Dr. Gelson Luís Adabo, Prof^a. Dr^a. Renata Garcia Fonseca, Prof. Dr. Luís Geraldo Vaz, Prof^a. Dr^a. Cinara Maria Camparis, Prof. Dr. Francisco Guedes Pinto, Prof. Dr. Sérgio Sualdini Nogueira, Prof. Dr. João Neudenir Arioli Filho, Prof. Dr. Francisco de Assis Mollo Junior, Prof. Dr. Marco Antonio Compagnoni, Prof^a. Dr^a. Regina Helena Barbosa Tavares e Prof. Dr. José Cláudio Martins Segalla*, pela minha formação,

Às minhas amigas *Sabrina e Antonietta* e aos meus amigos agregados *Paulinho e Renata* pelo convívio, apoio e amizade,

A todos os meus amigos de Pós-Graduação *André, Eduardo, Fabiana, Fabiano, Janaina, José Fernando, Márcio Ticianeli, Márcio Mendonça, Max, Roberta, Suzana e Weber* pela convivência e, em especial, aos meus amigos *Karin, Nara, Raphael, Renata, Rosângela, Sabrina, Sicknan e Débora*, pelo carinho, apoio e por todos os momentos que choramos e comemoramos juntos,

Aos meus amigos do laboratório de Síntese Orgânica e CLAE *Alexandre (SINC DO BRASIL), Ângela, Bela, Bia, Bianca, Cecília, Flávio, Luiza, Malu, Ricardo, Roberta, Virgínia, Sr. Antônio* pelo convívio e troca de experiências e pelo apoio durante a realização deste trabalho,

Aos meus amigos **Karla, Giovani, Juliana, Rita, Cássius, Karin, Kelyn, Letícia, Sylvia, Márcia** e **Vanessa** pela amizade e companheirismo em todos os momentos da minha vida,

Às minhas companheiras de viagens **Inês, Alexandra** e **Valéria** pelo convívio e amizade,

Ao **Prof. Dr. Édson Roberto Leite** e ao **Prof. Dr. José Arana Varela** pela oportunidade que me deram de conhecer e trabalhar em Áreas diferentes, como caracterização de materiais,

Ao **Adellton** pela ajuda e disponibilidade durante a realização de um trabalho relacionado à avaliação do conteúdo de monômero residual,

Às alunas de Iniciação Científica **Érica** e **Marinês** pelo apoio e amizade,

Aos funcionários do Departamento de Materiais Odontológicos e Prótese, **Maria Lúcia, Marta, Malu, Silvia, D. Cida, Dulce, Adelaide, Adelaidinha, Moacir, Cláudio, João Vito, Manoel, Ângela, José Carlos, Maria Inês,**

Às secretárias da Pós-Graduação, **Mara, Vera, Janete** e

Rosângela e à funcionária da Clínica de Pós-Graduação, **Conceição**,

Ao torneiro mecânico **Alemão**, pela confecção e pelas várias alterações realizadas nas matrizes utilizadas neste estudo, além da confecção dos dispositivos metálicos para polimento,

Aos funcionários da biblioteca, **Adriano, Maria Helena, Eliane, Maria Inês, Maria José, Odete e Vera**, aos funcionários do xerox, **Marcos e Wellington**, aos porteiros do turno noturno, **Euclides, Aílton, Jesuel, Eliezer**, aos

funcionários do Departamento de Compras, **Zilda e Omar** pela cooperação e aos funcionários do Departamento de Informática, **Flávio e Márcio Sakamoto** pela ajuda na impressão desta Dissertação,

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pela concessão da Bolsa de Mestrado, processo nº 01/01406-3 e pela concessão do Auxílio à Pesquisa, processo nº 02/06559-5, que tornaram possível a realização deste trabalho,

À Fundação para o Desenvolvimento da UNESP (FUNDUNESP), pela concessão do Auxílio à Pesquisa, processo nº 00413/02-DFP, que auxiliou na realização deste trabalho,

Ao Programa de Apoio à Pós-Graduação e Pesquisa (PROAP)
pelo auxílio financeiro, que auxiliou na realização deste trabalho,

À empresa *Ultrachem Ind. Com. Prod. Quím. Ltda.* pela
cooperação e profissionalismo,

Às empresas *Reliance Dental Mfg. Co., Place Worth, IL, USA*
e *Dentsply Indústria e Comércio Ltda, Petrópolis, RJ, Brasil* pela doação dos
materiais Duraliner II e Lucitone 550, respectivamente, possibilitando a realização
deste trabalho,

A todos que, embora não tenham sido citados, contribuíram

direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Meus sinceros agradecimentos.

“Para chegar ao fim das coisas, o primeiro passo

é julgá-las possíveis.”

Luiz XIV (rei da França, 1638-1715).

Lista de abreviaturas e símbolos

λ	Comprimento de onda
μg	Micrograma
μL	Microlitro
μm	Micrometro
μmol	Micromol
ACN	Acetonitrila
ADA	American Dental Association
bar	Bar
BMA	Butil metacrilato
C	Concentração
C ₁₈	Fase estacionária octadecilsilano
CG	Cromatografia Gasosa
CGL	Cromatografia Gás-Líquida
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
cm	Centímetro
CV	Coefficiente de variação
d	Densidade
D	Duraliner II
D.I.	Diâmetro interno
DP	Desvio padrão
g	Gramma

h	Hora
H ₂ O	Água
HQ	Hidroquinona
ISO	International Standard Organization
kgf/cm ²	Quilograma-força por centímetro quadrado
kHz	Quilohertz
kPa	Quilopascal
L	Litro
L	Lucitone 550
m	Massa
MeOH	Metanol
min	Minuto
mL	Mililitro
mm	Milímetro
MMA	Metil metacrilato
nm	Nanometro
nmol	Nanomol
ODS	Fase estacionária octadecilsilano
°C	Grau Celsius ou centígrado
PEMA	Polietil metacrilato
pH	Potencial de Hidrogênio
P.I.	Padrão interno
PMMA	Polimetil metacrilato

ppm	Parte por milhão
PPR	Prótese Parcial Removível
psi	Libra por polegada quadrada
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
rpm	Rotação por minuto
s	Segundo
TEA	Trietil amina
T_g	Temperatura de transição vítrea
t	Tonelada
t_r	Tempo de retenção
UV	Ultra-violeta
UV-Vis	Ultra-violeta visível
v	Volume
v/v	Proporção entre duas substâncias em volume
W	Watt

Sumário

Lista de abreviaturas e símbolos.....	11
1. INTRODUÇÃO.....	16
1.1. Considerações gerais sobre CLAE.....	22
1.1.1. Tempo de retenção (t_R)	25
1.1.2. Desenvolvimento de métodos analíticos.....	25
1.1.2.1. Padrão externo.....	25
1.1.2.2. Padrão interno.....	26
1.1.3. Validação de métodos analíticos.....	26
1.1.3.1. Exatidão.....	27
1.1.3.2. Precisão.....	27
1.1.3.3. Seletividade.....	28
1.1.3.4. Linearidade.....	28
1.1.3.5. Sensibilidade.....	28
1.1.3.6. Limite de quantificação.....	29
1.1.3.7. Limite de detecção.....	29
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	30
2.1. Monômero residual x citotoxicidade.....	31
2.2. Monômero residual x propriedades físicas ou mecânicas.....	34
2.3. Monômero residual x material ou método de processamento.....	41
2.4. Outras substâncias liberadas a partir de resinas acrílicas.....	64
2.5. Tratamentos x monômero residual.....	68
3. PROPOSIÇÃO.....	81
4. MATERIAL E MÉTODO.....	83
Lista de materiais, aparelhos e instrumentos.....	84
4.1. Preparo da coluna ODS-nucleosil.....	88
4.2. Preparo das soluções-padrão.....	89
4.3. Construção das curvas de calibração.....	90
4.4. Validação do método.....	90
4.4.1. Precisão inter e intra-dia e exatidão.....	90

4.4.2. Limites de detecção e quantificação.....	91
4.5. Confecção dos corpos-de-prova.....	91
4.6. Tratamento dos corpos-de-prova.....	95
4.7. Preparo das amostras.....	97
4.8. Extração do monômero residual das resinas acrílicas.....	98
4.9. Planejamento experimental.....	99
5. RESULTADO E DISCUSSÃO.....	100
5.1. Desenvolvimento do método.....	101
5.2. Curva de calibração.....	103
5.3. Validação do método.....	106
5.4. Extração do monômero residual.....	111
5.5. Análise do conteúdo de monômero residual.....	114
6. CONCLUSÃO.....	134
7. REFERÊNCIAS.....	136
Anexo.....	150
Anexo A – Preparo das soluções-padrão.....	151
Anexo B – Extração do monômero residual.....	152
Anexo C – Análise estatística.....	155
Resumo.....	156
Abstract.....	159

Introdução

1. Introdução

A reabilitação de pacientes, total ou parcialmente desdentados, deve visar o restabelecimento das condições de saúde da cavidade bucal. Para isso, o profissional deve realizar, de maneira criteriosa, todas as fases do tratamento, desde o diagnóstico e planejamento até a instalação da prótese. Especificamente nos casos em que o suporte, a retenção e a estabilidade são obtidos, também, a partir do rebordo residual, como ocorre nas próteses removíveis totais ou parciais de extremidades livres, atenção especial deve ser dada durante a confecção das bases. Técnicas apropriadas de moldagem funcional devem ser realizadas para se obter correta adaptação e íntimo contato entre a superfície interna dessas bases e os tecidos subjacentes. Essa adaptação proporciona uma distribuição uniforme das forças que incidem sobre a prótese para o rebordo residual e, dessa forma, diminui sua velocidade de reabsorção. Além disso, nas PPR de extremidades livres, o contato da base com o rebordo previne a rotação em torno da linha de fulcro, evitando forças laterais nocivas sobre os dentes pilares, preservando, assim, seu periodonto de sustentação.

A manutenção da adaptação obtida durante a confecção da prótese pode ser considerada como um dos aspectos críticos do tratamento, tendo em vista que o rebordo residual apresenta constantes alterações morfológicas, devidas ao processo de reabsorção que é crônico, progressivo, irreversível e, provavelmente, de origem multifatorial. Em função dessa reabsorção, as bases das próteses devem ser periodicamente readaptadas aos tecidos subjacentes para a manutenção das condições de retenção e estabilidade obtidas inicialmente. Essa

readaptação pode ser realizada no próprio consultório (reembasamento imediato), utilizando-se resinas acrílicas autopolimerizáveis, especialmente formuladas para essa finalidade. Esses materiais são fornecidos na forma de um pó composto de PEMA e de um líquido que pode ser à base de BMA, isobutil metacrilato, 2-hidroxietil metacrilato ou 1,6-hexanediol dimetacrilato⁴, apresentando, portanto, composições diferentes das resinas acrílicas autopolimerizáveis convencionais à base de MMA. Além disso, o aumento da temperatura durante a polimerização dessas resinas é menor que o das resinas convencionais, tornando-as mais apropriadas para a utilização intra-oral.

O reembasamento imediato, por eliminar as fases de inclusão e prensagem necessárias à realização do reembasamento do tipo mediato, é mais fácil, mais rápido e de custo mais acessível. Considerando-se que os materiais utilizados no reembasamento imediato mantêm contato direto com a fibromucosa que reveste o rebordo residual, suas propriedades deveriam ser similares àquelas das resinas utilizadas na confecção das bases das próteses.

Apesar da aceitação dessas resinas pelos profissionais, pouca informação pôde ser encontrada na literatura especializada. Em função disso, alguns estudos foram desenvolvidos com o objetivo de avaliar propriedades consideradas importantes para o correto desempenho clínico desses materiais como estabilidade dimensional^{23,55}, absorção de água e solubilidade²⁵, resistência à tração²⁴, dureza⁹, resistência à abrasão por escovação⁶³, resistência de união às resinas utilizadas na confecção de bases^{26,53} e efeito da desinfecção química¹⁰.

Além desses aspectos, um outro fator fundamental a ser considerado é o conteúdo de monômero residual, tendo em vista que a sua presença pode comprometer as propriedades mecânicas da resina polimerizada, assim como causar reações nos tecidos que mantêm contato com a base da prótese. Tem sido observado que a mucosa oral de pacientes portadores de prótese pode apresentar alterações como inflamação, eritema generalizado, ulceração, erosão e sensação de queimação, denominadas de estomatite protética. Essa sintomatologia pode estar associada a vários fatores etiológicos, dentre eles infecção por *Candida sp*, falta de adaptação das próteses e oclusão não balanceada¹⁷. Sintomas semelhantes também podem estar relacionados à irritação química local causada pela resina acrílica e seus elementos componentes ou a uma reação de hipersensibilidade alérgica^{27,34,45,58,77}.

A presença de monômero residual está diretamente relacionada à reação de polimerização das resinas acrílicas que pode ser iniciada utilizando-se calor ou substâncias químicas².

À medida que a quantidade de monômero é reduzida, como resultado da polimerização, o calor disponível se estabiliza tornando mais difícil a aproximação entre o monômero e os radicais livres. Dessa forma, após a polimerização, as resinas passam a conter uma parte de monômero residual não polimerizado²⁸ que, dependendo da quantidade, pode atuar como irritante da mucosa oral ou causar reações alérgicas^{15,27,34,45,58,77}.

Com relação à influência do monômero residual sobre as propriedades físicas e mecânicas, estudos têm demonstrado que a sua ação

plastificante^{3,6,13,27,31,67} aumenta o escoamento do material^{20,67}, podendo, ainda, alterar os valores de resistência flexural^{3,13,59,80}, de resistência à tração^{26,31}, de resistência ao impacto¹⁴, do módulo de elasticidade^{14,20,80} e de dureza^{3,20,31,36,42}, diminuir o limite de fadiga³⁷, influir na absorção de água^{6,25,30,31} e solubilidade⁶ e, conseqüentemente, nas alterações dimensionais das resinas acrílicas³⁰. Em função desses aspectos, vários estudos foram realizados com o objetivo de analisar o conteúdo de monômero residual de resinas acrílicas para base de prótese. Os resultados obtidos demonstraram que a quantidade de monômero residual depende de vários fatores, tais como tempo, temperatura e método de polimerização utilizados^{7,8,11,14,31,42,62,76}, sendo maior nas resinas autopolimerizáveis^{20,56,78} que nas termoativadas^{11,38,67,77} e pequena nas resinas polimerizadas por microondas^{28,46,47,72}.

Para avaliar o conteúdo de monômero residual, algumas técnicas podem ser utilizadas, tais como espectrofotometria infravermelha^{5,7,12,16,20,33,65,67}, CG^{33,42,56,61,67,76,80} e CLAE^{5,37,41,43,46,47,52,60,64,70,71,75}. Dentre essas técnicas analíticas, a cromatografia se destaca como uma metodologia qualitativa e quantitativa por apresentar vantagens sobre outros métodos de análise e proporcionar várias informações a respeito da amostra. Assim, estudos têm sido realizados com o intuito de analisar as substâncias presentes nas resinas acrílicas e os autores têm utilizado tanto a CG^{33,35,42,54,56,61} como a CLAE^{7,43,46,47,64,72,81}.

É importante salientar que os estudos anteriormente citados referem-se às resinas utilizadas na confecção de bases de próteses. Entretanto, apesar do reembasamento do tipo imediato apresentar requisitos como rapidez e

facilidade de execução, essenciais para o tratamento de pacientes idosos assim como para atender às exigências daqueles pacientes que não podem ficar sem suas próteses, poucos estudos sobre o conteúdo de monômero residual desses materiais reembasadores foram encontrados na literatura especializada. Além disso, o desenvolvimento de novos materiais reembasadores, que apresentam diferentes formulações^{4,5}, indica a necessidade de outros estudos para avaliar a presença de monômeros residuais, sobretudo considerando-se que algumas dessas resinas foram recentemente introduzidas no mercado nacional.

Além desses fatores, ainda é importante salientar que, tendo em vista os efeitos negativos do monômero residual sobre as propriedades finais obtidas e a mucosa oral dos pacientes, a identificação de possíveis métodos que proporcionem a sua redução também constitui um fator relevante.

Os estudos realizados têm demonstrado que a quantidade de monômero residual pode ser reduzida através da sua liberação por difusão, pela reação adicional de polimerização, obtida por meio de aquecimento, ou ainda, pela associação desses dois mecanismos^{3,7,27,35,38,49,70,74,78}.

Os resultados têm indicado que os tratamentos térmicos de imersão em água aquecida e irradiação por energia de microondas aceleram o processo de polimerização continuada, porém, os níveis de redução e quantidade de monômero remanescente só poderiam ser determinados utilizando-se técnicas analíticas quantitativas.

No método convencional de polimerização em banho de água aquecida, as moléculas são movimentadas a partir de choques térmicos que

recebem de outras moléculas. Dessa forma, seus movimentos são passivos, sendo somente consequência do calor externo proporcionado pela temperatura da água na qual a resina foi colocada. Na polimerização por meio de irradiação com microondas, as moléculas são positivamente movimentadas por um campo eletromagnético de alta frequência, alterando sua direção milhares de vezes por segundo. Consequentemente, numerosas colisões intermoleculares ocorrem e podem causar um rápido aquecimento, resultando na polimerização da resina. Assim, os movimentos das moléculas são a causa do calor interno e, portanto, o aquecimento da resina é apenas o resultado desses movimentos. Nesse método de polimerização, as microondas atuam somente sobre o monômero, que diminui na mesma proporção em que o grau de polimerização aumenta²⁸.

Assim, com base nessas informações, foi considerado oportuno realizar um estudo qualitativo e quantitativo de monômero residual em resinas indicadas para o reembasamento bem como o efeito de diferentes tratamentos térmicos, realizados após a polimerização, sobre o conteúdo de monômero residual.

1.1. Considerações gerais sobre CLAE

A cromatografia é um método físico-químico de separação, fundamentada na migração diferencial dos componentes de uma mistura, devido a diferentes interações entre duas fases imiscíveis, a fase móvel e a fase estacionária^{18,19,29}. A grande variedade de combinações entre fases móveis e

estacionárias torna a cromatografia uma técnica extremamente versátil e de grande aplicação²⁹.

Dentre as técnicas cromatográficas, a CLAE utiliza instrumentos sofisticados e totalmente automatizados, realiza separações e análises quantitativas de uma grande quantidade de compostos presentes nas amostras, em poucos minutos, com alta resolução, eficiência e sensibilidade²². O grande avanço na cromatografia em coluna foi o desenvolvimento e a utilização de suportes com partículas diminutas, responsáveis pela alta eficiência, as quais tornam necessário o uso de bombas de alta pressão para eluição da fase móvel, devido à sua baixa permeabilidade²⁹. A Figura 1 mostra os componentes fundamentais de um equipamento para CLAE.

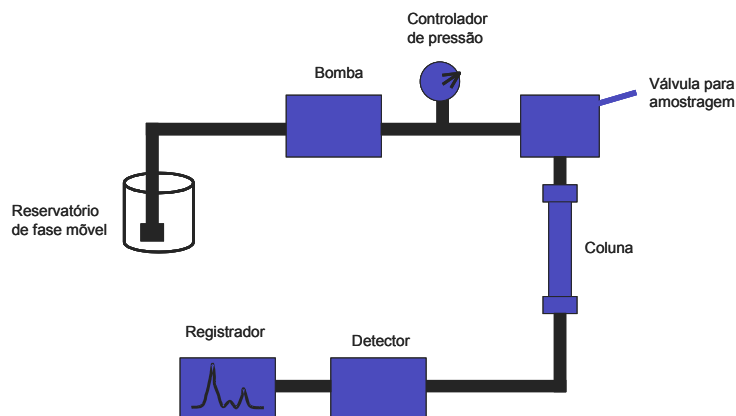


FIGURA 1 - Esquema básico do equipamento para CLAE. Fonte: CASS, Q.B., DEGANI, A.L.G. **Desenvolvimento de métodos por HPLC. Fundamentos, estratégias e validação.** São Carlos: EdUFSCar, 2001¹⁸

As fases móveis utilizadas em CLAE devem possuir alto grau de pureza e estarem livres de oxigênio e de outros gases dissolvidos, sendo

necessária a realização, prévia ao uso, dos procedimentos de filtração e desgaseificação²⁹.

A bomba deve proporcionar ao sistema uma vazão constante e reprodutível, sem a presença de pulsos, possibilitando a eluição da fase móvel a um fluxo adequado²⁹.

As colunas utilizadas em CLAE são reaproveitáveis e confeccionadas, geralmente, em aço inoxidável, com comprimento variável, sendo empacotadas com suportes de alta resolução²⁹.

O detector mais utilizado para separações por CLAE é o detector de UV e o registro de dados pode ser feito por meio de um registrador, um integrador ou um microcomputador²⁹. A Figura 2 mostra um equipamento de CLAE.



FIGURA 2 – Cromatógrafo líquido

Uma separação cromatográfica objetiva a obtenção da migração diferencial dos analitos. Para essa finalidade, as colunas utilizadas em CLAE são

extremamente eficientes, planejadas de forma a causar o menor alargamento de bandas¹⁹.

1.1.1. Tempo de retenção (t_r)

O tempo de retenção representa a medida entre o ponto de injeção e o ponto máximo da banda cromatográfica¹⁸.

1.1.2. Desenvolvimento de métodos analíticos

O desenvolvimento de um método analítico envolve o estabelecimento do procedimento de extração das amostras e das condições cromatográficas e a realização de alguns estudos preliminares com o objetivo de estabelecer os parâmetros de seletividade, sensibilidade e linearidade¹⁸.

1.1.2.1. Padrão externo

Este é o método mais utilizado, sendo apropriado para amostras que não necessitam de um pré-tratamento extenso. Consiste na construção de uma curva de calibração a partir de soluções-padrão com concentrações conhecidas. Para isso, deve-se utilizar padrões com concentrações similares às aquelas esperadas nas amostras de modo a assegurar a exatidão das análises. O fator de resposta é a média dos valores obtidos e representa o coeficiente angular da reta ou de correlação das medidas¹⁸.

1.1.2.2. Padrão interno

O método de padronização interna envolve a adição de um padrão em cada amostra a ser analisada. O padrão interno é um composto não necessariamente similar ao analito, entretanto, deve apresentar uma retenção próxima e boa resolução em relação a este, além de apresentar alta pureza e estabilidade. A utilização de padrão interno é considerada o procedimento de escolha para amostras que requerem muita manipulação. Nesse caso, para a construção da curva de calibração, são preparadas soluções-padrão contendo diferentes concentrações do analito, nas quais é adicionada uma concentração fixa do padrão interno⁶⁶.

1.1.3. Validação de métodos analíticos

A validação de métodos assegura a credibilidade destes durante o uso rotineiro, sendo algumas vezes mencionado como “o processo que fornece uma evidência documentada de que o método realiza aquilo para o qual é indicado para fazer”⁷³. A qualidade e a credibilidade de um trabalho analítico se fundamentam nos cuidados com os quais o analista se cerca para produzir dados que expressem o valor real da medida obtida²¹. Para tal, existe a necessidade da validação dos métodos desenvolvidos a fim de serem gerados dados confiáveis, precisos e exatos⁴⁸.

A validação de um método visa assegurar a confiabilidade do método. Têm sido utilizados diversos parâmetros de validação como exatidão, precisão, seletividade, limite de detecção, limite de quantificação, linearidade,

sensibilidade e robustez⁶⁸. Sendo que, os parâmetros de exatidão e precisão são aplicados em todos os processos analíticos⁴⁸.

1.1.3.1. Exatidão

A exatidão representa o grau de concordância entre os resultados individuais encontrados e um valor aceito como referência. Os dados obtidos devem ser registrados como o percentual de resposta da quantidade conhecida adicionada ou como diferença entre a média e o valor teórico com intervalos de confiança⁶⁸.

1.1.3.2. Precisão

A precisão é o parâmetro que avalia a distribuição em torno da média (dispersão) de várias medidas, efetuadas em uma mesma amostra. Essa distribuição depende de erros indeterminados (aleatórios) e impossíveis de serem eliminados²¹. A repetibilidade das medidas representa a variação entre processos replicata realizados dentro de um pequeno período de tempo, com a mesma condição operacional (inter e intra-dias), ao passo que a reprodutibilidade representa a variação de medidas realizadas na mesma condição, em diferentes dias⁴⁸.

1.1.3.3. Seletividade

A seletividade de um método representa sua capacidade de avaliar de forma inequívoca a substância em exame na presença de componentes que poderiam interferir na sua determinação numa mistura complexa⁶⁸.

1.1.3.4. Linearidade

A linearidade representa a capacidade de um método analítico em produzir resultados proporcionais à concentração do composto em questão, dentro de uma faixa analítica especificada (Intervalo dinâmico), sendo possível relacionar a resposta do detector à concentração. Esse parâmetro é avaliado por meio de medidas da amostra em diversas concentrações, ou seja, da construção da curva de calibração. Para esse fim, é recomendada a realização da análise das amostras em replicata ($n > 2$). Após o processamento dos dados obtidos, a linearidade é avaliada por intermédio do cálculo de regressão linear pelo método dos mínimos quadrados, verificando-se o quanto a reta descreve os pontos, por meio de seu coeficiente de correlação (r). Valores de $r > 0,99$ são aceitáveis na maioria dos métodos analíticos¹⁸.

1.1.3.5. Sensibilidade

Esse parâmetro, por sua vez, refere-se à habilidade de um método em distinguir, com determinado nível de confiança, duas concentrações próximas²¹. A avaliação da sensibilidade compreende a determinação dos limites de quantificação e detecção.

1.1.3.5.1. Limite de quantificação

O limite de quantificação é definido como a menor concentração do composto que pode ser medida com precisão e exatidão especificadas, dentro do critério de aceitação do método¹⁸.

1.1.3.5.2. Limite de detecção

O limite de detecção é definido como a menor concentração do composto que produz uma resposta maior que três vezes o ruído da linha de base¹⁸.

Revisão da literatura

2. Revisão da literatura

2.1. Monômero residual x citotoxicidade

As resinas autopolimerizáveis não apresentam as mesmas propriedades mecânicas das resinas polimerizadas sob altas temperaturas e, normalmente, essas resinas polimerizadas quimicamente contêm concentrações mais altas de monômero residual, quando comparadas àquelas termopolimerizáveis. O monômero MMA é um sensibilizante tecidual e pode causar reações alérgicas. Se localizada na pele, a reação é denominada dermatite de contato e, se localizada na mucosa oral, é conhecida como estomatite protética. Segundo Fisher³⁴, em 1954, as reações cutâneas afetariam dentistas e técnicos de laboratório, enquanto que as estomatites, os portadores de próteses. Neste artigo, o autor relatou casos de reações alérgicas, causadas por resinas autopolimerizáveis, devido à presença de monômero residual.

Nealey & Rio⁵⁸, em 1969, relataram um caso clínico de reação alérgica de contato (estomatite protética) à resina acrílica utilizada para confecção de uma Prótese Parcial Fixa provisória. Os sintomas relatados foram prurido e queimação na região dos lábios, língua, mucosa bucal e palato, sinais de edema nos lábios e olhos e escaras e inflamação na região esquerda da mucosa bucal e borda lateral da língua. Com o objetivo de confirmar o diagnóstico de reação alérgica, a paciente foi submetida a testes de sensibilidade e os resultados

demonstraram que o monômero ou algum dos aditivos da resina autopolimerizável foi o agente causal.

De acordo com Woelfel⁷⁸, em 1971, as resinas acrílicas para base de prótese apresentariam uma pequena quantidade de monômero residual após a polimerização, sendo que as autopolimerizáveis demonstrariam maior quantidade quando comparadas às termopolimerizáveis. Entretanto, praticamente todo o monômero residual seria extraído em água ou na saliva e desapareceria em poucas horas a partir do momento em que as próteses fossem utilizadas pelos pacientes ou imersas em água. O autor relatou, ainda, que vários pesquisadores e patologistas concordariam com o fato de existir uma difícil conexão entre a presença de lesões dolorosas na cavidade oral e a alergia ao monômero residual e que praticamente todas as lesões seriam causadas por trauma.

Uma revisão da literatura relacionada com reações alérgicas e irritações químicas devidas à utilização de resinas acrílicas foi realizada por Weaver & Goebel⁷⁷ em 1980. Quadros de inflamação generalizada e eritema dos tecidos nas regiões que mantêm contato com as bases de próteses são descritos na literatura, sendo atribuídos a trauma, alergia, irritações químicas e outros fatores. Segundo os autores, muitas dessas lesões seriam, provavelmente, relacionadas à candidose. Os autores apresentaram exemplos de infecções e doenças da mucosa oral (que poderiam ser confundidas com lesões causadas por alergia à resina acrílica), assim como relataram casos de injúria química direta, resultantes de técnicas de polimerização por ativação química utilizadas na confecção de próteses. A resina acrílica autopolimerizável contém uma alta concentração de

monômero residual e poderia causar injúria química, sensibilização ou reação alérgica em indivíduos com história prévia de sensibilização. Para minimizar essas reações, resinas acrílicas do tipo termopolimerizáveis deveriam ser utilizadas sempre que possível.

Kallus⁴⁴, em 1984, selecionou três polímeros para base de prótese, de acordo com suas condições de polimerização, e implantou-os em tecido subcutâneo de cobaias, com o propósito de avaliar as diferentes respostas teciduais. As reações teciduais diminuíram com o tempo, tendo sido essa tendência menos pronunciada na resina QC 20. Nas análises realizadas após 14 e 30 dias, dominaram as reações severas e moderadas e, aos 90 dias, as respostas leves foram predominantes, exceto para a resina QC 20. Segundo o autor, as diferenças encontradas foram, provavelmente, devidas a variações na composição e quantidade de componentes químicos tóxicos liberados a partir desses polímeros. Neste estudo, a resina QC 20 apresentou a resposta mais intensa, seguida pela resina Palacast e, finalmente, pela resina SR 3/60. A contínua liberação do monômero residual solúvel em água pode ter contribuído para a diminuição da resposta tecidual com o tempo e, a manutenção de reações adversas pode ter sido devido à lenta biodegradação da resina, liberando frações residuais de MMA, localizado nas porções mais internas.

Segundo Davy & Braden²⁷, em 1991, os acrilatos podem ser bem mais tóxicos que os correspondentes metacrilatos e poderiam causar reações cutâneas adversas. A análise de acrilatos residuais no pó de três resinas acrílicas de uso odontológico e a comparação da extração de monômeros residuais, em

soluções aquosas, a partir de um cimento ortopédico convencional e de um material experimental, foram realizadas neste estudo. De acordo com os resultados, o pó da resina acrílica Betacryl II apresentou 0,29% de MMA e 0,05% de metil acrilato, a resina Ivoclen 0,045% de MMA e 0,046 a 0,06% de etil acrilato e a resina Formatray, 0,18% de MMA e 0,124% de etil acrilato. Os resultados obtidos também mostraram que a extração de monômero diminuiu acentuadamente nos cimentos polimerizados, possivelmente porque sua concentração seria dependente tanto do coeficiente de difusão como da polimerização continuada do monômero.

2.2. Monômero residual x propriedades físicas ou mecânicas

A determinação do conteúdo de monômero residual e sua relação com as propriedades mecânicas de resinas autopolimerizáveis foi realizada por Caul et al.²⁰ em 1956. Foram avaliadas 20 resinas, sendo 5 experimentais e 15 comerciais. Além disso, uma das resinas foi preparada com diferentes porcentagens de amina terciária (dimetil-*p*-toluidina) e analisada com relação ao conteúdo de monômero residual, pico de temperatura produzida durante a reação de polimerização, tempo necessário para atingir esse pico, módulo de elasticidade, escoamento e dureza. Os resultados demonstraram que à medida que a quantidade de amina terciária diminui, a temperatura produzida durante a polimerização diminui, enquanto que o conteúdo de monômero residual e o tempo necessário para atingir o pico de temperatura aumentam. Foi observado, ainda, que com o

aumento da quantidade de monômero residual, as propriedades mecânicas do material, como módulo de elasticidade, escoamento e dureza, diminuem.

A análise da distribuição da massa molar e do conteúdo de monômero residual em relação às condições de polimerização e ao material avaliado foi realizada por Beech¹³ em 1975. Segundo o autor, a massa molar é uma característica importante para se determinar as propriedades do material tais como resistência à tração, ao impacto, à fadiga, alongamento, módulo de elasticidade e T_g . As resinas acrílicas autopolimerizáveis apresentam propriedades inferiores, que têm sido relacionadas à baixa massa molar e/ou ao alto conteúdo de monômero residual. As amostras avaliadas apresentaram uma massa molar mais alta que o polímero original (pó). Entretanto, a resina quimicamente ativada apresentou uma massa molar levemente inferior ao da resina termopolimerizável, nos dois ciclos avaliados (14 h a 70°C; 2 h a 70°C mais 2 h a 100°C). Após armazenamento durante 7 dias e aquecimento a 100°C por 2 h, a resistência flexural das amostras polimerizadas quimicamente aumentou para níveis comparáveis aos das resinas termopolimerizáveis. Entretanto, foram observados uma diminuição na massa molar média e um aumento na faixa de distribuição da massa molar, além de um aumento na porcentagem de polímeros com massas inferiores a 10^5 . Esses resultados sugerem que o monômero residual presente na amostra de resina autopolimerizável foi convertido em polímero com baixa massa molar, por meio do aquecimento a 100°C. O aumento na porcentagem de polímeros com baixa massa molar (menor que 10^5) foi de, aproximadamente, 5% e, segundo os autores, teria sido pequeno, não resultando em efeito adverso sobre

as propriedades. Dessa forma, os resultados evidenciaram que a resistência flexural inferior das resinas autopolimerizáveis estaria mais relacionada ao monômero residual, atuando como plastificante, e não à massa molar. O aumento do tempo de polimerização proporciona um aumento da formação de polímero, ou seja, um maior grau de conversão. O aumento da temperatura de polimerização aumenta a velocidade da reação, proporcionando mínimo monômero residual, ou seja, máximo grau de conversão, porém a massa molar diminui.

Em um estudo realizado por Stafford et al.⁶⁷, em 1980, foram determinadas e comparadas algumas propriedades físicas e mecânicas de 5 resinas acrílicas de alto impacto com as propriedades de outras 4 resinas. Todos os materiais termopolimerizáveis foram processados por 14 h a 70°C, exceto a resina Acron Rapid, que foi polimerizada por 20 min a 100°C. De acordo com os autores, resinas autopolimerizáveis demonstram um maior conteúdo de monômero residual, que atua como um plastificante, aumentando a flexibilidade do material. Geralmente, as resinas termopolimerizáveis, processadas a 70°C, apresentam valores de monômero residual inferiores a 1,5%, enquanto que as autopolimerizáveis apresentam valores tão altos quanto 4%. As variações podem existir devido às diferentes quantidades de peróxido de benzoíla, que poderiam afetar a velocidade de polimerização e o calor produzido na reação exotérmica. Essa poderia ser a provável razão do nível de monômero residual da resina Hirco ter sido de 2,1% enquanto que o da resina Trevalon HI foi de 0,67%, apesar de ambas terem sido processadas à mesma temperatura. A menor quantidade de monômero residual estaria associada a temperaturas mais elevadas,

principalmente quando forem realizados ciclos que incluem a temperatura de 100°C. As duas resinas autopolimerizáveis avaliadas apresentaram os valores mais altos de escoamento (“*creep*”), fato este que, novamente, poderia refletir as concentrações de monômero residual e não estaria relacionado, de modo algum, à massa molar.

Em seu estudo, em 1989, Fujii³⁷ observou que a quantidade de monômero residual, encontrada nas resinas acrílicas, influenciou negativamente o limite de fadiga desses materiais. O autor avaliou 2 resinas experimentais (*a* e *b*, com PMMA) e 4 marcas comerciais (*c*, *d*, *e* e *f*). As resinas *a*, *b* e *c* eram termopolimerizáveis e foram polimerizadas em um ciclo de 1 h a 70°C, seguido de 1 h a 100°C. As resinas *d*, *e* e *f* eram autopolimerizáveis e foram polimerizadas de acordo com as instruções dos fabricantes: as resinas *d* e *e*, em um ciclo de 15 min a 45°C e a resina *f*, de 20 min a 50°C. De acordo com os resultados, os maiores valores de conteúdo de monômero residual foram encontrados nas resinas autopolimerizáveis (1,36, 1,75 e 1,95%, respectivamente), quando comparados com as termopolimerizáveis (0,41, 0,40 e 0,21%, respectivamente), sendo que estas demonstraram um limite de fadiga mais alto.

Dixon et al.³⁰, em 1992, compararam as alterações dimensionais de três resinas para base de prótese, Triad (fotopolimerizável), Accelar 20 (ciclo rápido) e Lucitone 199 (polimerizada por meio de ciclo curto ou longo), ocorridas durante a polimerização e após o armazenamento das amostras em água destilada durante 30, 60 e 90 dias a 37°C. Os resultados evidenciaram que a resina Accelar 20 apresentou a menor contração durante a polimerização e a resina Lucitone 199

(ciclo curto) a maior contração. Entretanto, as diferenças entre todas as resinas não foram estatisticamente significantes. Após o armazenamento em água, durante o período de 30 dias, somente as resinas Lucitone 199 (ciclo longo) e Triad demonstraram expansão; nos próximos 30 dias, somente as resinas Lucitone 199 (ciclo curto) e Triad e, ao final de 90 dias, a resina Lucitone 199 (ciclos curto e longo). Também foi observado que nenhuma amostra retornou à sua dimensão original após esse período. Segundo os autores, o monômero residual poderia ter permanecido no interior dessas amostras afetando a absorção de água e, conseqüentemente, a expansão dimensional ocorrida.

O escoamento (“*creep*”), a recuperação elástica e a dureza de resinas utilizadas para confecção de bases de próteses foram comparados por Frangou & Polyzois³⁶ em 1993. Foram utilizadas as resinas Acron MC (formulada para microondas), Lucitone 199 (termopolimerizável de alto impacto), TS 1195 (termopolimerizável convencional) e QC 20 (termopolimerizável de ciclo rápido). Todos os materiais foram polimerizados utilizando-se tanto ciclos convencionais, em banho de água, como a energia de microondas. As técnicas de polimerização não influenciaram nos resultados dos testes de deformação cíclica e a alteração observada foi sempre maior no 2º ciclo de aplicação de carga, devido à menor recuperação elástica do material após incidência prévia de força. A resina Lucitone 199 apresentou maior deformação e “*creep*” e menor recuperação elástica quando ativada por energia de microondas, ao passo que, a resina Acron MC apresentou melhor recuperação elástica e menor deformação permanente. Para dois dos materiais avaliados, a polimerização por microondas produziu

resinas com dureza semelhante ao método convencional, ou mais macias. Segundo os autores, a dureza parece ser mais sensível aos níveis de monômero residual e, por esta razão, um ciclo adequado de polimerização em microondas deveria ser utilizado para otimizar todas as propriedades mecânicas das resinas.

Arima et al.⁶, em 1996, avaliaram o efeito da adição de seis diferentes agentes de ligação cruzada ao líquido de uma resina autopolimerizável para base de prótese sobre a sorção de água e a solubilidade. Foi observado que o 1,4-butanediol dimetacrilato, o 1,6-hexanediol dimetacrilato, o etilenoglicol dimetacrilato e o trimetilolpropano trimetacrilato, quando adicionados ao material, diminuíram a sorção de água, proporcionalmente ao aumento de suas concentrações, enquanto os agentes de ligação cruzada dietilenoglicol dimetacrilato e trietilenoglicol dimetacrilato apresentaram um aumento dessa propriedade. Além disso, os compostos 1,6-hexanediol dimetacrilato, dietilenoglicol dimetacrilato, trietilenoglicol dimetacrilato e trimetilolpropano trimetacrilato apresentaram uma tendência de diminuição da solubilidade da resina com o aumento de suas concentrações. De acordo com os autores, além da afinidade da molécula de água ao polímero e da densidade do agente de ligação cruzada, outros fatores como ligações duplas remanescentes, temperatura e método de polimerização também afetam a sorção de água. Quanto à outra propriedade avaliada, os autores relataram que o PMMA não é solúvel em água, portanto, a solubilidade apresentada pelo material ocorre devido à dissolução de monômeros residuais e de iniciadores da reação. O monômero residual age como plastificante, diminuindo as propriedades mecânicas do material, além de poderem

causar reações teciduais, caso sejam liberados para a cavidade oral. Dessa forma, um alto valor de solubilidade não é considerado favorável para resinas para base de prótese.

A absorção de água, a solubilidade e a resistência de união de duas resinas autopolimerizáveis (Duraliner II - D e Kooliner - K) e de uma termopolimerizável (Lucitone 550 - L) foram comparadas por Cucci et al.²⁵ em 1998. Para os testes de resistência de união, as amostras das resinas foram imersas em água destilada a 37°C por dois diferentes períodos: 50 h e 30 dias. A realização de inspeção visual determinou o tipo de falha, adesiva ou coesiva. A resina D demonstrou menor absorção de água e não foram encontradas diferenças estatisticamente significantes entre os materiais com relação à solubilidade. Das resinas para reembasamento, a resina K apresentou os menores valores de resistência de união ao material de base de prótese (L) e, além disso, demonstrou falhas do tipo adesiva, enquanto a resina D, falhas coesivas. Segundo os autores, a baixa absorção de água da resina D poderia estar relacionada à menor proporção pó/líquido, resultando em um conteúdo mais alto de monômero residual. Quanto à solubilidade, a resina K contém, como principal componente do líquido, o monômero isobutil metacrilato, ao passo que a resina D, o BMA. Segundo os autores, esses monômeros poderiam ser menos solúveis em água que o MMA, componente principal do líquido da maioria das resinas autopolimerizáveis convencionais, fato este que poderia ser responsável pela diferença significativa entre as médias de solubilidade obtidas com esses materiais e com a resina termopolimerizável.

2.3. Monômero residual x material ou método de processamento

Em 1976, McCabe & Basker⁵⁶ realizaram um estudo para mensurar o conteúdo de monômero residual em resinas acrílicas, utilizando a técnica de CG. Os materiais utilizados foram as resinas De Trey (autopolimerizável) e Stellon (termopolimerizável), polimerizada em diferentes ciclos: 1) a seco por 7 h a 70°C e 3 h a 100°C; 2) em banho de água por 7 h a 70°C e 3 h a 100°C; 3) em água durante 20 min a 100°C, reaquecimento até 100°C durante 20 min, permanecendo, nessa temperatura, por mais 20 min; 4) imersão em água em ebulição por 20 min. Os conteúdos de monômero residual encontrados para os diferentes materiais e ciclos de polimerização foram, respectivamente; 0,185%, 0,095%, 0,045%, 0,106% e 0,103%. Os resultados demonstraram maior conteúdo de monômero nas amostras de resina autopolimerizável De Trey e menor conteúdo nas amostras da resina Stellon, polimerizadas em banho de água (ciclo 2). Os autores também relataram dois casos clínicos de sensibilidade tecidual a altos níveis de monômero residual (0,233% e 0,186%). Foram confeccionadas novas próteses, utilizando o ciclo 2, as quais apresentaram conteúdos de monômero residual de 0,053% e 0,023% e não provocaram qualquer reação tecidual.

O alto conteúdo de monômero, além de causar possíveis efeitos alérgicos, também poderia afetar as propriedades mecânicas da resina, uma vez que sua *Tg* seria reduzida, resultando em um material mais macio e flexível, podendo afetar adversamente seu desempenho clínico. Dessa forma, Douglas &

Bates³³, em 1978, realizaram um estudo com o objetivo de estabelecer a melhor técnica para se determinar o monômero residual, tendo sido comparadas as técnicas de espectrofotometria infravermelha e de CG. De acordo com os autores, na técnica de cromatografia, os constituintes das amostras seriam separados nos cromatogramas antes de serem mensurados, eliminando, dessa forma, possíveis interferências analíticas e por essa razão, seria a melhor técnica. A diferença entre o conteúdo de monômero residual das oito resinas autopolimerizáveis fluidas e da termopolimerizável avaliadas foi, segundo os autores, uma expressão da cinética da polimerização, proporcionada por diferentes ciclos de processamento, e pela proporção inicial monômero/polímero utilizada. Os autores também avaliaram o conteúdo de monômero residual de uma resina autopolimerizável (Croform) e de uma termopolimerizável (Stellon), polimerizada por 7 h a 70°C e 3 h a 100°C. Os valores obtidos, imediatamente após a polimerização, foram de 1,79%, e de 0,17%, respectivamente. Esses valores foram reduzidos para 1,4% e 0,14%, respectivamente, após o armazenamento em água durante 24 h.

Austin & Basker⁷, em 1980, analisaram o conteúdo de monômero residual presente nas resinas acrílicas Perspex (PMMA) e Trevalon, utilizando CGL, variando a massa da amostra e o tempo de extração (1, 2 ou 4 h) e verificaram que 1 h foi suficiente para que a extração fosse completa, devido à ampla proporção entre a área da superfície da amostra e o volume do solvente utilizado. Foi analisada também, a possibilidade de degradação térmica do polímero durante o corte das amostras, tendo sido utilizadas quatro velocidades distintas. Não houve diferença estatisticamente significativa nos níveis de

monômero residual, independentemente do aumento na velocidade de corte. Foi comparada, ainda, a precisão de dois métodos de análise do monômero, a espectrofotometria infravermelha e a CGL. As diferenças entre os valores obtidos com os dois métodos não excederam 38%, consideradas não significantes pelos autores. Entretanto, a CGL possibilitaria a obtenção de valores de monômero residual reprodutíveis e seguros, com uma pequena quantidade de amostra (0,1 a 0,2 g). Para analisar o efeito do ciclo de polimerização no nível de monômero residual, os autores submeteram as amostras a 2 ciclos: 1) 7 h a 75°C seguido por 3 h a 100°C (ciclo longo) e 2) imersão em água a 100°C, remoção do calor por 20 min, aquecimento até a temperatura de ebulição e manutenção nessa temperatura por 10 min (ciclo curto). Os valores obtidos com o ciclo longo de polimerização foram, em média, de 0,29%, enquanto o ciclo curto resultou em um aumento de 700% no nível de monômero residual. Após 24 h, a análise do conteúdo de monômero residual não demonstrou valores significativamente diferentes entre as amostras armazenadas a seco e/ou em água. Também não houve alteração no conteúdo de monômero após a imersão em água à temperatura ambiente por 60 dias. Houve uma redução no conteúdo de monômero residual de, somente, 28% e 55% para os ciclos curto e longo, respectivamente, após a imersão das amostras em água a 37°C por mais 30 dias. Os autores observaram que o monômero presente nas resinas termopolimerizáveis pode ser resistente à remoção por difusão em água.

Em 1982, Austin & Basker⁸ realizaram um estudo para avaliar a influência de ciclos curtos de polimerização sobre a concentração de monômero

residual, em resinas acrílicas para base de prótese. Para esse fim, os autores utilizaram as resinas Trevalon, QC 20 e Acron e confeccionaram corpos-de-prova com dimensões de 55 x 55 mm, em duas diferentes espessuras, 3 e 1,5 mm. Para a resina Trevalon, as polimerizações utilizadas foram: o ciclo recomendado (em água em ebulição, remoção do calor, colocação da mufla por 20 min, temperatura elevada até a ebulição e manutenção por mais 10 min); ciclo curto A, alternando-se o tempo de polimerização (semelhante ao anterior, exceto que o tempo de colocação da mufla foi de 10 min e o tempo final de manutenção em água em ebulição foi de 5 min) e ciclo curto B, alternando-se a temperatura de polimerização (semelhante ao primeiro, exceto que a temperatura, após a colocação da mufla, atingiu somente 90°C e foi mantida por apenas 5 min). Para as resinas QC 20 e Acron, as polimerizações utilizadas foram: o ciclo recomendado (colocação da mufla em água em ebulição, manutenção do calor, temperatura elevada até a ebulição da água e mantida por 20 min), ciclo curto A (semelhante ao anterior, exceto que a temperatura final de 100°C foi mantida por apenas 10 min) e ciclo curto B (semelhante ao primeiro, exceto que a temperatura final atingiu somente 90°C e foi mantida por apenas 10 min). De acordo com os resultados, os níveis de monômero residual nas amostras polimerizadas por meio dos ciclos curtos foram 3 a 7 vezes maiores que naquelas processadas a partir do ciclo longo. Quando comparados os ciclos curtos utilizados, o ciclo A, no qual o erro induzido propositalmente foi a redução no tempo de polimerização, produziu níveis de monômero residual de 2 a 9 vezes mais altos e o ciclo B, no qual o erro introduzido foi na temperatura de polimerização que foi variada, demonstrou os

maiores valores, até 16 vezes mais altos que o ciclo curto recomendado. Segundo os autores, as próteses confeccionadas a partir desses ciclos apresentam maior probabilidade de causar danos na mucosa de pacientes, do que aquelas obtidas por meio de ciclos longos de polimerização, como por exemplo, 7 h a 70°C, seguido por 3 h a 100°C.

Fletcher et al.³⁵, em 1983, analisaram o conteúdo de monômero residual de duas resinas autopolimerizáveis, utilizando a técnica de CGL. Foram confeccionados corpos-de-prova em duas diferentes espessuras: 2 e 4 mm. Os resultados demonstraram que a diferença na concentração de monômero residual entre as resinas avaliadas foi altamente significativa, tendo sido maior na resina De Trey's SOS. Além disso, a espessura também foi significativa, tendo sido observado que para as amostras confeccionadas com 2 mm, os valores obtidos foram 2,94% para a resina De Trey's SOS e 1,45% para a Palapress, enquanto que para aquelas confeccionadas com 4 mm, os valores foram, respectivamente, 2,41 e 1,09%. Segundo os autores, durante a reação exotérmica de polimerização das resinas autopolimerizáveis, temperaturas mais altas seriam atingidas em espessuras maiores, produzindo menor quantidade de monômero residual, devido a um maior grau de polimerização. Devido aos altos níveis de monômero residual obtidos neste estudo, os autores recomendaram o armazenamento das próteses em água antes de serem entregues aos pacientes.

No mesmo ano, Lamb et al.⁵⁰ avaliaram os efeitos da proporção pó/líquido, da temperatura de polimerização e de armazenamento, e da presença de oxigênio sobre o conteúdo de monômero residual de uma resina acrílica

autopolimerizável (Simplex Rapid), por um período de 40 dias após a polimerização. Foi encontrada uma maior quantidade de radicais livres remanescentes nas resinas polimerizadas a 22°C em comparação com aquelas polimerizadas a 55°C. Segundo os autores, a decomposição do peróxido de benzoíla em radicais livres e a consequente terminação da cadeia polimérica ocorreriam em maior grau conforme o aumento da temperatura de polimerização. Níveis mais altos de monômero residual foram registrados para as amostras confeccionadas com a menor proporção pó/líquido. De acordo com os autores, quanto maior a concentração de iniciadores (peróxido de benzoíla, contido no pó), maior também seria a quantidade de radicais livres e a polimerização ocorreria em maior grau. Imediatamente após a polimerização a 22°C, as amostras apresentaram maior conteúdo de monômero residual que aquelas polimerizadas a 55°C e uma rápida diminuição ocorreu posteriormente, provavelmente, devido à sua maior concentração de radicais livres. As amostras armazenadas a 50°C apresentaram um menor conteúdo de monômero residual, em comparação com aquelas armazenadas a 22°C e 37°C. Esses resultados confirmaram a hipótese de que a diminuição dos níveis de monômero residual, após a polimerização, foi devida a uma polimerização adicional nos locais dos radicais ativos, proporcionada pelo armazenamento em temperaturas mais altas. A temperatura mais alta permitiu que as moléculas de monômero se difundissem mais rapidamente, atingindo os radicais livres, causando uma diminuição na concentração de monômero residual. A molécula de oxigênio pode inibir a polimerização da resina e, portanto, níveis mais baixos de monômero residual

foram detectados quando o experimento foi realizado em ambiente anaeróbio. Os autores concluíram que o conteúdo de monômero residual pode ser reduzido aumentando-se a proporção pó/líquido, realizando-se a polimerização a uma temperatura mais baixa inicialmente, seguida de uma polimerização complementar a uma temperatura mais elevada e eliminando-se o ar, resultando, portanto, em melhoria de propriedades mecânicas relevantes da resina acrílica, como, por exemplo, a resistência à fratura.

O objetivo do estudo realizado por Huggett et al.³⁹, em 1984, foi estabelecer o efeito de diversos ciclos de polimerização sobre o conteúdo de monômero residual de uma resina acrílica termopolimerizável à base de PMMA, assim como determinar a melhor combinação tempo-temperatura para a obtenção da conversão completa do monômero em polímero. Para a análise do conteúdo de monômero residual foi utilizada CGL, tendo sido avaliados ciclos de polimerização longos e reversos. Os resultados demonstraram que os ciclos que incluíam, no final, a temperatura de ebulição, reduziram o nível de monômero residual a valores inferiores a 0,3%. Apesar do ciclo de polimerização de 14 h a 70°C ter apresentado menor conteúdo de monômero residual (1,46%) que o ciclo de 7 h a 70°C (2,01%), nenhuma vantagem seria obtida com a utilização de um tempo inicial longo de polimerização a 70°C, se um período de 1 h a 100°C for adicionado ao ciclo inicial (14 h a 70°C + 1 h a 100°C = 0,26% e 7 h a 70°C + 1 h a 100°C = 0,26%). Os níveis de monômero residual dos ciclos reversos variaram de 0,46 a 0,64% e, portanto, foram bem menores que aqueles obtidos nos ciclos longos sem um período final em ebulição. Entretanto, um período em ebulição

menor ou igual a 20 min não foi suficiente para reduzir o conteúdo de monômero residual até os níveis obtidos utilizando-se um período de 1 h a 100°C no final dos ciclos longos avaliados.

Um estudo para detectar a presença de MMA na saliva humana, utilizando CGL, foi realizado por Baker et al.¹¹ em 1988. Seis indivíduos dentados utilizaram aparelhos removíveis confeccionados em resina autopolimerizável Orthoresin (PMMA) ou resina termopolimerizável Lucitone 199, de mesma composição. Os ciclos de polimerização utilizados foram de 10 min a 50°C a uma pressão de 204 kPa para a resina autopolimerizável e de 1, 3, 5 ou 7 h a 70°C para a resina termopolimerizável. A liberação de monômero na saliva foi detectada após uma semana da inserção dos aparelhos na cavidade oral. Para avaliar as possíveis causas da redução do monômero, os autores realizaram alguns experimentos, procurando testar as hipóteses de oxidação, evaporação ou hidrólise do monômero em ácido metacrílico. Essa hidrólise ocorreria rapidamente em água a 30°C, tendo sido considerada a hipótese mais provável. Segundo os autores, as bases das próteses seriam constantemente banhadas pela saliva e enzimas oxidativas como a mieloperoxidase poderiam degradar o monômero mais rapidamente que em água e, dessa forma, o MMA, provavelmente, seria hidrolisado na saliva. A liberação de monômero dos aparelhos confeccionados em resina autopolimerizável foi de 6,2 a 29,5 µg/mL na primeira hora. Para aqueles confeccionados em resina termopolimerizável por 1 h a 70°C, a liberação foi de 6,3 µg/mL, ao passo que, para aqueles polimerizados por 3 h ou mais, não houve

liberação. Os resultados demonstraram também que a concentração superficial de monômero na resina autopolimerizável foi maior que em seu interior.

Em 1989, Koda et al.⁴⁶ realizaram análises quantitativas dos componentes liberados a partir de resinas acrílicas processadas a partir de 3 diferentes métodos de polimerização: - termopolimerização (Acron); - autopolimerização (Rebaron) e polimerização em microondas (Acron – MC). Foi empregado o método de CLAE devido à sua capacidade de análise simultânea de vários componentes. A extração de MMA em água ocorreu de maneira rápida nos primeiros dias e depois diminuiu, progressivamente, para velocidades menores. Os gráficos de liberação de substâncias, que foram diferentes para as resinas avaliadas, refletiram, segundo os autores, a variação no seu conteúdo de monômero residual. Essas diferenças encontradas entre as resinas resultaram do grau de polimerização, que é dependente do método de processamento utilizado. Para as resinas polimerizadas por microondas, as concentrações dos ácidos liberados, metacrílico e benzóico, atingiram um nível máximo em 2 dias, enquanto que para as demais resinas, as concentrações continuaram a aumentar durante a imersão em água por 7 dias. A concentração dessas substâncias liberadas aumentou na seguinte ordem: resinas polimerizadas por microondas, termopolimerizáveis e autopolimerizáveis.

O objetivo do estudo de Jerolimov et al.⁴², em 1991, foi determinar e comparar a quantidade de monômero residual no pó de duas resinas acrílicas para base de prótese e nas mesmas resinas após a polimerização. As resinas foram polimerizadas a partir de dois ciclos curtos (A - 30 min em água à

70°C, seguido por 30 min a 100°C e B - utilizando-se os mesmos períodos e temperaturas do ciclo A, porém com uma pressão de 2,06 kPa) e de três ciclos longos (C - 14 h a 70°C, D - 7 h a 70°C e 3 h a 100°C e E - 14 h a 70°C e 3 h a 100°C). As amostras do pó das resinas demonstraram maior percentual de monômero residual quando comparadas com as resinas polimerizadas. Da mesma forma, as amostras polimerizadas com ciclo curto apresentaram um conteúdo de monômero residual 10 vezes maior, quando comparadas com aquelas polimerizadas com ciclo longo. Os autores observaram redução significativa do monômero residual com a utilização de ciclos longos, tendo sido reduzido a um nível extremamente baixo somente com a utilização da temperatura de 100°C durante a polimerização.

Ainda em 1991, Kalipçılar et al.⁴³ avaliaram o nível de monômero residual em uma resina acrílica termopolimerizável convencional (QC 20), polimerizada inicialmente em água a $75 \pm 1^\circ\text{C}$ e, posteriormente, em água em ebulição durante 30 min, e em uma resina fluida (Intopress), injetada em mufla sob pressão constante à temperatura ambiente. Após a polimerização, as amostras foram armazenadas em água destilada a 37°C durante 30 dias e o conteúdo de monômero residual foi analisado por CLAE. As diferenças entre os valores obtidos com a resina termopolimerizável (0,23 a 0,52%) e a resina fluida (0,22 a 0,54%) não foram estatisticamente significantes ($p > 0,05$) e foram atribuídos a elevada massa molar do material.

O estudo realizado por Harrison & Huggett³⁸, em 1992, teve como objetivo estabelecer um ciclo ótimo de polimerização, para prevenir altas

reações exotérmicas, tendo em vista as variações de espessura de resina encontradas em uma mesma prótese. Os testes foram realizados, primeiramente, em um copolímero para base de prótese (Trevalon) e em um homopolímero. Os autores utilizaram 11 diferentes ciclos de polimerização. Três dos ciclos longos avaliados demonstraram superioridade e não existiram diferenças estatisticamente significantes no conteúdo de monômero residual obtido, cujos valores foram de 0,79 e 0,69% de monômero residual nas amostras de Trevalon e do homopolímero (7 h a 70°C e 1 h a 100°C), de 0,82 e 0,60% (14 h a 70°C e 1 h a 100°C) e de 0,91 e 0,56% (temperatura acima de 100°C, utilizando-se um sistema de calor seco). Nos ciclos longos nos quais a temperatura de ebulição foi utilizada, os níveis de monômero residual foram acentuadamente reduzidos, enquanto para aqueles nos quais a temperatura de 100°C não foi utilizada, o nível de monômero residual foi 3 vezes maior. Os ciclos curtos resultaram em níveis de monômero residual mais altos em relação aos ciclos longos, variando de 1,21% a até, aproximadamente, 4%. Outros ciclos avaliados produziram níveis de monômero residual altos, dentre os quais aquele em que a polimerização foi realizada por 7 h a 60°C, que proporcionou valores, aproximadamente, 5 vezes maiores que o ciclo de 7 h a 70°C (15,65% para a resina Trevalon e 16,03% para o homopolímero). A partir do ciclo ótimo de polimerização estabelecido (7 h a 70°C e 1 h a 100°C), que proporciona um nível ótimo de polimerização e elimina o risco de porosidades mesmo em secções mais espessas, 23 marcas comerciais de resina foram testadas, e os valores de monômero residual encontrados variaram de 0,54 a 1,08%. Essas

diferenças seriam, provavelmente, consequências de variações na quantidade de peróxido de benzoíla e de amina terciária.

No estudo realizado por Sadamori et al.⁶¹, também em 1992, a quantificação do conteúdo de monômero residual e a estimativa de sua redução durante longos períodos foram determinadas a partir de amostras de resinas acrílicas de 24 próteses totais superiores por meio de CGL. O período de utilização das próteses variou de 1 a 17 anos e a espessura das amostras obtidas foi de 1 a 2,5 mm (média de 1,7 mm). Os resultados demonstraram níveis de monômero residual de 0,12% (15 anos de uso) a 4,22% (3 anos de uso). De um modo geral, os valores obtidos apresentaram-se menores em próteses utilizadas por longos períodos. O gráfico obtido com a quantidade de monômero residual em função do tempo demonstrou que as maiores perdas ocorreram em, aproximadamente, 5 anos. Entretanto, a completa liberação do monômero residual pode levar muitos anos. Possivelmente as variações encontradas em próteses utilizadas durante um mesmo período, segundo os autores, foram devidas a diversos fatores, entre os quais, como foram processadas e o tipo de resina acrílica utilizada para sua confecção.

Sadamori et al.⁶², em 1994, estudaram a influência da espessura e da região analisada, em amostras de resina acrílica, sobre o conteúdo de monômero residual. As resinas foram polimerizadas por 3 métodos: Bio Resin, em água por 90 min a 70°C e 30 min a 100°C, Pour Resin, em água por 15 min a 50°C sob pressão de 3,6 kgf/cm² e a Acron MC, em microondas durante 3 min a 500 W. Os corpos-de-prova foram confeccionados em 3 diferentes espessuras

(0,5, 1,5 e 4,5 mm) e divididos em 25 regiões, das quais 5 foram analisadas. O conteúdo de monômero residual foi avaliado por meio de CG. Os resultados demonstraram que não existiram diferenças estatisticamente significantes quanto à localização. Entretanto, o método de processamento e a espessura foram significantes. Para o método convencional, as amostras menos espessas demonstraram níveis mais altos de monômero residual. Na técnica com resina fluida, as amostras com 1,5 mm apresentaram os menores valores e aquelas com 0,5 mm, os mais altos. E, na técnica de microondas, as amostras de 4,5 mm demonstraram o menor conteúdo. Para a resina termopolimerizável, o conteúdo de monômero residual das amostras foi dependente da espessura. A técnica fluida apresentou os níveis mais altos de monômero residual, sugerindo também menores propriedades mecânicas. Em contrapartida, não existiram diferenças entre os outros dois métodos, apesar da menor influência da espessura no conteúdo de monômero residual ter sido observada quando utilizada a técnica de microondas.

No mesmo ano, Zografakis et al.⁸¹ avaliaram o efeito de variações na metodologia de análise sobre o conteúdo de monômero residual. O método utilizado para análise do monômero residual foi CGL. Os autores verificaram que a filtração das amostras (sobrenadante do extrato em MeOH) reduziu a possibilidade de um aumento artificial do nível de monômero residual, registrado devido à injeção de partículas sólidas (pó do polímero) que podem ficar retidas na agulha e serem injetadas na coluna durante a análise. Foi observado que quando a solução foi agitada e não foi filtrada antes da injeção, o aumento

artificial no conteúdo de monômero residual (1,27%) apresentou uma variação de 0,99%, comparada com 0,02% quando esse procedimento foi realizado. Um alto valor de reprodutibilidade foi demonstrado quando o sobrenadante metanólico foi filtrado anteriormente à realização do teste. As médias dos grupos filtrado e não filtrado foi praticamente a mesma (0,41 e 0,42%, respectivamente). Entretanto, o grupo filtrado apresentou um coeficiente de variação inferior, possivelmente atribuído à contaminação da amostra que é reduzida pelo procedimento de filtração. Segundo os autores, o padrão interno acetato de etila deveria ser adicionado em quantidades apropriadas no momento da agitação do extrato obtido, então o sobrenadante metanólico seria separado por meio de filtração e finalmente seria realizada a determinação do conteúdo de monômero residual. Esses procedimentos diminuem a possibilidade de erros. Ainda observaram diferenças não significantes entre o sistema tradicional de refluxo e os métodos utilizados para armazenamento das amostras durante a determinação do monômero residual.

Diferentes procedimentos de polimerização têm sido utilizados, como o sistema de injeção, a fotoativação e a termopolimerização. Dentre as possibilidades de polimerização, a energia de microondas também tem sido considerada, porém a literatura não é conclusiva quanto aos ciclos de polimerização recomendados para sua utilização. Diante disso Ilbay et al.⁴⁰, em 1994, realizaram um estudo utilizando diferentes tempos e potências de polimerização com energia de microondas, para uma resina acrílica termopolimerizável indicada para confecção de bases de próteses, Meliodent,

avaliando características como dureza e outras propriedades mecânicas e físicas. Para os testes de dureza foram utilizados oito corpos-de-prova, enquanto que para os testes de resistência transversa e deflexão e absorção de água e solubilidade foram confeccionados cinco e três corpos-de-prova, respectivamente. Os testes de dureza foram realizados em 21 diferentes condições experimentais, obtidas a partir da combinação dos diferentes potências e tempos avaliados. Os resultados desses testes demonstraram que uma polimerização adequada foi obtida quando utilizou-se potência máxima de 550 W por 2 min, ou potência mínima de 110 W por 10 min. Os autores recomendaram, após a avaliação dos resultados de dureza, a utilização do ciclo de 550 W por 3 min. Esse ciclo foi, então, utilizado nos demais testes e os resultados evidenciaram que as resinas acrílicas utilizadas para confecção de bases de prótese podem ser polimerizadas utilizando-se a energia de microondas.

As propriedades físicas e mecânicas das resinas acrílicas dependem, basicamente, de sua composição. Assim, Arima et al.⁴, em 1995, realizaram um estudo com o objetivo de comparar as propriedades de seis resinas indicadas para reembasamento do tipo imediato (Rebaron - Rb, Tokuso Rebase - TR, Mild - Mi, Metabase - Mb, Kooliner - KL, New Tru Liner - NTL), contendo ou não agentes de ligação cruzada em sua composição, e de uma resina acrílica termopolimerizável (Acron - Ac), utilizada na confecção de bases de prótese. As propriedades avaliadas foram resistência flexural, absorção de água e solubilidade. A resina TR, autopolimerizável, possui alta porcentagem do agente de ligação cruzada 1,6-hexanediol dimetacrilato, tendo como monômero o composto β -

metacriloiloxietil propionato que apresenta duas ligações do tipo éster e forma cadeias poliméricas flexíveis, quando comparadas com o MMA ou o 2-etilhexil metacrilato. A resina KL, também autopolimerizável, não possui agentes de ligação cruzada ou plastificantes em sua composição, tendo como monômero o composto isobutil metacrilato. Os resultados demonstraram que a resistência flexural das resinas acrílicas para reembasamento imediato foi significativamente menor que a do material termopolimerizável. As resinas com agentes de ligação cruzada, Mb, TR e Mi, apresentaram maiores valores de resistência flexural e de módulo de elasticidade, quando comparadas às resinas sem esses agentes (KL, NTL), com exceção da resina Rb, que apresenta composição semelhante à da resina termopolimerizável (MMA). Da mesma forma, os materiais contendo agentes de ligação cruzada apresentaram valores de absorção de água significativamente menores que a resina acrílica termopolimerizável Ac e que as resinas para reembasamento sem agentes de ligação cruzada. As resinas acrílicas para reembasamento imediato demonstraram, nos testes de solubilidade, valores significativamente maiores quando comparadas à resina Ac, com exceção da resina Mb. As resinas KL e TR demonstraram os valores de solubilidade mais altos. Segundo os autores, a solubilidade está relacionada com a perda de substâncias como monômero residual, plastificantes e iniciadores presentes na resina polimerizada.

Ciclos de polimerização de várias resinas acrílicas para base de prótese com diferentes tempos e temperaturas foram realizados por Dogan et al.³¹, em 1995, para avaliar os níveis de monômero residual, resistência à tração,

alongamento e absorção de água. As resinas termopolimerizáveis (QC 20, Paladon 65 e SR-Ivocap) foram polimerizadas em água em ebulição durante 30, 40 e 50 min e as resinas autopolimerizáveis (Meliodent e Palapress) foram polimerizadas em água a temperaturas constantes de 20, 25 e 30°C por 30 min. O método empregado para avaliar o conteúdo de monômero residual foi a CGL. Os resultados demonstraram diminuição considerável do nível de monômero residual com o aumento do tempo de polimerização para as resinas termopolimerizáveis e com o aumento da temperatura para as autopolimerizáveis. Segundo os autores, o monômero residual presente na matriz polimérica poderia formar porosidades, quando eliminado. Dessa forma, as propriedades mecânicas que estariam intimamente relacionadas à porosidade também seriam relacionadas com o nível de monômero residual. Os resultados demonstraram que, com o aumento no tempo de polimerização e consequente redução no nível de monômero residual, houve aumento nos valores de resistência à tração. Os autores explicaram que o monômero agiria como um plastificante, reduzindo essa propriedade mecânica. O monômero residual da superfície da resina, provavelmente, se difundiria para a água, causando uma diminuição no peso das amostras. Entretanto, se esse monômero estiver confinado em camadas mais profundas não poderia se difundir em um pequeno tempo de imersão.

O objetivo do estudo realizado por Vallittu et al.⁷⁵, ainda em 1995, foi determinar o conteúdo de monômero residual (MMA) e a quantidade liberada a partir do armazenamento em água de uma resina acrílica termopolimerizável (Pro Base Hot) e de uma resina acrílica autopolimerizável

(Pro Base Cold). O método utilizado para mensuração do monômero residual foi a CLAE. O material termopolimerizável foi polimerizado em água em ebulição durante 40 min e o material autopolimerizável, em água a 40°C sob pressão de 200 kPa durante 15 min. A resina acrílica termopolimerizável apresentou um conteúdo de monômero residual de 2,13%, enquanto que a autopolimerizável apresentou um conteúdo de 5,3%. Durante o armazenamento em água por 4 semanas, o nível de monômero residual diminuiu em ambos materiais. A temperatura de armazenamento provocou diminuição significativa do conteúdo residual apenas para a resina autopolimerizável. Os valores encontrados foram de 1,62% para a resina termopolimerizável e de 2,25% para a autopolimerizável após o período de armazenamento a 37°C. Em relação à liberação do monômero residual em água, durante o primeiro dia de armazenamento, 1906,7 ppm foram liberados a partir da resina autopolimerizável, enquanto que apenas $34,7 \pm 9,8$ ppm foram liberados a partir da resina termopolimerizável. Os autores observaram que a temperatura e o tipo de material influenciaram na liberação do MMA residual durante o primeiro dia de análise. Os resultados revelaram que temperaturas mais altas aumentaram a difusão do MMA em água durante o primeiro dia. Entretanto, após períodos maiores de armazenamento, apenas o tipo de material afetou na liberação de MMA. A maior liberação de MMA a partir da resina autopolimerizável foi atribuída à maior concentração inicial de monômero residual e à presença em maior quantidade de porosidades, que facilitariam a difusão do monômero. Segundo os autores, alguns fatores podem ter influído nos resultados obtidos. Um deles é a evaporação e consequente redução do MMA

durante o polimento das amostras, o ciclo de polimerização utilizado, a espessura das amostras avaliadas e a proporção pó/líquido utilizada.

Seis resinas para reembasamento autopolimerizáveis (Rebaron, Tokuso Rebase, Mild, Metabase, Kooliner e New Tru Liner) foram investigadas por Arima et al.⁵, em 1996, que analisaram a composição, a T_g , a massa molar e o tamanho das partículas dos pós e a composição química dos líquidos. De acordo com os resultados, a resina Rebaron apresentou PMMA no pó e as análises por meio de espectrofotometria infravermelha e da T_g sugeriram que esse material também deveria conter algum plastificante. O pó da resina Metabase continha PEMA e PMMA/PEMA, enquanto as demais resinas apresentaram PEMA em suas composições. Na composição dos líquidos, a resina Rebaron continha MMA e di-*n*-butil éster sebásico, enquanto a resina Mild apresentou 2-etilhexil metacrilato, 2-hidroxietil metacrilato, trimetilolpropano trimetacrilato e 1,4-butanediol dimetacrilato. A resina Metabase continha MMA, 2-etilhexil metacrilato e 1,6-hexanediol dimetacrilato. O reembasador Kooliner demonstrou em sua composição isobutil metacrilato e a resina New Tru Liner isobutil metacrilato e di-*n*-butil éster ftalato. Entretanto, a resina Tokuso Rebase apresentou dois monômeros, tendo sido um deles identificado por meio de espectrofotometria infravermelha e CLAE, o 1,6-hexanediol dimetacrilato (60,2%). Os resultados de CG/espectrometria de massa e RMN sugeriram que o outro monômero seria β -metacrilatoil oxietilpropionato.

Um estudo para verificar a efetividade da polimerização da resina acrílica por meio de energia de microondas, foi realizado por Braun et al.¹⁶

em 1998. Os corpos-de-prova foram divididos em 3 grupos: G1) resina Clássico, polimerizada em ciclo curto de 3 h; G2) resina Acron MC, polimerizada em microondas por 3 min a 500 W e G3) resina Clássico, polimerizada em microondas por 3 min a 500 W. Após a polimerização, cada amostra foi dividida em duas partes, tendo sido uma delas utilizada para avaliar o monômero residual e a outra, para testes de dureza e porosidade. A dosagem de monômero liberada na água, durante 12 dias consecutivos, foi avaliada por espectrofotometria. As amostras do grupo G3 demonstraram maior número de porosidades, atribuídas ao aumento excessivo da temperatura, principalmente no início do ciclo de polimerização. Entretanto, a resina desenvolvida para microondas apresentou menor quantidade de poros. Os resultados demonstraram que a polimerização em microondas foi mais efetiva, uma vez que menores quantidades de monômero foram detectadas nos grupos G2 e G3. Os grupos G1 e G3, confeccionados com a mesma resina, a partir do 7º dia, não mais apresentaram diferenças estatisticamente significantes, enquanto o grupo G2 apresentou-se diferente durante todo período, sugerindo que a composição da resina seria um fator que poderia interferir na quantidade de monômero residual. O grupo G2 demonstrou menores valores de monômero residual e os maiores de dureza e o G1 demonstrou um comportamento inverso.

Vallittu et al.⁷⁶, também em 1998, estudaram o efeito do tempo e da temperatura de polimerização sobre o conteúdo de monômero residual (MMA) de duas resinas acrílicas termopolimerizáveis (ProBase Hot - PH e Lucitone 199 - L) e de duas autopolimerizáveis (Palapress Vario - PPV e ProBase Cold - PC).

Essa avaliação foi realizada por meio da utilização do método de CG. Os autores observaram que o aumento da temperatura de polimerização de 30 para 60°C para as resinas PPV e PC resultou em diminuição do conteúdo de monômero residual de 4,6 para 3,3%. Para as resinas termopolimerizáveis, a utilização do ciclo de polimerização a 70°C seguido por um período a 100°C reduziu significativamente o conteúdo de monômero residual quando comparado ao ciclo de 70°C apenas. Além disso, a polimerização dessas resinas a 100°C, por diferentes períodos de tempo, afetou significativamente o conteúdo de monômero residual no polímero. Foi verificado um conteúdo de 0,07% para amostras de resinas termopolimerizáveis, polimerizadas a 100°C durante 12 h. Valores mais altos de monômero residual foram encontrados nas resinas autopolimerizáveis. Esse fato foi explicado devido à maior temperatura de polimerização utilizada para os materiais PH e L. Essa temperatura foi tão alta quanto os valores de T_g da matriz polimérica das resinas termopolimerizáveis. Acima da T_g do polímero, os monômeros das resinas apresentam maior habilidade para polimerizar, devido à possibilidade de maior movimentação das cadeias e à neutralização da imobilização do MMA no polímero em estado vítreo, a temperaturas mais altas. Foram também observadas diferenças entre os materiais PH e L sob as mesmas condições experimentais. Esse resultado foi relacionado à composição, com relação à presença de ativadores químicos, como aminas terciárias, que aceleram a reação de polimerização. O aumento da velocidade de reação proporciona um aumento da temperatura no interior da massa de resina, resultando em níveis mais baixos de monômero residual. Foram observados, ainda, valores mais elevados de

monômero residual nas amostras polimerizadas a 70°C por 9 h, devido à polimerização ter sido realizada a uma temperatura inferior à T_g do material. Os resultados desse estudo demonstraram que a temperatura e o tempo de polimerização afetaram, consideravelmente, o conteúdo de monômero residual de resinas acrílicas para base de prótese.

Três resinas termopolimerizáveis e três autopolimerizáveis para base de prótese, com diferentes proporções e/ou métodos de processamento, foram analisadas por Kedjarune et al.⁴⁵, quanto às quantidades de MMA residual, presente na resina polimerizada, e liberado na saliva, 24 e 48 h após o processamento. A resina Rodex, termopolimerizável, proporção líquido/pó de 0,428 mL/g, foi submetida ao ciclo de polimerização em água, na qual a temperatura foi elevada durante 45 min até 100°C e mantida por mais 15 min. A resina Trevalon, termopolimerizável, proporção líquido/pó de 0,417 mL/g, foi polimerizada por 30 min a 68°C, seguido por 20 min a 100°C e a resina Meliodent, termopolimerizável, proporção líquido/pó de 0,427 mL/g, foi polimerizada por 20 min a 100°C. As resinas autopolimerizáveis, Takilon, Tokuso e Meliodent foram proporcionadas a 0,550, 0,500 e 0,630 mL/g e polimerizadas sob pressão de 50 kgf/cm² a 25°C por 15, 5 e 14 min., respectivamente. As concentrações de monômero residual encontradas nas resinas foram: Rodex = 1,16; Tokuso = 1,88; Trevalon = 1,93; Takilon = 2,65; Meliodent termopolimerizável = 3,51 e Meliodent autopolimerizável = 4,32%. Quanto ao conteúdo de MMA liberado na saliva, os resultados encontrados para as amostras de 24 h foram: Takilon = 8,52; Tokuso = 29,59; Meliodent autopolimerizável =

65,11; Trevalon = 68,21 e Meliodent termopolimerizável = 243,20 $\mu\text{g/mL}$ enquanto as amostras analisadas após 48 h, as diferenças entre os valores não foram estatisticamente significantes. Os resultados demonstraram que a quantidade de monômero residual foi dependente tanto do tipo de polimerização (térmica ou química) como da proporção pó/líquido e do método de processamento. A resina que demonstrou o nível mais baixo de monômero residual também liberou baixas quantidades, assim como as amostras que apresentaram conteúdo mais alto de monômero também liberaram altas concentrações, principalmente 24 h após o processamento. Os autores recomendaram a redução da quantidade de substâncias a serem liberadas, antes da inserção de novas próteses, por meio da sua imersão em água.

Em 2000, Bartoloni et al.¹² avaliaram o conteúdo de monômero residual das resinas acrílicas Lucitone 199 (polimerização em água a 74°C por 9 h), utilizada como controle, Acron MC (polimerização em microondas a 500 W por 3 min) e Accelar 20 (ciclo curto de polimerização a 100°C por 20 min). A técnica de espectrofotometria infravermelha transformada de Fourier foi utilizada para determinar o grau de conversão do monômero, que nos materiais resinosos é a medida das duplas ligações de carbono ($\text{C}=\text{C}$) convertidas em ligações simples de carbono. Um grau de conversão diminuído pode influenciar as propriedades mecânicas e a biocompatibilidade do material. Todos os métodos de polimerização apresentaram resultados semelhantes: Lucitone 199 ($92,7 \pm 0,21\%$), Acron MC ($92,6 \pm 0,57\%$) e Accelar 20 ($90,9 \pm 0,73\%$). Apenas o grau de conversão da resina Accelar 20 foi estatisticamente diferente dos outros dois

materiais avaliados. Entretanto, os valores encontrados para todos materiais excederam 90%, o que indica um elevado grau de conversão e que, segundo os autores, provavelmente não induziria respostas citotóxicas adversas.

O propósito do estudo realizado por Lee et al.⁵², em 2002, foi avaliar os efeitos das condições de polimerização como temperatura, pressão e ambiente de polimerização (água ou ar) sobre a dureza e o conteúdo de monômero residual das resinas acrílicas à base de PMMA, Alike (autopolimerizável) e Namilon (termopolimerizável). A quantidade de monômero residual MMA liberada em água foi analisada por CLAE, 7 dias após a imersão. Os valores de monômero residual liberado em água foram maiores para as amostras da resina Alike polimerizadas em contato com o ar, sob pressão e temperaturas ambientes (317 ± 36 ppm) e menores para as amostras do grupo controle da resina termopolimerizável (5 ± 1 ppm), que foram processadas por 1 h em água em ebulição. Os grupos com as condições de polimerização em ar a 50°C, à pressão ambiente e em água a 50°C, sob pressão de 250 kPa demonstraram níveis de monômero liberado relativamente mais baixos, quando comparados com os outros grupos da resina autopolimerizável. O grupo polimerizado em água a 24°C e pressão de 250 kPa, apresentou uma quantidade moderada de MMA liberado. Os resultados demonstraram que a temperatura de polimerização foi o fator que mais influenciou no aumento da dureza superficial, enquanto a polimerização em água influenciou na redução do conteúdo de monômero residual. O fator pressão de polimerização não influenciou nenhuma das propriedades testadas.

2.4. Outras substâncias liberadas a partir de resinas acrílicas

A liberação de formaldeído, em meio aquoso a 37°C, a partir de superfícies de resinas acrílicas para bases de prótese, termopolimerizáveis, autopolimerizáveis e autopolimerizáveis utilizadas na técnica fluida foi determinada, quantitativamente, por Ruyter⁶⁰ em 1980. O método analítico utilizado foi baseado na determinação de um produto da reação química do formaldeído com 5,5-dimetil-1,3-ciclohexanediona (dimedona) e analisado por meio de CLAE. Nove materiais foram investigados, tendo sido selecionados por apresentarem em sua composição diferentes tipos e quantidades de agentes de ligação cruzada. A quantidade de formaldeído liberado foi dependente do método de processamento e da composição das resinas. De acordo com os resultados, os materiais termopolimerizáveis analisados liberaram, comparativamente, menores quantidades de formaldeído. A liberação de formaldeído em água saturada com ar foi maior que aquela observada em água saturada com argônio. Essas diferenças na quantidade representam o formaldeído formado pela oxidação do monômero residual presente na resina polimerizada. O autor observou também o conteúdo de formaldeído encontrado no pó e no líquido das resinas, tendo observado que o conteúdo do pó foi relativamente baixo e o do líquido apresentou-se abaixo do limite de detecção do aparelho.

Devido às superfícies das próteses estarem constantemente expostas a condições ácidas na cavidade oral, a influência da acidez salivar na liberação de substâncias a partir de resinas acrílicas, que poderiam estar

associadas com a etiologia da estomatite protética, foi estudada por Koda et al.⁴⁷ em 1990. Corpos-de-prova de uma resina acrílica autopolimerizável (Rebaron nº3), uma termopolimerizável (Acron nº8) e uma polimerizada por energia de microondas (Acron MC nº8) foram imersos em saliva artificial com pH variando de 4,0 a 6,7, a uma temperatura de 37°C. As substâncias liberadas a partir das resinas foram determinadas, quantitativamente, em intervalos diários, por meio de CLAE. MMA, ácido metacrílico e ácido benzóico foram liberados a partir de todas resinas. As concentrações encontradas na saliva foram acentuadamente mais altas para a resina autopolimerizável, ao passo que, para as resinas termopolimerizável e polimerizada por microondas foram tão baixas que a análise quantitativa foi impossível. Entretanto, o padrão de liberação dessas resinas foi similar àquele observado para a resina autopolimerizável. Em pH mais baixo, foram encontradas concentrações maiores de MMA, porém essa associação não foi confirmada. As concentrações de ácido metacrílico aumentaram com a elevação do pH, provavelmente, segundo os autores, devido à hidrólise do MMA. Não foram observadas diferenças nas concentrações de ácido benzóico com relação à mudança de pH. Os resultados sugeriram que as ações tóxicas das resinas autopolimerizáveis seriam atribuídas ao MMA sob condições ácidas e ao ácido metacrílico em condições menos ácidas.

O formaldeído é responsável por inflamações alérgicas em pacientes que utilizam próteses e a sua quantificação é necessária para avaliar sua possível liberação. Dessa forma, Tsuchiya et al.⁷¹, em 1993, utilizaram a análise de fluxo de injeção para quantificar o conteúdo de formaldeído liberado a partir de

amostras dos materiais Rebaron – autopolimerizável, Acron – termopolimerizável e Acron MC – resina para polimerização em microondas, imersas em água destilada a 37°C. A liberação do formaldeído a partir da resina autopolimerizável iniciou-se logo após sua imersão e foi de 40-50 nmol/mL durante as primeiras 24 h. Uma pequena liberação ainda foi detectada após 20 dias de imersão. Por outro lado, nenhuma liberação foi observada para as resinas termopolimerizável e polimerizada por microondas. Os autores também avaliaram o efeito do polimento das superfícies na redução da liberação de formaldeído. Foi encontrado que, no primeiro dia de imersão, as concentrações de formaldeído liberadas foram reduzidas à metade com o polimento das superfícies das amostras. As diferenças obtidas com a liberação de formaldeído das resinas polidas ou não polidas indicaram que quantidades substanciais desse composto estão presentes nas camadas superficiais, que não foram adequadamente polimerizadas, devido à inibição pelo ar. A liberação de MMA também foi avaliada e foi correlacionada à liberação do formaldeído da resina autopolimerizável. O formaldeído é formado a partir da oxidação do MMA residual nas camadas pouco polimerizadas. Uma copolimerização alternativa do MMA com o oxigênio ocorre durante os estágios iniciais do processo de conversão e o copolímero formado se decompõe em formaldeído e metil piruvato.

O objetivo do estudo realizado por Lassila & Vallittu⁵¹, em 2001, foi determinar as propriedades de resistência flexural, módulo, absorção de água, solubilidade e a liberação de compostos residuais de um novo tipo de polímero para base de prótese (Alldent Sinomer®). Este material também foi

reforçado com fibras de vidro pré-impregnadas (StickTM) para avaliação das mesmas propriedades. Os compostos residuais liberados em água foram determinados por CLAE. O armazenamento das amostras em água reduziu a resistência flexural e o módulo. Entretanto, com a adição das fibras de vidro às amostras, a resistência flexural e o módulo aumentaram consideravelmente. A análise em CLAE revelou a liberação de 0,18% em peso de um componente, identificado como MMA. Além disso, um composto não identificado foi liberado em 2,4% em massa a partir da resina não polimerizada. Os resultados deste estudo sugerem que o novo tipo de polímero para base de prótese apresenta propriedades de acordo com as normas preconizadas pela ISO e suas propriedades mecânicas podem ser aumentadas consideravelmente por meio da incorporação de fibras de vidro. De acordo com os autores, a resina Sinomer libera MMA em água e este fato deve ser considerado se o material for utilizado em pacientes com alergia a esse monômero.

2.5. Tratamentos x monômero residual

A liberação de monômero residual, a partir de amostras de resina acrílica autopolimerizável, por meio de imersão em água foi estudada por Lamb et al.⁴⁹ em 1982. Os corpos-de-prova de resina Simplex foram polimerizados, variando-se os tempos (5 a 30 min) e as temperaturas de polimerização (22° e 55°C). A presença de monômero residual foi identificada por absorção de ultra-violeta. A difusão do monômero seria um processo lento, mesmo à temperatura da cavidade oral de 37°C. Em secções mais finas de resina

acrílica haveria uma perda inicial rápida de quantidade substancial de monômero. De acordo com os autores, a velocidade de difusão diminuiu, progressivamente, tendo sido observado que 99% da difusão ocorreu em 14 dias a 22°C e em 7 dias a 37°C, para amostras com 24 µm de espessura. A quantidade total de monômero liberada foi dependente da temperatura de polimerização da resina, uma vez que as resinas polimerizadas por 15 min a 55°C apresentaram difusão de 1,6%, enquanto para aquelas polimerizadas por 30 min a 22°C, a quantidade foi maior e mais variável, com valores médios de 4,4%. Os resultados indicaram que, imediatamente após a polimerização, a concentração de monômero residual seria reduzida por dois processos: difusão e polimerização adicional. De acordo com os autores, esses dois mecanismos para a redução de monômero residual em resinas autopolimerizáveis, têm sido comprovados, indiretamente, pelos resultados de outros autores que observaram que, após a polimerização e um período de armazenamento, as propriedades mecânicas do material aumentam, enquanto que a citotoxicidade e a possibilidade de ocorrência de reações adversas são reduzidas.

Um estudo para avaliar a polimerização em forno de microondas de resinas acrílicas foi realizado, em 1987, por De Clerk²⁸. Nos métodos convencionais de polimerização, a resina acrílica poderia ser completamente polimerizada, sem presença de porosidades, se submetida a um ciclo de longa duração de 8 a 10 h a uma temperatura constante de 70°C, em um forno ou em água, ou a um ciclo de curta duração, aumentando-se a temperatura da água durante 1 a 1,5 h até 70°C e mais 30 a 60 min a 100°C. Nesse tipo de polimerização, as moléculas de monômero se moveriam a partir do choque

térmico que receberiam de outras moléculas. Dessa forma, elas seriam movimentadas passivamente e os seus movimentos seriam a consequência do calor externo. Ao passo que na polimerização por microondas, as moléculas se moveriam orientadas por um campo eletromagnético de alta frequência e colisões moleculares, oriundas dessa movimentação, ocorreriam, gerando um calor interno que, neste caso, não seria a causa, mas sim a consequência dos movimentos das moléculas. De acordo com o autor, a 100,8°C o monômero MMA entraria em ebulição e a resina polimerizada apresentaria porosidades. Não foram observadas diferenças significantes na resistência ao impacto entre resinas polimerizadas convencionalmente ou por microondas.

A efetividade do material ativado por luz UV (Permalink), cujo principal componente é um monômero acrílico polifuncional, como barreira à liberação do monômero quando aplicado à superfície de vários materiais para base de prótese, foi estudada por Szabó et al.⁶⁹ também em 1987. Os materiais e ciclos de polimerização avaliados foram: Lucitone 199 (água a 70°C por 7 h + 3 h a 100°C), Vertex RS (água a 100°C por 20 min), Vertex SC e De Treys SOS (autopolimerizáveis – 1 h à temperatura ambiente). Após a demuflagem, três amostras foram removidas de cada corpo-de-prova, das quais uma foi utilizada como controle, outra foi revestida com Permalink e irradiada com luz UV por 20 min e, a última, apenas irradiada com luz UV, sem a aplicação do glaze. A liberação do monômero residual em água e o conteúdo de monômero residual de cada material foram analisados por meio de CGL. A utilização do ciclo longo de polimerização, com a temperatura final de 100°C, produziu amostras com

conteúdo de monômero residual entre 0,2 e 0,3%. Nos materiais Vertex SC e De Treys SOS, o revestimento com Permalink foi efetivo na redução da liberação de monômero. Por outro lado, houve uma pequena diferença entre as amostras controle e irradiadas por UV, sem a aplicação do glaze. A quantidade de monômero residual liberada a partir das resinas termopolimerizáveis variou consideravelmente. O material Vertex RS apresentou um conteúdo de monômero residual (1,45%) maior que a resina Lucitone 199 (0,29%), tendo sido observado que uma quantidade desse monômero foi liberada, principalmente, nas primeiras 24 h. A liberação de monômero residual a partir da resina Lucitone 199 apresentou níveis abaixo do limite de detecção do aparelho de CGL. O revestimento com Permalink preveniu, quase totalmente, a perda de monômero da resina Vertex RS, tendo sido observado, ainda, que o tratamento desse material somente com luz UV, sem a aplicação do glaze, reduziu a liberação, a qual foi relacionada à polimerização adicional do monômero residual.

Robinson et al.⁵⁹ avaliaram, em 1987, os efeitos de agentes de limpeza de próteses e da exposição a vapores de solventes, como a acetona, na alteração de cor, na resistência flexural e na estrutura microscópica das próteses. Os materiais utilizados neste estudo foram 2 resinas termopolimerizáveis, Trevalon C e Metrocyl Clear, polimerizadas por 6 h a 70°C e 3 h a 100°C, e uma resina autopolimerizável, De Trey Rapid Repair. As resinas foram imersas em peróxido alcalino, em hipoclorito ou em água, sob temperaturas recomendadas pelos fabricantes ou mais elevadas. As amostras não apresentaram alteração de cor quando imersas em qualquer das soluções preparadas nas temperaturas

recomendadas. Entretanto, quando imersas nas soluções de desinfecção ou em água em temperaturas elevadas (95°C), as amostras demonstraram severa alteração de cor, tendo sido esse efeito mais pronunciado quando expostas à acetona, previamente às imersões. Os resultados demonstraram diminuição na resistência à flexão quando as amostras de resina termopolimerizável foram expostas à acetona. Segundo os autores, se forem utilizados ciclos curtos ou com baixas temperaturas, uma certa quantidade de monômero residual estaria presente na prótese confeccionada. Em todos os tratamentos de limpeza, nos quais altas temperaturas foram utilizadas, o monômero residual poderia ter causado uma dissolução local e uma nova precipitação das superfícies das pérolas do polímero, resultando em alteração de cor. Os autores observaram, ainda, que a resina Metrocyl apresentou um aumento significativo na resistência quando imersa em água quente, possivelmente devido a um aumento no grau de polimerização.

Com a finalidade de simular os procedimentos de limpeza utilizados por pacientes portadores de próteses, as quais apresentavam alteração de cor, Arab et al.³, em 1989, confeccionaram amostras de resina acrílica utilizando dois ciclos de polimerização: A – 16 h a 70°C seguido por 3 h a 100°C e B – 8 h a 70°C. As amostras foram imersas, por 30 min, em uma das seguintes soluções: 1- agente de limpeza de prótese dissolvido em água a 50°C; 2- água a 50°C; 3- agente de limpeza dissolvido em água a 100°C e 4- água a 100°C. Esses ciclos foram repetidos, diariamente, por um período de 100 dias, durante o qual foi realizada análise visual das amostras para avaliar a degradação. Amostras controles foram armazenadas em água à temperatura ambiente (18°C) por 100

dias. Os resultados demonstraram que o alto nível de monômero residual, presente nas amostras obtidas com o ciclo B, não afetou o processo de alteração de cor, o qual foi atribuído à elevada temperatura da água utilizada, independentemente da presença do agente de limpeza. As amostras obtidas com o ciclo A, não alteraram seu nível de monômero residual após a imersão nas quatro soluções. Aquelas obtidas com o ciclo B, imersas nas soluções 1 e 2 (50°C), também não demonstraram alteração. Entretanto, quando imersas nas soluções 3 e 4 (100°C), essas amostras apresentaram redução de 43% no nível de monômero residual que, segundo os autores, poderia ser devido a uma polimerização adicional. As amostras com alto nível de monômero residual (ciclo B) demonstraram redução na resistência flexural e dureza superficial. Os autores relataram que o monômero residual afetaria de modo adverso essas propriedades mecânicas devido a um efeito plastificante que reduziria efetivamente as forças entre as cadeias moleculares e, dessa forma, a deformação poderia ocorrer mais facilmente, sob a ação de forças.

O efeito do revestimento com um material ativado por luz UV sobre a redução da liberação de MMA e de formaldeído a partir de uma resina acrílica autopolimerizável foi avaliado por Tsuchiya et al.⁷⁰ em 1993. Foram avaliados 3 grupos experimentais; G1- as superfícies das amostras foram recobertas com a resina fotopolimerizável Permalink e irradiadas por luz UV; G2- as amostras foram irradiadas por luz UV, sem a aplicação da resina; G3- as amostras não foram submetidas a qualquer tratamento (controle). As amostras foram imersas em saliva artificial, em banho de água a 37°C e, a cada intervalo de

24 h, as concentrações de MMA e formaldeído liberadas foram determinadas por CLAE e por análise de fluxo de injeção. A concentração de 1,0 $\mu\text{mol/mL}$ foi encontrada para o monômero MMA após a imersão por 24 h e as concentrações liberadas diminuíram com o tempo. A aplicação da resina fotopolimerizável (G1) diminuiu a liberação de MMA, reduzindo-a para 1/3 da concentração obtida no grupo G3, nas primeiras 24 h. A irradiação com luz UV (G2) também diminuiu a liberação, apesar dessa redução ter sido inferior àquela proporcionada pelo grupo G1. A liberação de formaldeído também diminuiu com o tempo, da mesma forma que o monômero MMA. O tratamento com a resina fotopolimerizável (G1) reduziu mais que 50% a concentração de formaldeído liberada, durante as primeiras 24 h, em relação ao grupo G3. Entretanto, o grau de diminuição de liberação para o formaldeído foi inferior ao do MMA.

Tsuchiya et al.⁷², em 1994, realizaram um estudo para avaliar a liberação e a citotoxicidade do formaldeído e do MMA a partir de resinas acrílicas para base de prótese e, além disso, testar um método para reduzir essa liberação. Os materiais avaliados foram a resina autopolimerizável Rebaron, a resina termopolimerizável Acron e a resina para microondas Acron MC. Corpos-de-prova foram imersos em saliva humana ou artificial e incubados a 37°C. Dessas soluções, foram removidas alíquotas e analisadas diariamente. Paralelamente, foi realizado um estudo *in vivo*, no qual, discos da resina autopolimerizável foram inseridos na cavidade oral de pacientes. A saliva foi coletada a cada 30 s, durante 5 min. O conteúdo de formaldeído foi avaliado por meio da análise de fluxo de injeção e o MMA por CLAE. A análise revelou que o formaldeído foi liberado a

partir de todos os meios de imersão, entretanto, foi observada uma menor liberação durante os experimentos *in vivo*. Durante o primeiro dia de imersão, a resina autopolimerizável liberou $41,9 \pm 2,1$ nmol/mL/dia de formaldeído e $0,97 \pm 0,06$ μ mol/mL/dia de MMA. Por outro lado, a liberação dessas substâncias a partir das outras resinas estudadas foi, aproximadamente, de uma a duas vezes inferior aos valores apresentados pela resina autopolimerizável. Quando a resina Rebaron foi imersa em saliva artificial durante um curto período de tempo, uma liberação significativa de formaldeído e de MMA foi detectada. Os resultados ainda demonstraram que ambas substâncias apresentaram potenciais citotóxicos, tendo sido o formaldeído mais tóxico, até mesmo em concentrações inferiores ao MMA. Foi observado, ainda, que a imersão das amostras em água reduziu a liberação subsequente dos compostos avaliados e essa diminuição foi dependente do aumento da temperatura. Para o formaldeído, a imersão a 50°C reduziu a quantidade liberada pela metade e para o MMA, a $\frac{1}{4}$ do valor inicial.

No mesmo ano, Yunus et al.⁸⁰ avaliaram o grau de polimerização de uma resina acrílica (Meliodent) utilizada para a realização de reparos, comparando três diferentes tipos de polimerização: 1- à temperatura ambiente (20°C), sob pressão; 2- em água a 35°C, sob pressão de 2,2 Bar por 20 min; 3- irradiação com microondas a 50 W por 5 min, após a polimerização química. O conteúdo de monômero residual foi avaliado por meio de CG. A irradiação com microondas proporcionou valores menores de monômero residual (1,4%), aproximadamente, metade do conteúdo encontrado para os outros grupos. Todos os métodos de polimerização apresentaram uma tendência de redução do

conteúdo de monômero residual com o tempo, tendo sido obtidos valores aproximadamente iguais para os três métodos após o período de um mês. As propriedades mecânicas, resistência flexural e módulo de elasticidade, foram significativamente maiores no grupo submetido às microondas. Esses resultados foram relacionados ao menor nível de monômero residual, obtido pelo maior grau de polimerização, encontrado no material submetido à irradiação com microondas.

O objetivo do estudo realizado por Vallittu⁷⁴, em 1996, foi avaliar como o tratamento superficial afetaria a liberação de monômero na água e o conteúdo de MMA residual de corpos-de-prova confeccionados em resina autopolimerizável (Pro Base Cold), utilizando CLAE. Foram analisados três grupos experimentais: G1 - superfícies não tratadas, G2 – superfícies polidas da maneira convencional com roda de pano e G3 – aplicação de resina fotopolimerizável sobre as superfícies (Palaseal, por 90 s). Os resultados demonstraram que o MMA liberado na água foi maior no grupo G1 (821 ppm) e menor no G3 (30 ppm). O conteúdo residual de MMA foi praticamente o mesmo nas amostras dos grupos G1 e G2 (6,9 e 6,7%) e menor nas do grupo G3 (4,8%). A temperatura produzida nos corpos-de-prova, durante o tratamento superficial, também foi mensurada, tendo atingido 75°C para o revestimento com resina e 52,6°C para o polimento com roda de pano. Este estudo demonstrou que o polimento poderia reduzir a quantidade liberada de MMA residual e essa redução, provavelmente, foi causada pela diminuição na difusão superficial. A aplicação de resina fotopolimerizável sobre a superfície das amostras reduziu efetivamente a liberação de MMA, devido à formação de uma barreira contra a difusão.

Entretanto, esse não foi o único mecanismo envolvido na redução. O peróxido de benzoíla, como iniciador da polimerização, formaria radicais livres que iniciariam a reação em temperaturas superiores a 70°C. Após a polimerização, uma certa quantidade de peróxido de benzoíla, que reage a essa temperatura crítica de 70°C, ainda está presente na resina polimerizada. Consequentemente, devido à temperatura ter atingido 75°C, a quantidade de MMA foi menor nas amostras tratadas superficialmente com a resina fotopolimerizável, demonstrando que a redução da liberação observada nas amostras revestidas foi causada tanto pela barreira contrária à difusão como pela polimerização do MMA residual.

Blagojevic & Murphy¹⁴, em 1999, compararam algumas propriedades de um homopolímero (sem copolímeros e agentes de ligação cruzada) com três resinas para base de próteses. As resinas testadas foram: TS 1195 (homopolímero), Acron MC (para polimerização em microondas), Biocryl NR (termopolimerizável convencional) e Croform (utilizada para reembasamento e reparo). Os materiais TS 1195, Acron MC e Biocryl NR foram polimerizados em dois ciclos: 3 min a 600 W, em forno de microondas, e em água por 14 h a 70°C, seguido por 3 h a 100°C. Para a resina Croform, foi realizada a polimerização química e, também, a ativação química seguida pelo ciclo de microondas. A polimerização em microondas reduziu a dureza das resinas TS 1195 e Acron MC e aumentou a resistência ao impacto da resina Acron MC. A polimerização convencional aumentou o módulo de elasticidade das resinas TS 1195 e Acron MC, aumentou a temperatura de transição vítrea (T_g) e diminuiu o conteúdo de monômero residual das resinas TS 1195 (de 0,75 para 0,33%), Acron

MC (de 0,63 para 0,23%) e Biocryl NR (de 0,62 para 0,28%). As propriedades mecânicas da resina Biocryl NR foram semelhantes nos dois métodos. Para a resina Croform, a irradiação com microondas não alterou os valores de dureza, aumentou a resistência ao impacto e a T_g , diminuiu o módulo de elasticidade e reduziu quatro vezes o conteúdo de monômero residual (de 1,60 para 0,48%). Os autores relataram que a polimerização convencional aumentou o grau de polimerização, resultando em baixos níveis de monômero residual e aumento da T_g , que foi atribuído ao longo ciclo de polimerização, em particular, ao período de 3 h a 100°C.

A aplicação do método de CLAE foi utilizada por Shim et al.⁶⁴, também em 1999, para determinar o efeito de um ciclo complementar de polimerização, ao qual as próteses reembasadas são submetidas quando se utilizam materiais reembasadores macios termopolimerizáveis, sobre a concentração de MMA. As resinas para base de prótese (Lucitone 199 e Trevalon) foram utilizadas nesse estudo. Esses materiais foram submetidos a dois ciclos de polimerização: - ciclo curto: 90 min a 73°C + 30 min a 100°C; - ciclo longo: 9 h a 73°C. As amostras confeccionadas a partir dos ciclos curto e longo foram, após 24 h de armazenamento, submetidas a um ciclo de polimerização complementar durante 2 h a 100°C. A seguir, foram fragmentadas e a concentração do monômero obtido, por extração a partir de acetona, foi analisada em CLAE. De acordo com os resultados, o ciclo longo proporcionou níveis mais altos de monômero que o ciclo curto e, quando utilizado para polimerizar a resina Lucitone 199, foi o que apresentou o maior conteúdo de MMA (3%). O ciclo

complementar proporcionou redução significativa do conteúdo de monômero residual, para os dois materiais. Segundo os autores, essa polimerização complementar propiciaria um efeito pequeno, porém estatisticamente significativo na redução da concentração de monômeros, que poderia contribuir para uma melhora das propriedades mecânicas da resina acrílica para base de prótese.

Ainda em 1999, Mello⁵⁷ realizou um estudo a fim de verificar os efeitos do polimento químico e de ciclos complementares de polimerização sobre a liberação de monômero, resistência flexural e dureza superficial e interna de uma resina acrílica autopolimerizável. Os corpos-de-prova confeccionados com a resina acrílica autopolimerizável Jet Clássico, foram divididos em quatro grupos experimentais. No grupo 1, as amostras foram submetidas ao polimento mecânico somente. No grupo 2, foram submetidas ao polimento químico. Para os grupos 3 e 4, após o polimento químico, as amostras foram submetidas à irradiação por energia de microondas (3 min a 450 W) ou à imersão em água aquecida (65°C por 60 min). Após a tabulação e análise estatística dos resultados, o autor verificou que o polimento químico aumentou o nível de monômero residual liberado, diminuiu a resistência transversa da resina e não alterou os valores de microdureza interna. Além disso, o autor sugere que a irradiação por microondas e a imersão em água aquecida podem ser utilizadas para reduzir os níveis de monômero residual no primeiro dia após a polimerização.

Em 2002, Machado et al.⁵⁵, analisaram o efeito de um tratamento térmico por imersão em água aquecida a 55° C por 10 min, sobre a alteração dimensional linear da resina para reembasamento D, utilizando como parâmetro de

comparação a resina termopolimerizável L. Para isso, foram confeccionados seis corpos-de-prova para cada condição experimental, com 50 mm de diâmetro e 0,5 mm de espessura, utilizando-se uma matriz metálica que apresentava quatro pontos de referência. As mensurações entre esses pontos foram realizadas nos corpos-de-prova imediatamente após a polimerização e após o armazenamento em água destilada a 37° C por 24, 48, 72 e 96 h, 7 e 14 dias, 1 e 2 meses. Os valores obtidos foram comparados com aqueles da matriz metálica e as diferenças foram submetidas a análise estatística. Os resultados revelaram que o tratamento térmico promoveu maior contração do material D imediatamente após a polimerização. Essa maior contração, segundo os autores, poderia estar relacionada a um aumento no grau de conversão induzido pelo tratamento térmico. Embora todos os corpos-de-prova do material D apresentassem uma tendência a um aumento na contração após o armazenamento em água, os corpos-de-prova tratados termicamente demonstraram menor contração. Considerando que a proporção líquido/pó recomendada para a resina D é maior a da resina L provavelmente, o conteúdo de monômero residual na resina para reembasamento imediato é maior. Assim, a maior contração observada para o material D, após o armazenamento em água, poderia, segundo os autores, ser devida a conversão continuada de monômero residual em polímero. Além disso, a alteração dimensional observada com este material nas duas condições avaliadas (com e sem tratamento térmico) foi significativamente maior que aquela observada com a resina L.

Proposição

3. Proposição

O objetivo deste estudo foi estabelecer, inicialmente, um método analítico em CLAE, para comparar o conteúdo de monômero residual de uma resina autopolimerizável para reembasamento imediato D e uma resina termopolimerizável utilizada na confecção de bases de próteses L. Além disso, foi avaliado o efeito de dois tratamentos térmicos (imersão em água aquecida e irradiação por energia de microondas), realizados após a polimerização, sobre esse conteúdo.

Material e método

4. Material e método

Este estudo foi realizado no Laboratório de Síntese Orgânica e CLAE do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar.

Lista de materiais, aparelhos e instrumentos

1. ACN grau HPLC (Mallinckrodt Baker, S.A. de C.V. 55320, Xalostoc, Edo. De Méx., México) nº lote: 9017-03;
2. Agitador de tubos, modelo AP56, nº 6761, PHOENIX, Brasil;
3. Agitador magnético Stirrer/Hotplate CORNING;
4. Aspirador para pipeta Nalgon, ref. 1000;
5. Aspirator pump, model 7049-02, Cole-Parmer Instrument Company, Vernon Hills, Illinois, EUA;
6. Balança com precisão de 0,001 g (modelo BG 400, Gehaka Ltda., nº série 99071903001014, Brasil);
7. Balão de fundo redondo de 25 mL PIREX, nº 4280;
8. Balão volumétrico de fundo chato de 10 mL (Satelit® A HS 542);
9. Balão volumétrico de fundo chato de 100 mL (Satelit® A HS 542);
10. Barra agitadora magnética lisa, 7 x 25 mm, Fisaton;
11. Cel lac, isolante para resinas acrílicas, SS White, RJ, Brasil;
12. Centrifuga (BR4i serial nº 3000908, catalog nº 11175604 – Jouan);
13. Coluna analítica ODS-Nucleosil (C_{18}): 15,0 x 0,46 cm D.I., 5 μ m de tamanho de partícula e 100 Å de tamanho de poro;

14. Cromatógrafo líquido Shimadzu (Kyoto, Japan) composto de uma bomba (modelo LC-10AT *VP*, nº série C20973806227LP, Shimadzu Corporation, Japan), um detector UV-Vis (modelo SPD-10A *VP*, nº série C20993805083LP, Shimadzu Corporation, Japan), um auto-injetor (modelo SIL-10AF, nº série C21333900063YS, Shimadzu Corporation, Japan), interligados a uma interface (controladora do sistema) (modelo SPD-10A *VP*, nº série C21013805725LP, Shimadzu Corporation, Japan), sendo os cromatogramas registrados por meio do software CLASS-VP;
15. Dewar, Aldrich Chemical Co.;
16. Dispositivos metálicos, confeccionados em aço-carbono, para o polimento dos corpos-de-prova;
17. Empacotadora SHANDON;
18. Erlenmeyer, 500 mL, PIREX, nº 4930;
19. Espátula nº 36 Duflex, SS White;
20. Espátula para gesso de inox, com cabo de madeira Jon;
21. Estufa para esterilização e secagem, Olidef CZ, Ribeirão Preto, Brasil;
22. Filter membrane 0,45 μm NYLON, 100/PACKAGE, AFO-0504, lote 396993, Phenomenex, USA;
23. Fórceps 18D, ICE;
24. Forno de microondas, Brastemp, Sensor Crisp 38, Double Emission System;
25. Frasco âmbar (Packer AMB WM W/CAP 1oz, Fischer Scientific, Estados Unidos);

26. Garra e suporte para garra;
27. Gesso pedra melhorado (tipo IV) Herostone, Vigodent S/A, RJ, Brasil;
28. Gral de borracha JON;
29. H₂O (Millipore Quantum EX Ultrapure Organex Cartridge, Cat nb QTUM 000 EX, lot nb F0NA 29597);
30. Kitassato, 500 mL, PIREX, nº 5340;
31. Lixa d'água com granulação de 1200 FEPA (3M do Brasil, CN4 401Q);
32. Lixa d'água com granulação de 500 FEPA (Norton Acqua Flex 67A, Ind. Brasileira);
33. Lixa d'água 80 FEPA (Norton Adalox T223, Ind. Brasileira);
34. Máquina para polimento metalográfico Metaserv 2000 (model 95-2829, Buehler UK Ltd., Coventry, England.);
35. Martelo Tramontina, Brasil;
36. Matriz circular bipartida em aço inoxidável com 50 mm de diâmetro e 3,0 $\pm$ 0,1 mm de profundidade;
37. MeOH grau HPLC (Mallinckrodt Baker, Inc., Paris, Kentucky 40361) nº lote: 3041 V4B09;
38. Micropipeta de 100 μ L (pipetman, Gilson, France);
39. Micropipeta de 200 μ L (pipetman, Gilson, France);
40. Monômero BMA, d = 0,894 g/mL, estabilidade: 25 ppm HQ, grau de pureza: 99% (Acros Organics, New Jersey, USA), nº lote: A007228501;
41. Monômero MMA, d = 0,936 g/mL, estabilidade: 10-100 ppm HQ, grau de pureza: 99% (Aldrich Chemical Company, Inc., USA), nº lote: 05130KI;

42. Mufla nº 6 com pino, em latão polido, OGP Produtos Odontológicos, São Paulo, Brasil;
43. Papel alumínio Rochedo, São Bernardo do Campo, Brasil;
44. Pincel 175, Tigre, Brasil;
45. Pipeta de Pasteur;
46. Pipeta graduada 1 em 1/100 mL (Pirex® nº 7885);
47. Pipette bulb, 2cc, bore-size 6 mm, Aldrich Chemical Company, Inc., USA;
48. Plastificador de godiva, Righeto & Cia., Campinas, São Paulo, Brasil;
49. Ponteira de micropipeta Universal Fit Pipette Tips, cat. Nº 4866, 1-200 µL, Corning Costar Corporation, Cambridge, MA;
50. Ponteira de micropipeta Universal Fit Pipette Tips, cat. Nº 4846, 100-1000 µL, Corning Costar Corporation, NY, USA;
51. Pote de vidro com tampa Paladon, Caajara, SP, Brasil;
52. Prensa hidráulica (Delta, Vinhedo, São Paulo, Brasil);
53. Prensa para polimerizar, OGP Produtos Odontológicos LTDA, SP, Brasil;
54. Proveta, 100 mL, PIREX, nº 3022;
55. Resina acrílica autopolimerizável D (Reliance Dental Mfg. Co., Place Worth, IL, USA) – nº lote: P031501 e L012201;
56. Resina acrílica termopolimerizável L (Dentsply Indústria e Comércio Ltda, Petrópolis, RJ, Brasil) – nº lote: P65173 e L64979;
57. TEA 99%, lote A014909401, Acros Organics, New Jersey, USA, 1 L;
58. Termômetro;

59. Termopolimerizadora (polimerizadora P-100, Termotron-equipamentos, TB nº 22032702-1);
60. Tubo de centrífuga graduado, 15 mL, CORNING;
61. Tubo de ensaio;
62. Ultrassom (Branson Ultrasonic cleaner model B1210E-MT nº EKA 9508, frequência 47 KHZ +/- 6%, 80 W, USA);
63. Vaselina sólida (Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda.), lote 39875, Diadema, Brasil;
64. *Vial* ABC 1,8 mL, A-500, Wheaton, Estados Unidos;
65. Vibrador para gesso.

A técnica utilizada no presente estudo para a análise do monômero residual das resinas D e L foi a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).

4.1. Preparo da coluna ODS-nucleosil

Sílica ODS-Nucleosil (5 μ m, 100 Å) foi suspensa em 50 mL de MeOH, agitada em ultrassom durante 3 min e empacotada em uma coluna de aço inoxidável (15,0 x 0,4 cm D.I.) sob pressão de aproximadamente 7.500 psi, utilizando-se metanol como solvente.

Após esse procedimento, a coluna foi condicionada com MeOH, a um fluxo de 1,0 mL/min, por, aproximadamente, 4 h.

4.2. Preparo das soluções-padrão

Com base nas informações obtidas junto aos fabricantes dos materiais e nos estudos de Arima et al.^{4,5}, os monômeros presentes nas resinas avaliadas foram adquiridos (Figuras 3 e 4).

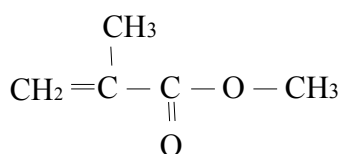


FIGURA 3 - Estrutura química do MMA

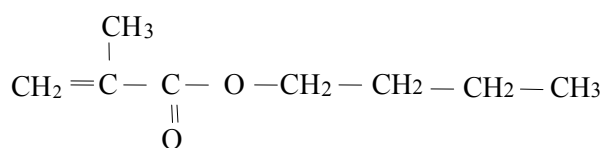


FIGURA 4 - Estrutura química do BMA

A solução estoque foi preparada, em balão volumétrico de 100 mL, na concentração de 1.000 µg/mL, dissolvendo-se 105 µL de MMA e 110 µL de BMA em ACN : H₂O (55 : 45 v/v) (Tabela A1 **do Anexo A**).

As soluções-padrão nas concentrações de 5, 10, 20, 40 e 80 µg/mL para o MMA e de 10, 20, 40, 80, 160 e 320 µg/mL para o BMA foram preparadas por meio da dissolução de diferentes volumes da solução estoque (Tabela A1 **do Anexo A**).

É importante ressaltar que as concentrações de 5, 10, 20, 40, 80, 160 e 320 µg/mL foram preparadas para os dois monômeros avaliados. Entretanto, durante a obtenção dos dados para a construção da curva de calibração, foram eliminados os pontos correspondentes às concentrações mais altas de 160 e 320 µg/mL para o monômero MMA e à concentração mais baixa de 5 µg/mL para o monômero BMA.

Foram preparadas soluções nas concentrações de 6, 32 e 60 $\mu\text{g/mL}$ para o MMA e 12, 130 e 240 $\mu\text{g/mL}$ para o BMA, a partir de duas soluções estoque preparadas em balão volumétrico de 100 mL, [sendo a primeira de 105 μL de MMA em ACN : H_2O (55 : 45 v/v) e a segunda de 110 μL de BMA em ACN : H_2O (55 : 45 v/v)] as quais foram utilizadas como soluções-padrão controles (Tabela A2 **do Anexo A**).

4.3. Construção das curvas de calibração

As soluções-padrão foram preparadas em triplicata, nas concentrações previamente descritas de 5, 10, 20, 40 e 80 $\mu\text{g/mL}$ para o MMA e de 10, 20, 40, 80, 160 e 320 $\mu\text{g/mL}$ para o BMA (Tabela A1 **do Anexo A**).

As curvas de calibração para cada monômero foram construídas por meio da relação entre as áreas dos picos e as concentrações correspondentes, utilizando-se regressão linear.

4.4. Validação do método

4.4.1. Precisão inter e intra-dia e exatidão

A precisão e a exatidão inter e intra-dias do método foram avaliadas utilizando-se as soluções-padrão controles nas concentrações de 6, 32 e 60 $\mu\text{g/mL}$ para o MMA e 12, 130 e 240 $\mu\text{g/mL}$ para o BMA, correspondentes a 110 a 120% da concentração mais baixa, 40 a 60% e 75 a 95% da concentração mais alta das soluções-padrão (Tabela A2 **do Anexo A**). Para essa finalidade,

cinco amostras em cada concentração de cada um dos dois monômeros foram preparadas, injetadas e analisadas em três dias não consecutivos. A precisão intra e inter-dias foram expressas como coeficiente de variação (CV %) e a exatidão foi determinada por cálculo de volta e expressa, em porcentagem, como a razão entre a concentração média determinada experimentalmente para cada monômero e a concentração teórica correspondente.

4.4.2. Limites de detecção e quantificação

Para a determinação destes limites, foram feitas diluições seriadas a partir das soluções-padrão de concentrações mais baixas para cada um dos monômeros, 5 µg/mL para o MMA e 10 µg/mL para o BMA.

O limite de quantificação foi estabelecido como a menor concentração, na qual a precisão de três amostras apresenta um coeficiente de variação correspondente a $CV \leq 20\%$ e a exatidão de três amostras apresenta uma variação de 80-120% em relação à concentração nominal do padrão. De acordo com o critério de aceitação, a determinação do limite de detecção foi estabelecida como a menor concentração em que se observa um sinal três vezes maior que o ruído do detector.

4.5. Confeção dos corpos-de-prova

Com a finalidade de se obter corpos-de-prova com as dimensões preconizadas na especificação da International Organization for Standardization Specification 1567⁴¹, foram confeccionadas 3 matrizes circulares

com tampa e sulcos laterais para facilitar o escoamento do material, em aço inoxidável, com 50 mm de diâmetro e $3,0 \pm 0,1$ mm de profundidade (Figura 5).



FIGURA 5 - Matriz metálica (base e tampa)

Para a confecção dos corpos-de-prova da resina D, o material foi proporcionado, seguindo-se as instruções do fabricante, tendo sido o pó pesado em uma balança de precisão de 0,001 g e o líquido mensurado com pipetas graduadas (1/100 mL). Estabelecida a proporção necessária de material (Quadro 1), o pó e o líquido foram misturados em um pote de vidro para resina sendo manipulados durante 30 s com o auxílio de uma espátula de aço nº 36. A seguir, o pote foi fechado, aguardando-se 1min. O material foi, então, inserido no interior da matriz metálica que foi fechada e posicionada na prensa hidráulica, sendo mantida a uma carga de 0,5 t à temperatura ambiente (25°C), até o término da reação de polimerização (Quadro 1). A seguir, as matrizes foram colocadas sobre a bancada, aguardando-se seu resfriamento, antes da remoção dos corpos-de-prova.

Especificamente para a confecção dos corpos-de-prova da resina termopolimerizável L, as matrizes (base e tampa) foram incluídas em mufla. Para esse procedimento, inicialmente, as partes da mufla foram isoladas internamente, utilizando-se vaselina sólida e as matrizes (base e tampa), isoladas externamente com isolante a base de alginato para facilitar a posterior desinclusão. Gesso pedra melhorado foi proporcionado (150 g de pó e 30 mL de água), espatulado durante 1 min e vazado no interior da mufla sob vibração. A base da matriz metálica foi posicionada na mufla e a superfície do gesso foi alisada e regularizada. Após o período de reação de presa do gesso (1 h), sua superfície foi isolada, utilizando-se um isolante a base de alginato, com a finalidade de facilitar a desinclusão e a tampa da matriz foi adaptada na sua base. A contra-mufla foi, então, posicionada sobre a mufla e gesso pedra melhorado, proporcionado e espatulado de acordo com as condições descritas previamente, foi vazado na parte interna da contra-mufla até o seu preenchimento total. A mufla foi fechada e posicionada em uma prensa hidráulica com uma carga de 0,5 t até a reação de presa final do gesso.

A resina termopolimerizável L foi proporcionada (Quadro 1) e manipulada seguindo-se as instruções do fabricante e, em seguida, o material foi inserido no interior da matriz metálica, incluída em mufla, a qual foi, então, posicionada na prensa hidráulica, sendo mantida a uma carga de 0,5 t, à temperatura ambiente, durante 30 min. Após esse período, a mufla foi transferida para prensa manual e colocada em uma termopolimerizadora, sendo, então, submetida ao ciclo curto de polimerização proposto pelo fabricante (Quadro 1).

Quadro 1. Proporções pó/líquido e ciclos de polimerização utilizados, de acordo com as instruções dos respectivos fabricantes.

Material (sigla)	Proporção pó/líquido	Ciclos de polimerização
L	5,250 g/2,50 mL	em banho de água a 73°C por 90 min + 30 min em ebulição
D	5,500 g/5,50 mL	12 min à temperatura ambiente (25°C)

Terminado o ciclo de polimerização da resina L, as muflas foram resfriadas, inicialmente, sobre a bancada por 30 min e, a seguir, em água corrente por 15 min. Decorridos esses períodos, os corpos-de-prova foram removidos das matrizes.

Por meio da utilização de dispositivos metálicos, especialmente confeccionados para essa finalidade (Figuras 6 e 7), foram removidos 0,5 mm de cada lado dos corpos-de-prova, até que a espessura de $2,0 \pm 0,1$ mm fosse obtida (Figura 8)⁴¹. Esse polimento metalográfico foi realizado automaticamente, em rotação, com a utilização de lixas d'água de granulações de 80, 500 e 1200 FEPA e sob constante irrigação, evitando-se, dessa forma, o aquecimento por atrito. A seguir, os corpos-de-prova (Figura 9) foram examinados visualmente, tendo sido observado mínima porosidade⁴¹.



FIGURA 6 - Dispositivo metálico para polimento



FIGURA 7 - Corpo-de-prova no interior do dispositivo

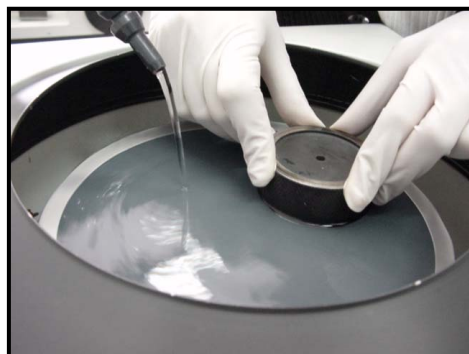


FIGURA 8 - Polimento do corpo-de-prova



FIGURA 9 - Corpo-de-prova confeccionado

4.6. Tratamento dos corpos-de-prova

Foram confeccionados 18 corpos-de-prova de cada material, divididos em 3 grupos experimentais, com 6 corpos-de-prova cada:

- Grupo I (controle) - Neste grupo, os corpos-de-prova não foram submetidos a nenhum tratamento, tendo sido as análises do conteúdo de monômero residual realizadas após a polimerização para a resina D e após o armazenamento em água a 37°C por 48 h para a resina L¹;
- Grupo II (microondas) - Os corpos-de-prova deste grupo, previamente às análises do conteúdo de monômero residual, foram submetidos a tratamento térmico por meio da irradiação com microondas, o qual foi realizado

após a polimerização para a resina D, e após o armazenamento em água a 37°C por 48 h para a resina L¹. Os corpos-de-prova foram colocados, individualmente, sobre um suporte plástico, com 5 cm de altura, no centro do prato giratório do forno de microondas (Figura 10). Em seguida, a potência e o tempo, específicos para cada material (D – 650 W por 4 min e L – 550 W por 3 min), foram programados e a irradiação realizada. Após a irradiação, o corpo-de-prova foi retirado do forno e colocado sobre a bancada, sendo resfriado até a temperatura ambiente. O forno também foi resfriado, até essa temperatura, antes da realização de cada tratamento. É importante salientar que as potências e os tempos utilizados para cada material foram estabelecidos em estudo prévio*, que avaliou o efeito de 9 diferentes combinações sobre as propriedades de resistência à flexão e dureza dessas resinas.



FIGURA 10 - Corpo-de-prova no interior do forno de microondas

* VERGANI, C. E. (Faculdade de Odontologia de Araraquara, UNESP – Campus de Araraquara. Tese de Livre Docência defendida)

- Grupo III (imersão em água aquecida) – Neste grupo, as análises do conteúdo de monômero residual foram realizadas após os corpos-de-prova terem sido submetidos a tratamento térmico por meio da imersão em água aquecida. Esse tratamento foi realizado após a polimerização para a resina D e, para a resina L, após o armazenamento em água a 37°C por 48 h¹. Os corpos-de-prova foram colocados, individualmente, em um plastificador de godiva, com a água à temperatura de 55°C, a qual foi monitorada usando-se um termômetro. Decorridos 10 min de imersão para a resina D (de acordo com as instruções do fabricante do material D) e 60 min⁷² para a resina L, os corpos-de-prova foram, então, removidos e resfriados sobre a bancada.

4.7. Preparo das amostras

Após os corpos-de-prova terem sido submetidos aos tratamentos específicos de cada grupo avaliado, inicialmente, foram removidas as regiões periféricas com a utilização de um fórceps odontológico. Após esse procedimento, a porção central restante foi, então, fraturada em pequenos fragmentos, utilizando-se, para isso, um martelo. A seguir, de cada corpo-de-prova fragmentado, foram

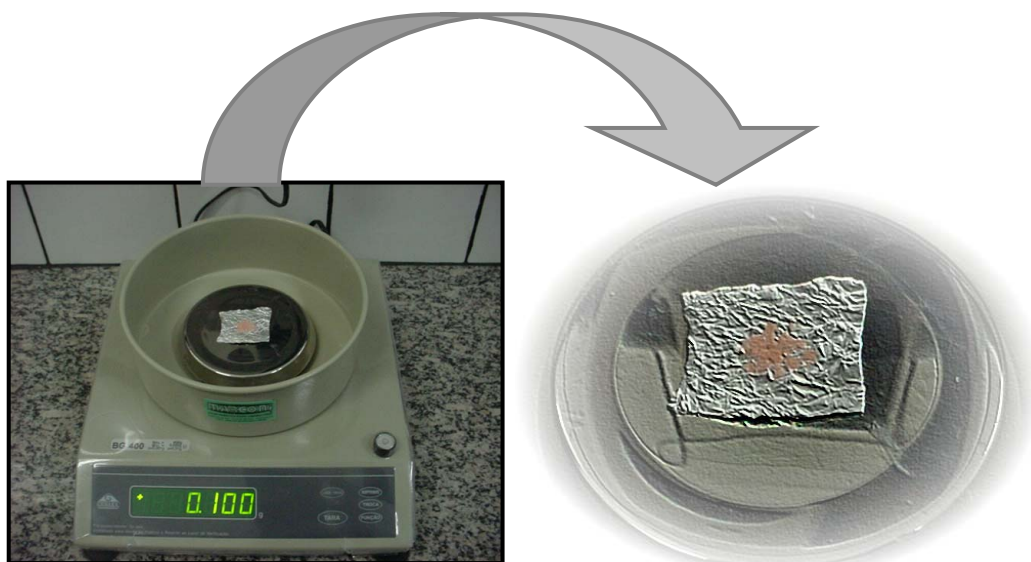


FIGURA 11 - Fragmentos de 100 mg de um corpo-de-prova confeccionado

coletadas, aleatoriamente, 3 amostras de 100 mg^{7,74} (Figura 11).

Após a pesagem, os fragmentos foram protegidos da luz (envolvidos em papel alumínio) e armazenados em congelador⁴¹, até o momento da extração do monômero residual.

4.8. Extração do monômero residual das resinas acrílicas

Para a extração do monômero residual, a amostra de 100 mg foi colocada em um balão de fundo redondo de 25 mL e, em seguida, adicionou-se 2 mL de MeOH. Após esse procedimento, o balão foi colocado em um banho de gelo e submetido à agitação magnética por 2 h (Figura 12).



FIGURA 12 - Balão em banho de gelo durante a agitação magnética, para extração do monômero residual

Após esse período, a solução foi centrifugada a uma velocidade de 10.000 rpm por 15 min. Uma alíquota de 200 μL do líquido sobrenadante foi retirada e colocada em um tubo de ensaio, ao qual foram adicionados 200 μL da solução ACN : H_2O (55 : 45 v/v). Dessa nova solução, foram pipetados 200 μL e colocados no *vial* do auto-injetor do cromatógrafo. Um volume de 100 μL foi injetado no aparelho, obtendo-se o cromatograma. Esse procedimento foi realizado para todas as amostras de cada corpo-de-prova. As condições cromatográficas utilizadas foram as mesmas descritas durante o desenvolvimento do método.

4.9. Planejamento experimental

Neste estudo, a variável de análise considerada (conteúdo de monômero residual) foi avaliada em relação aos fatores **Material**, em 2 níveis, e **Tratamento**, em 3 níveis. Foram confeccionadas 6 repetições para cada condição experimental, perfazendo o modelo fatorial 2 x 3 x 6, num total de 36 corpos-de-prova.

Resultado e Discussão

5. Resultado e Discussão

5.1. Desenvolvimento do método

Neste estudo, para o desenvolvimento do método, foi selecionada a eluição no modo reverso, utilizando uma coluna ODS-nucleosil, uma vez que demonstrou alta resolução, com pequeno alargamento das bandas para os monômeros avaliados.

Diferentes composições de fases móveis foram avaliadas, a fim de se conseguir boa resolução, com baixo tempo de análise. As fases móveis avaliadas foram: 40 a 70% (v/v) de MeOH em água, 30 a 60% (v/v) de ACN em água com adição de 0,01 a 0,1% (v/v) de TEA, ACN : H₂O : EtOH (49 : 50 : 1 v/v), ACN : H₂O : MeOH (40 : 50 : 10 v/v) e ACN : H₂O (48 : 62 v/v), tendo sido selecionada a fase móvel de 55% (v/v) de ACN em água com a adição de 0,01% de TEA.

Além disso, os fluxos, para a fase móvel de 55% (v/v) de ACN em água, de 0,5, 0,8 e 1,0 mL/min foram avaliados, sendo selecionado o fluxo de 0,8 mL/min, devido à obtenção de adequadas condições cromatográficas como tempo de retenção e simetria de bandas.

Com base no espectro de ultravioleta dos monômeros, o comprimento de onda de 230 nm foi selecionado para a realização das quantificações.

Solventes utilizados para o preparo das soluções-padrão como MeOH e ACN foram testados, sendo que, optou-se pela utilização da própria fase móvel selecionada (ACN : H₂O – 55 : 45 v/v), sem a presença de TEA.

Volumes de injeção de 20 μL e 100 μL foram testados e o volume de 100 μL foi selecionado por demonstrar a sensibilidade necessária ao método.

Antes de cada análise, a coluna ODS era condicionada durante, no mínimo, 30 min com a fase móvel utilizada e ao término de cada análise, era inicialmente lavada com MeOH : H₂O (50 : 50 v/v), durante, no mínimo, 30 min, com a finalidade de remoção de TEA do equipamento. Após esse período, era realizada a lavagem com MeOH puro por mais, pelo menos, 30 min, propiciando o armazenamento posterior da coluna.

Durante o desenvolvimento do método, observou-se aumento da pressão da coluna ODS, decorrente da adsorção de material polimérico. Essa situação foi resolvida, primeiramente, com a limpeza dos “frits” da coluna, os quais foram lavados em ácido nítrico 10%, em água Milli-Q, seguido de isopropanol em ultrassom. A redução da pressão da coluna demonstrou, inicialmente, a eficiência desse procedimento.

Entretanto, a pressão da coluna continuou aumentando devido à deposição na fase estacionária de substâncias presentes nos materiais e, dessa forma, foi realizada a limpeza da coluna. Para esse fim, o protocolo utilizado foi o de lavagem com 10 vezes o volume da coluna com os solventes na seguinte ordem: isopropanol, MeOH, diclorometano, hexano, diclorometano, MeOH e isopropanol.

Da mesma forma, a pressão da coluna reduziu e outras análises puderam ser realizadas. Contudo, novamente a pressão da coluna aumentou e

optou-se pelo preparo de uma nova coluna, do mesmo modo como descrito previamente.

5.2. Curva de calibração

Utilizando um tempo de análise de 15 min e as seguintes condições cromatográficas: coluna cromatográfica C_{18} (ODS-Nucleosil); fase móvel de ACN : H_2O (55 : 45 v/v) + 0,01% de TEA; λ de 230 nm; fluxo de 0,8 mL/min; como solvente da amostra, a própria fase móvel utilizada, porém sem a presença de TEA e um volume de injeção de 100 μ L, foram construídas curvas de calibração para os dois monômeros avaliados (MMA e BMA, presentes na composição das resinas L e D, respectivamente). A construção das curvas de calibração foi feita a partir de triplicatas de preparação de amostras nas concentrações descritas anteriormente. O cromatograma correspondente à separação dos compostos obtida (Figura 13) e as curvas de calibração dos monômeros MMA e BMA (Gráficos 1 e 2) estão dispostos a seguir.

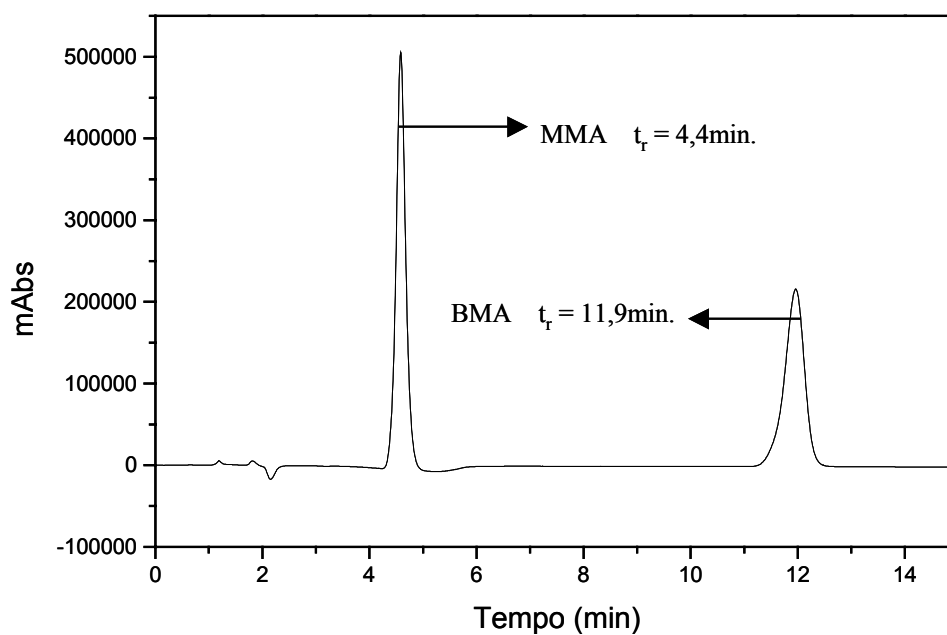


FIGURA 13 - Cromatograma dos monômeros padrão, (MMA e BMA) correspondente à concentração de 80 $\mu\text{g/mL}$ da curva de calibração

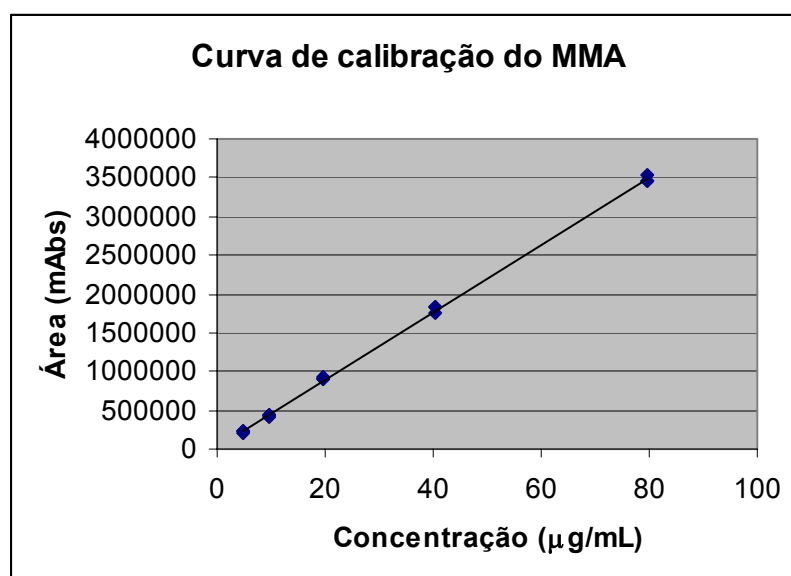


Gráfico 1 - Curva de calibração obtida para o MMA. Equação de regressão linear: $y = 2,29222\text{e-}005x - 0,597567$

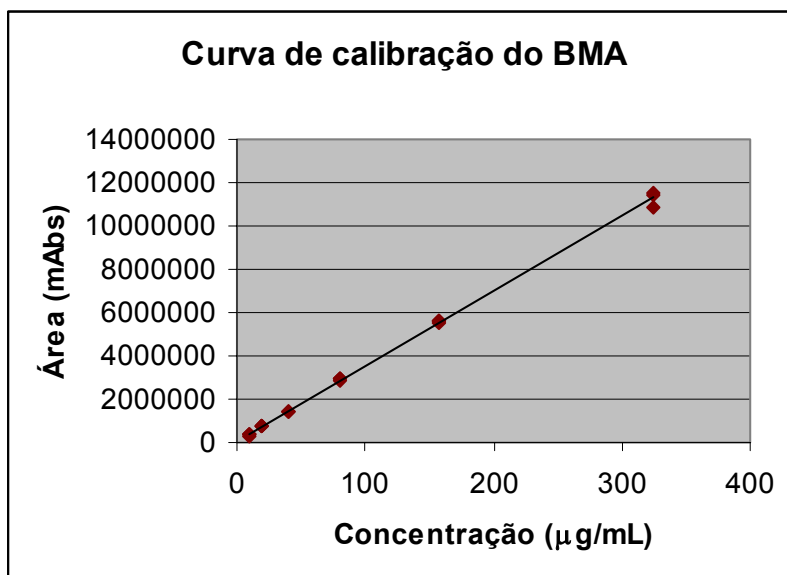


Gráfico 2 - Curva de calibração obtida para o BMA. Equação de regressão linear: $y = 2,88157e-005 - 1,94926$

Os coeficientes de correlação das curvas de calibração para o MMA e o BMA foram 0,999066 e 0,998891, respectivamente. As curvas obtidas apresentaram correlação linear entre as áreas dos picos e as concentrações de 5 µg/mL a 80 µg/mL para o MMA e de 10 µg/mL a 320 µg/mL para o BMA.

A precisão das análises foi expressa pelo coeficiente de variação (CV %) das triplicatas e a exatidão, expressa em porcentagem, foi determinada por cálculo de volta (“*back calculation*”) por meio do software **Microsoft Excel 2000**. Foi observado que, para todas as concentrações das curvas de calibração de ambos compostos, os valores de precisão foram excelentes, bem inferiores aos do critério de aceitação do método ($CV \leq 20\%$), assim como os valores de exatidão (entre 80 e 120%), uma vez que o CV variou de 0,53 a 3,63% para o MMA e de 0,31 a 4,70% para o BMA e a exatidão variou de 91,7 a 103,3 para o MMA e de

81,5 a 102,8% para o BMA (Tabelas 1 e 2 para o MMA e para o BMA, respectivamente).

Tabela 1 – Precisão e exatidão obtidas com as injeções em triplicata, referentes às concentrações dos pontos da curva de calibração, para o monômero MMA.

Concentração (µg/mL)	Precisão (CV %)	Exatidão (%)
5	3,16	91,7
10	3,63	95,4
20	0,53	103,3
40	2,95	101,7
80	1,44	99,4

Tabela 2 – Precisão e exatidão obtidas com as injeções em triplicata, referentes às concentrações dos pontos da curva de calibração, para o monômero BMA.

Concentração (µg/mL)	Precisão (CV %)	Exatidão (%)
10	4,70	81,5
20	0,55	96,5
40	0,31	100,0
80	0,83	102,8
160	1,49	101,2
320	2,94	99,5

Tendo sido construídas as curvas analíticas e obtida boa linearidade dos dados gerados para a detecção dos monômeros, a validação do método pôde, então, ser realizada.

5.3. Validação do método

Os parâmetros de precisão e exatidão intra e inter-dias, exatidão e limites de detecção e quantificação foram utilizados para validar o método.

Para o preparo dos controles, foram escolhidas três concentrações (baixa, média e alta, em relação à curva de calibração) de 6 $\mu\text{g/mL}$, 32 $\mu\text{g/mL}$ e 60 $\mu\text{g/mL}$ para o MMA e 12 $\mu\text{g/mL}$, 130 $\mu\text{g/mL}$ e 240 $\mu\text{g/mL}$ para o BMA (Tabela A2 do Anexo A). O cromatograma de uma concentração dos pontos controles está representado a seguir (Figura 14).

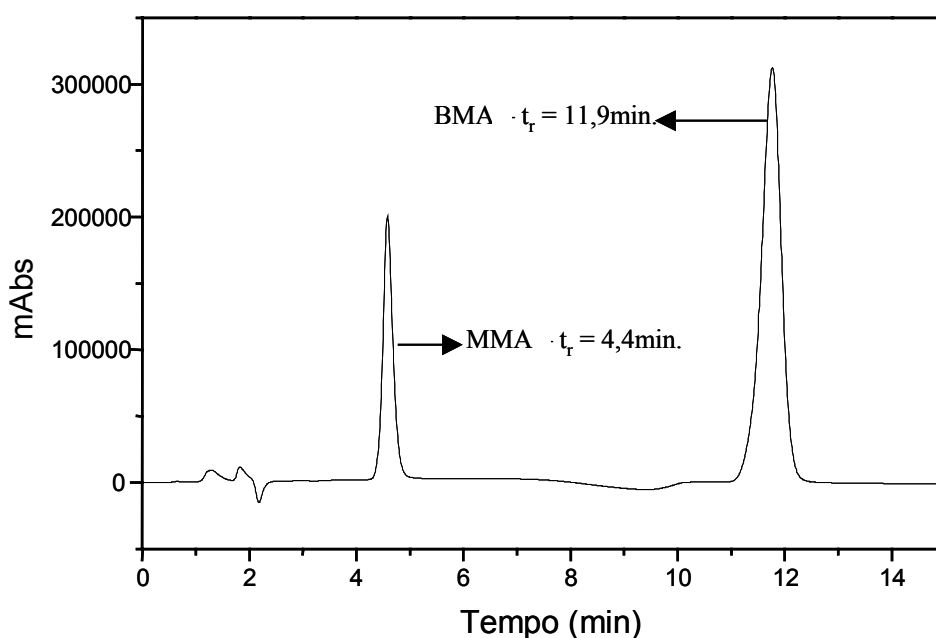


FIGURA 14 - Cromatograma dos monômeros padrão (MMA e BMA), correspondente às concentrações de 60 e de 240 $\mu\text{g/mL}$, respectivamente, das soluções controle

A precisão e exatidão intra-dia foi avaliada por meio de análises em quintuplicata dos três controles realizados em um mesmo dia e a precisão e exatidão inter-dias, por meio de análises feitas em três dias não consecutivos (Tabelas 3 e 4 para o MMA e para o BMA, respectivamente). A exatidão foi calculada para todas as análises, por meio de cálculos de volta por meio do

software *Microsoft Excel 2000* (Tabelas 3 e 4 para o MMA e para o BMA, respectivamente). Foi observado que, para todas as concentrações dos pontos controles de ambos compostos, os valores de precisão e de exatidão também foram excelentes, pois se enquadravam no critério de aceitação do método. Para o MMA, a precisão intra-dia variou de 1,01 a 4,55% no primeiro dia, de 1,08 a 5,33% no segundo dia e de 0,44 a 1,26% no terceiro dia de validação; a precisão inter-dias variou de 0,44 a 5,33% e a exatidão inter-dias variou de 90,42 a 98,12%. Para o BMA, a precisão intra-dia variou de 0,31 a 1,98% no primeiro dia, de 0,19 a 1,85% no segundo dia e de 1,10 a 1,20% no terceiro dia de validação; a precisão inter-dias variou de 0,19 a 1,98% e a exatidão inter-dias variou de 82,48 a 99,92%.

Tabela 3 - Precisão e exatidão obtidas com as injeções em quintuplicata, referentes às concentrações dos pontos controles para o monômero MMA, durante os 3 dias de validação.

C dos controles ($\mu\text{g/mL}$)	Precisão (CV %)			Exatidão (%)		
	1º dia	2º dia	3º dia	1º dia	2º dia	3º dia
6	1,70	2,56	1,26	92,55	93,92	90,42
32	4,55	5,33	0,44	93,47	93,37	98,12
60	1,01	1,08	1,04	96,68	96,67	97,42

Tabela 4 - Precisão e exatidão, obtidas com as injeções em quintuplicata, referentes às concentrações dos pontos controles para o monômero BMA, durante os 3 dias de validação.

C dos controles ($\mu\text{g/mL}$)	Precisão (CV %)			Exatidão (%)		
	1º dia	2º dia	3º dia	1º dia	2º dia	3º dia
12	1,98	1,85	1,10	83,03	82,48	88,30
130	1,69	0,29	1,14	97,25	98,68	99,92
240	0,31	0,19	1,20	95,66	96,01	97,24

O limite de quantificação foi determinado como sendo 0,147 $\mu\text{g/mL}$ para o MMA e 0,571 $\mu\text{g/mL}$ para o BMA, de modo que o coeficiente de variação, para as triplicatas de injeção, apresentasse $CV \leq 20\%$. O limite de detecção de 0,049 $\mu\text{g/mL}$ para o MMA e de 0,295 $\mu\text{g/mL}$ para o BMA foram determinados como a menor concentração, na qual se observou um sinal 3 vezes maior que o ruído do detector.

A padronização externa foi o método selecionado para a quantificação dos monômeros nas resinas acrílicas L e D. Essa escolha se justifica pelo fato de que os diversos compostos selecionados para serem utilizados como padrão interno interferiram na reação de polimerização, durante o preparo dos corpos-de-prova das resinas acrílicas. Os compostos avaliados foram: 1,3-butanediol dimetacrilato, trimetilolpropano trimetacrilato, dibutil sebacato, etilenoglicol dimetacrilato, 2-etilhexil metacrilato e acetato de etila a 1%.

O método de padronização interna é preconizado quando o preparo das amostras envolve várias etapas. Entretanto, pelo fato de que, nesse método, a quantificação envolve a medida de duas bandas cromatográficas, pode resultar em medidas menos precisas, quando comparadas ao método da

padronização externa. Além disso, a adição de um padrão interno, somente após a etapa de extração, como citado em alguns estudos, parece não ser adequada e justifica a escolha pela padronização externa.

Considerando o grande número de variáveis envolvidas nas etapas de preparo dos corpos-de-prova, reação de polimerização, coleta das amostras e, conseqüentemente, extração do monômero residual, análises em triplicatas de 2 corpos-de-prova das resinas L e D (sem tratamento térmico – GI) foram realizadas em 3 dias não consecutivos com o objetivo de validação. Os coeficientes de variação obtidos para a resina L foram de 21,43% a 31,26% (1º dia), de 6,19% a 14,52% (2º dia) e de 14,30% a 20,40% (3º dia) para as análises intra-dia ($n = 2$) e de 23,90% a 32,35% para as análises inter-dias ($n = 3$). Os coeficientes de variação encontrados para a resina D foram de 10,72% a 18,81% (1º dia), de 6,16% a 17,24% (2º dia) e de 5,29% a 12,97% (3º dia) e de 11,55% a 17,04% para as análises inter-dias, respectivamente. É importante salientar que os altos valores obtidos para os CV% das duas resinas acrílicas refletem a variabilidade envolvida no processo de polimerização e obtenção de corpos-de-prova, assim como da extração dos monômeros residuais e devem ser considerados como valores limitantes. Esses valores foram estabelecidos como o critério de aceitação para o presente método e, dessa forma, esses corpos-de-prova confeccionados foram utilizados como a amostragem do grupo controle para os dois materiais (L e D).

5.4. Extração do monômero residual

Inicialmente, foram realizadas diversas análises com o objetivo de se estabelecer as condições adequadas para a extração, como tipo e volume de solvente utilizado, quantidade e forma (pó ou fragmentos) da amostra coletada, tempo e temperatura, velocidade de centrifugação, adição de HQ e de P.I. e volume utilizado para análise.

O método de extração foi selecionado após a realização de diversas análises, dentre elas, o tipo de solvente utilizado para a extração (MeOH^{11,14,27,31,33,81}, THF^{41,60,74} e ACN), tendo sido considerado mais eficaz para esse fim o MeOH, devido à obtenção de cromatogramas nos quais os componentes das amostras das resinas acrílicas foram separados dos monômeros a serem analisados. O volume de solvente a ser utilizado também foi avaliado (2 mL e 10 mL^{39,41,56,64,74,81}), sendo selecionado para a extração, o volume de 2 mL, por permitir a obtenção de bandas cromatográficas visíveis no ultravioleta, uma vez que as soluções eram mais concentradas.

O tempo a ser utilizado para a realização do procedimento de extração também foi testado. O tempo de 72 h^{41,51,64}, preconizado pela ISO, proporcionou a obtenção de cromatogramas que apresentavam diversas substâncias extraídas, dificultando a separação entre as bandas cromatográficas e posterior análise do conteúdo de monômero residual, especialmente para a resina autopolimerizável D. Devido à necessidade de padronização da metodologia para os dois materiais, visando a comparação entre eles, foram avaliados tempos de extração menores, tendo sido observado que o tempo de 2 h demonstrou-se mais

eficaz, pois proporcionou a obtenção de cromatogramas com separação entre as bandas cromatográficas de interesse analítico.

A forma das amostras, em pó^{7,11,14,31,33,39,74} ou em fragmentos,^{41,51,56,60,64} utilizada para a realização da extração também foi avaliada. Devido à possibilidade de produção de calor durante o preparo das amostras em pó e consequente perda do monômero residual por evaporação, as amostras a serem analisadas foram preparadas na forma de pequenos fragmentos. As quantidades, em massa, de amostra, 100 mg⁷⁴, 300 mg¹⁴ e 650 mg^{41,64}, também foram analisadas e, neste estudo, foram utilizadas amostras de 100 mg, devido à sensibilidade do cromatógrafo e possibilidade de quantificação com pequenas quantidades de amostra.

Além desses fatores, foi avaliada, ainda, a temperatura necessária para a extração (ambiente ou em banho de gelo) e foi determinada como mais adequada, a extração em banho de gelo, pois permite uma maior padronização, sem que haja a interferência de variações na temperatura. As velocidades avaliadas para a centrifugação das amostras foram 3.000 rpm^{41,60,64} e 10.000 rpm e, neste estudo, foi utilizada uma maior velocidade de centrifugação (10.000 rpm), por possibilitar uma decantação mais eficiente das substâncias sólidas. E, finalmente, foi testada a necessidade de adição de HQ à amostra, com a finalidade de inibir a polimerização dos monômeros residuais extraídos. Entretanto, esse procedimento foi considerado desnecessário, uma vez que as análises foram realizadas imediatamente após o término da extração, ou seja, as soluções dos extratos não eram armazenadas.

Os monômeros MMA e BMA residuais foram identificados por comparação entre os tempos de retenção dos cromatogramas das resinas acrílicas L e D, respectivamente, com os cromatogramas das soluções-padrão, obtidos no mesmo dia de cada análise.

As concentrações dos monômeros nas resinas avaliadas foram determinadas, relacionando-se as áreas das bandas cromatográficas às concentrações obtidas na curva de calibração analítica, e expressas em $\mu\text{g/mL}$, com o auxílio do software *Class VP* (Tabelas B1 a B6 do Anexo B). As Figuras 15 e 16 apresentam os cromatogramas das resinas acrílicas L e D, respectivamente, analisadas nas condições desenvolvidas e validadas do método.

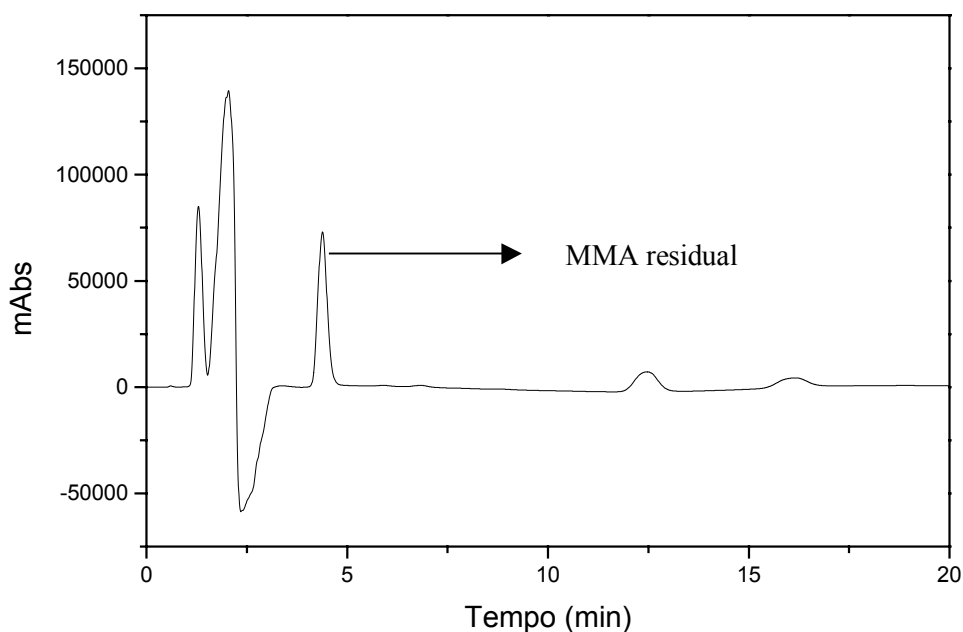


FIGURA 15 - Cromatograma da resina L, correspondente à amostra obtida a partir de um corpo-de-prova do grupo controle – GI

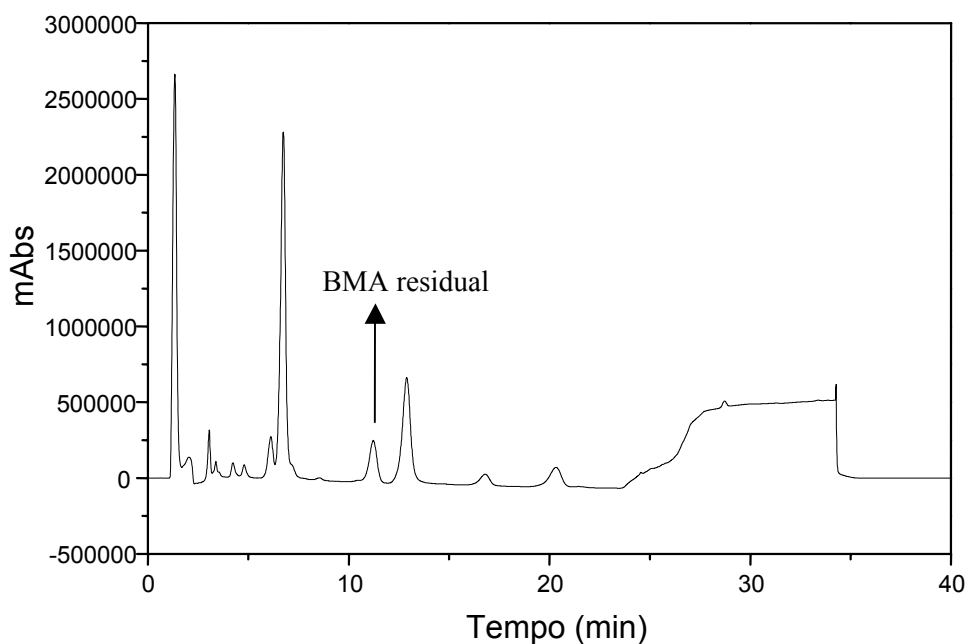


FIGURA 16 - Cromatograma da resina D, correspondente à amostra obtida a partir de um corpo-de-prova do grupo controle – GI

5.5. Análise do conteúdo de monômero residual

Os valores encontrados para o conteúdo de monômero residual, em $\mu\text{g/mL}$, foram posteriormente convertidos em percentual em relação à massa inicial de resina acrílica, conforme apresentado na fórmula abaixo:

$$x (\%) = \frac{C_{MR}}{\frac{C_i \times V_p}{V_t}}$$

na qual, x corresponde ao conteúdo de monômero residual em porcentagem, C_{MR} à concentração de monômero residual da amostra em $\mu\text{g/mL}$, C_i à concentração inicial da massa de resina acrílica em $\mu\text{g/mL}$ ($=100.000 \mu\text{g}/2.000 \mu\text{L}$ de MeOH = $50 \mu\text{g}/\mu\text{L}$), V_p ao volume pipetado da solução centrifugada ($200 \mu\text{L}$) e V_t ao volume total após a diluição da amostra ($0,4 \text{ mL}$).

Os resultados obtidos com a aplicação da fórmula encontram-se nas Tabelas de 5 a 10.

Tabela 5 - Conteúdo de monômero residual das amostras da resina L (grupo controle) expresso em %.

GI – Controle - L						
Corpo-de-prova	x das triplicatas (%)			Média	DP	CV %
	1	2	3			
1	0,09	0,06	0,05	0,06	0,02	32,45
2	0,07	0,05	0,07	0,07	0,01	22,22
3	0,03	0,05	0,05	0,04	0,01	15,36
4	0,07	0,08	0,08	0,08	0,01	6,39
5	0,11	0,12	0,08	0,10	0,03	20,16
6	0,15	0,18	0,20	0,17	0,03	14,5

Tabela 6 - Conteúdo de monômero residual das amostras da resina L (grupo II) expresso em %.

GII - Microondas - L						
Corpo-de-prova	x das triplicatas (%)			Média	DP	CV %
	1	2	3			
1	0,06	0,05	0,06	0,06	0,01	10,00
2	0,04	*	0,04	0,04	0,00	1,11
3	0,05	0,07	0,05	0,06	0,01	23,95
4	0,06	0,08	0,03	0,06	0,02	36,62
5	0,08	0,06	0,08	0,07	0,01	13,05
6	0,07	0,07	0,07	0,07	0,00	5,16

* dado eliminado

Tabela 7 - Conteúdo de monômero residual das amostras da resina L (grupo III) expresso em %.

GIII - Imersão - L						
Corpo-de-prova	x das triplicatas (%)			Média	DP	CV %
	1	2	3			
1	0,04	0,03	0,03	0,03	0,00	13,62
2	0,03	0,05	0,04	0,04	0,01	17,47
3	0,06	0,05	0,04	0,05	0,01	11,97
4	*	0,06	0,04	0,05	0,01	18,59
5	0,07	0,06	0,03	0,05	0,02	35,70
6	0,05	0,06	0,06	0,05	0,01	12,21

* dado eliminado

Tabela 8 - Conteúdo de monômero residual das amostras da resina D (grupo controle) expresso em %.

GI – Controle - D						
Corpo-de-prova	x das triplicatas (%)			Média	DP	CV %
	1	2	3			
1	0,93	1,07	1,34	1,11	0,21	18,95
2	*	0,88	1,03	0,95	0,56	10,81
3	0,89	0,92	0,82	0,88	0,05	6,22
4	1,03	0,73	0,84	0,87	0,15	17,40
5	0,81	0,63	0,79	0,74	0,10	13,11
6	0,68	0,64	0,61	0,64	0,03	5,35

* dado eliminado

Tabela 9 - Conteúdo de monômero residual das amostras da resina D (grupo II) expresso em %.

GII – Microondas - D						
Corpo-de-prova	x das triplicatas (%)			Média	DP	CV %
	1	2	3			
1	0,72	0,61	0,84	0,72	0,12	16,38
2	0,65	0,81	0,81	0,76	0,09	12,10
3	0,50	0,83	0,63	0,65	0,17	25,86
4	0,48	0,63	0,71	0,61	0,12	19,17
5	0,84	0,71	0,80	0,78	0,06	8,14
6	0,65	0,79	0,75	0,73	0,07	9,73

Tabela 10 - Conteúdo de monômero residual das amostras da resina D (grupo III) expresso em %.

GIII - Imersão - D						
Corpo-de-prova	x das triplicatas (%)			Média	DP	CV %
	1	2	3			
1	0,53	0,54	0,55	0,54	0,01	1,09
2	0,60	*	0,65	0,63	0,04	5,80
3	0,59	0,66	0,70	0,65	0,05	8,35
4	0,65	0,68	0,75	0,70	0,05	7,15
5	0,32	0,43	0,43	0,40	0,06	15,85
6	0,22	0,20	0,19	0,20	0,01	5,91

* dado eliminado

Foi observado que, as amostras tratadas termicamente demonstraram variabilidade inferior àquela observada no grupo controle. Entretanto, 4 amostras apresentaram valores acima do limite de precisão intra e inter-dia do método (36,62% - GII e 35,7% - GIII para a resina L e 25,86 e 19,17% - GII para a resina D). Da mesma forma, Austin & Basker⁷ relataram que, apesar da padronização criteriosa do preparo das amostras, foram observadas variações significantes no conteúdo de monômero residual entre corpos-de-prova realizados na mesma condição experimental. Segundo os autores, essa variação sugere que, mesmo pequenas alterações nas técnicas laboratoriais podem resultar em um efeito acentuado no conteúdo de monômero residual das próteses.

Os valores em porcentagem obtidos foram, então, submetidos à análise estatística. Essa análise foi realizada para os materiais L e D, comparando-se os três grupos experimentais avaliados (GI, GII e GIII).

Para atender a um dos requisitos para a aplicação da análise estatística pelo modelo de análise de variância, foram realizados, inicialmente, os

testes de aderência à curva normal, cujos resultados indicaram que, os dados amostrais dos materiais D e L não se ajustaram à distribuição normal de probabilidades (Tabela C1 **do Anexo C**). Dessa forma, os resultados foram analisados por meio do teste não paramétrico de Kruskal-Wallis, que foi selecionado devido à sua indicação para comparação de mais de duas amostras com dados independentes. O nível de significância utilizado foi de 1% ($\alpha = 0,01$). Os resultados desse teste estão apresentados nas Tabelas 11 e 12. A Tabela 13 apresenta os valores das médias do conteúdo de monômero residual em porcentagem.

Tabela 11 - Teste de Kruskal-Wallis para o conteúdo de monômero residual dos materiais L e D, nos três grupos avaliados.

Valor (H) de Kruskal-Wallis calculado:	30,6877
Valor do X^2 para 5 graus de liberdade:	30,69
Probabilidade de H_0 para esse valor:	0,00%
Significante ao nível de 1% ($\alpha = 0,01$)	

A Tabela 11 demonstra que houve diferença estatisticamente significativa ao nível de 1%.

Tabela 12 - Comparação entre as médias dos postos médios das amostras das resinas L e D, nos três grupos avaliados.

Amostras comparadas (duas a duas)	Diferenças entre médias	Valores críticos (α) 0,01	Significância
L – GI X L – GII	2,6667	6,3420	ns
L – GI X L – GIII	8,3333	6,3420	1%
L – GII X L – GIII	5,6667	6,3420	5%
D – GI X D – GII	4,0000	6,3420	ns
D – GI X D – GIII	9,5000	6,3420	0,1%
D – GII X D – GIII	5,5000	6,3420	5%
L – GI X D – GI	18,8333	6,3420	0,1%
L – GII X D – GII	17,5000	6,3420	0,1%
L – GIII X D – GIII	17,6667	6,3420	0,1%

Tabela 13 - Valores de média de conteúdo de monômero residual (%) $\pm$ desvio-padrão para o fator Material, em função do Tratamento.

Material	Tratamento		
	GI	GII	GIII
L	0,09 $\pm$ 0,01 A a	0,06 $\pm$ 0,01 A B a	0,05 $\pm$ 0,01 B a
D	0,87 $\pm$ 0,2 A b	0,71 $\pm$ 0,04 A B b	0,52 $\pm$ 0,02 B b

No sentido horizontal, letras maiúsculas iguais indicam valores de média estatisticamente iguais entre si

No sentido vertical, letras minúsculas iguais indicam valores de média estatisticamente iguais entre si

A interpretação das Tabelas 12 e 13 demonstra que, quando analisado o fator **Tratamento** para o material L, o grupo GIII foi estatisticamente diferente do grupo GI. Entretanto, o grupo GII foi estatisticamente igual aos dois outros grupos avaliados. Para o material D, os resultados demonstraram um comportamento semelhante. Quanto ao fator **Material**, as resinas L e D foram estatisticamente diferentes, para todos os tratamentos realizados.

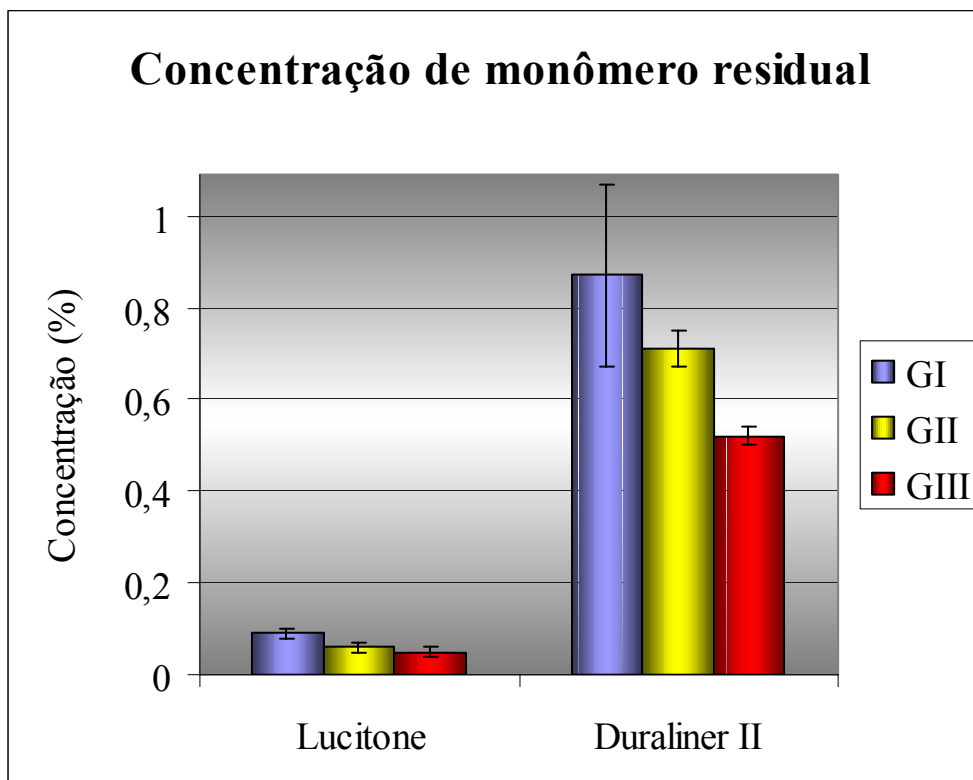


Gráfico 3 - Concentração de monômero residual das resinas L e D em % dos grupos controle (I), II e III (valores médios e dos desvios-padrão)

A Tabela 13 e o Gráfico 3 demonstram que, após a polimerização (GI), as resinas avaliadas apresentaram uma quantidade de monômero residual (L – 0,09% e D – 0,87%). Esses resultados obtidos estão de acordo com diversos autores, os quais relataram que, ao final da reação de polimerização, uma quantidade de monômero residual ainda permanece no interior da resina polimerizada^{2,3,20,28,30,34,42,46,58,59,77,78}. A presença desse monômero está relacionada, segundo Anusavice², com a polimerização das resinas acrílicas, que ocorre por meio de uma série de reações químicas, nas quais os polímeros são formados a partir de um grande número de moléculas menores,

denominadas monômeros². Primeiramente, radicais livres (R-) devem ser formados a partir de compostos iniciadores (como o peróxido de benzoíla), por meio de ativação química ou calor. No caso da ativação química, os radicais livres são o produto da reação entre uma substância ativadora (amina terciária, por exemplo) e o iniciador. Após a ativação da reação de polimerização, as moléculas iniciadoras tornam-se altamente reativas e, dessa forma, podem interagir com a dupla ligação do monômero (C=C), deixando, por consequência, o outro membro de seu par covalente livre (R-C-)². O processo de formação dos polímeros e crescimento das cadeias, a partir dos monômeros, continua em uma velocidade considerável. Teoricamente, essas reações deveriam prosseguir com o aumento do calor, até que todo monômero tivesse se convertido em polímero². Entretanto, à medida que ocorre a diminuição da temperatura de polimerização, a formação de polímeros também diminui e, consequentemente, uma certa quantidade de monômero residual permanece na resina polimerizada.

Os resultados do presente estudo também demonstraram que os valores médios encontrados para a resina autopolimerizável D foram maiores que os obtidos para a resina termopolimerizável L em todos os grupos avaliados (GI – 9,7 vezes; GII – 11,8 vezes e GIII - 10,4 vezes maior). Resultados semelhantes foram obtidos por outros pesquisadores que, ao avaliarem resinas acrílicas convencionais, à base de MMA, também observaram conteúdos maiores de monômero residual naquelas quimicamente ativadas^{27,33,43,62}. Vallittu et al.⁷⁵ relataram que quando a ativação do peróxido de benzoíla, para iniciar a reação de polimerização, é realizada pelo calor, a conversão de monômero em polímero é

maior que aquela verificada quando a ativação ocorre por meio de substâncias químicas, como aminas terciárias. A presença de amina terciária está relacionada, diretamente, à temperatura produzida durante a polimerização e, dessa forma, à medida que a quantidade de amina terciária diminui, a temperatura também diminui, enquanto o conteúdo de monômero residual aumenta²⁰. Assim, podemos supor que as diferenças encontradas entre os grupos controles, dos materiais avaliados, estejam relacionadas ao tipo de ativação, química e térmica, empregada para as resinas D e L, respectivamente.

Tem sido demonstrado, também, que o conteúdo de monômero residual está relacionado a outros fatores como tempo e temperatura utilizados para a polimerização e proporção pó/líquido. Dogan et al.³¹ avaliaram ciclos de polimerização, utilizando resinas termopolimerizáveis (QC 20, Paladon 65 e SR-Ivocap), polimerizadas em água em ebulição durante 30, 40 e 50 min. Os resultados demonstraram diminuição considerável do nível de monômero residual e aumento nos valores de resistência à tração com o aumento do tempo de polimerização. Austin & Basker⁸ avaliaram diversos ciclos curtos, nos quais, propositalmente, era reduzido o tempo de polimerização com a finalidade de avaliar a influência desse fator no conteúdo de monômero residual. Foi observado um conteúdo de monômero residual de 2 a 9 vezes mais altos que o ciclo recomendado pelos fabricantes dos materiais. Jerolimov et al.⁴² observaram que amostras polimerizadas em ciclo curto apresentaram um conteúdo de monômero residual 10 vezes maior, quando comparadas com aquelas polimerizadas com ciclo longo. Os autores observaram redução significativa do monômero residual

com a utilização de ciclos longos, tendo sido reduzido a um nível extremamente baixo somente com a utilização da temperatura de 100°C durante a polimerização. Vallittu et al.⁷⁶ também avaliaram o efeito do tempo de polimerização sobre o conteúdo de monômero residual de duas resinas acrílicas termopolimerizáveis e de duas autopolimerizáveis. Os autores observaram que a polimerização das resinas termopolimerizáveis a 100°C, por diferentes períodos de tempo, afetou significativamente o conteúdo de monômero residual. A temperatura, assim como o tempo, utilizada para o processamento dos materiais também interfere no grau de polimerização^{8,31,39,45,50,52,59,76}. Quanto mais elevada for a temperatura, maior será o grau de polimerização e, dessa forma, menor a concentração de monômero residual^{8,20}, principalmente quando são realizados ciclos que incluem a temperatura de 100°C^{14,50,67}. Essa diminuição da concentração é devido à decomposição do peróxido de benzoíla em radicais livres e a consequente terminação da cadeia polimérica em maior grau, conforme o aumento da temperatura de polimerização⁵⁰. Dessa forma, as diferenças encontradas entre os grupos controles dos materiais avaliados, provavelmente, tenham sido dependentes também dos ciclos de polimerização utilizados, uma vez que a resina D foi processada à temperatura ambiente por um período de 12 min e demonstrou um maior conteúdo de monômero residual enquanto a resina L foi polimerizada a 73°C por 90 min, seguido de 30 min em ebulição e apresentou um valor mais baixo (aproximadamente 10 vezes menor).

Outro fator relacionado à quantidade de monômero residual presente na amostra é a proporção pó/líquido. Quanto menor essa proporção,

maior o conteúdo de monômero residual^{45,50}. Kedjarune et al.⁴⁵ avaliaram 3 resinas autopolimerizáveis e 3 resinas termopolimerizáveis com relação a diferentes proporções pó/líquido. Os resultados demonstraram que a quantidade de monômero residual foi dependente tanto do tipo de polimerização (térmica ou química) como da proporção pó/líquido e do método de processamento. Lamb et al.⁵⁰ também avaliaram os efeitos da proporção pó/líquido sobre o conteúdo de monômero residual de uma resina acrílica autopolimerizável. Os autores observaram níveis mais altos de monômero residual para as amostras confeccionadas com a menor proporção pó/líquido. De acordo com os autores, quanto maior a concentração de iniciadores (peróxido de benzoíla, contido no pó), maior também seria a quantidade de radicais livres e a polimerização ocorreria em maior grau. Dessa forma, a variação, em porcentagem, demonstrada entre os materiais foi, também, uma expressão da maior relação pó/líquido apresentada pela resina L (2,1:1) em comparação com a resina D (1:1), o que proporcionou uma menor quantidade de monômero residual (presente no líquido). A proporção pó/líquido utilizada, como relatado por Lamb et al.⁵⁰, afeta o conteúdo de monômero residual devido à quantidade de peróxido de benzoíla. Segundo Stafford⁶⁷, variações no conteúdo de monômero residual podem ocorrer devido às diferentes quantidades de peróxido de benzoíla, que poderiam afetar a velocidade de polimerização e o calor produzido na reação exotérmica. Dessa forma, tendo em vista que o peróxido de benzoíla está contido no pó, a diferença observada entre os materiais, provavelmente tenha sido devida a maior concentração desse

iniciador no material L, resultando em maior produção de radicais livres e a uma reação de polimerização mais completa⁵⁰.

A diferença de conteúdo de monômero residual para o grupo controle pode ter sido relacionada, ainda, com o armazenamento prévio do material L em água a 37°C por 48 h. Durante esse período, pode ter ocorrido uma liberação de monômero residual, conforme observado em outros estudos^{33,45,46,51,52,71,72,74,75}. Essa liberação, provavelmente, tenha contribuído para que os valores obtidos para o material L fossem menores que aqueles observados para a resina D, a qual não foi armazenada previamente à análise do conteúdo de monômero residual. É importante salientar que o armazenamento do material L teve como objetivo realizar as análises nas mesmas condições em que são efetuados os testes da propriedade mecânica de resistência à flexão.

Um aspecto importante a ser considerado é que estudos têm demonstrado que a presença de monômero residual afeta as propriedades físicas^{4,6,25,30,31} e mecânicas^{3,12,13,14,20,26,31,36,37,42,59,67,80} do material, reduzindo, portanto, sua performance clínica^{3,33,35,38,50,56,62,64,65}. Essa alteração das propriedades está relacionada ao efeito plastificante^{3,6,13,27,31,67} apresentado pelo monômero residual no interior da massa polimérica. O plastificante atua neutralizando parcialmente as ligações secundárias ou forças intermoleculares, que dificultam o deslizamento das cadeias poliméricas, umas sobre as outras, quando o material é submetido à tensão e, dessa forma, a deformação poderia ocorrer mais facilmente sob a ação de forças^{2,3}. Além disso, a presença de monômero residual pode causar uma resposta inflamatória nos tecidos que

mantém contato com a prótese, principalmente em indivíduos com história prévia de sensibilização⁷⁷, podendo provocar, ainda, irritação local ou injúria química^{12,15,27,33,34,35,44,58,77,78}.

Em função desses aspectos, vários estudos têm sido realizados com o propósito de avaliar o conteúdo de monômero residual de resinas acrílicas, utilizando diferentes métodos, dentre eles a CLAE^{5,37,43,46,47,52,60,64,70,72,74,75}, técnica utilizada no presente estudo.

Tendo em vista os efeitos adversos da presença do monômero residual, a sua redução poderia favorecer o desempenho do material assim como sua biocompatibilidade. Visando esse objetivo, neste estudo foram propostos dois métodos de tratamento das amostras: imersão em água aquecida e irradiação com microondas.

Os resultados demonstraram que, para os dois materiais avaliados, o tratamento por imersão proporcionou redução significativa do conteúdo de monômero residual (0,05% para a resina L e 0,52% para a resina D) em relação ao grupo no qual não foi realizado tratamento térmico. Especificamente nesse tratamento, a diminuição da concentração pode ter sido resultante de dois processos principais: difusão em água ou polimerização adicional^{3,7,27,35,38,49,50,70,74,78}.

O mecanismo de difusão foi demonstrado por alguns autores que avaliaram a liberação de monômero residual de amostras de resinas acrílicas quando armazenadas em água^{16,52}. Douglas & Bates³³ encontraram uma redução da concentração de monômero residual de 1,79% para 1,4% em uma resina

autopolimerizável (Croform) e de 0,17% para 0,14% em uma resina termopolimerizável (Stellon), após o armazenamento desses materiais em água por 24 h. Resultados semelhantes foram obtidos por Vallittu et al.⁷⁵ que também verificaram liberação de monômero após a imersão de uma resina autopolimerizável e uma termopolimerizável em água por 24 h. Além disso, foi possível observar que o fenômeno da difusão foi dependente da temperatura de imersão, sendo maior a 37°C que a 22°C. Em concordância com os achados anteriores, Vallittu⁷⁴, Szabó et al.⁶⁹ e Tsuchiya et al.⁷⁰ comprovaram esse mecanismo de difusão. Os autores verificaram que, quando resinas acrílicas foram tratadas superficialmente, por meio da aplicação de um material fotopolimerizável, demonstraram menor quantidade de monômero liberado em água, em relação àquelas que não receberam tratamento (grupo controle). Segundo os autores, essa menor liberação foi associada, também, à formação de uma barreira efetiva contrária ao fenômeno da difusão. Dogan et al.³¹ relataram, ainda, uma relação entre a liberação e a localização do monômero residual no material, pois, se essa substância estiver localizada em camadas mais superficiais, possivelmente, difunde-se mais facilmente para a água. Visto que o fenômeno da difusão ocorre e que está diretamente associado com a liberação de moléculas para o meio circundante (no caso, a água), pode, portanto, contribuir para a diminuição do conteúdo de monômero residual a partir de materiais poliméricos^{35,44, 45,49,61,74,75,78}.

De acordo com alguns estudos, a redução do conteúdo de monômero residual em amostras submetidas a um aquecimento estaria associada

também a uma polimerização complementar. Lamb et al.⁴⁹ observaram a presença de radicais livres remanescentes, em resinas acrílicas autopolimerizáveis, 40 dias após sua polimerização inicial. Reafirmando a presença dessas substâncias, Lamb et al.⁵⁰ observaram que o armazenamento desses materiais em água, a temperaturas mais elevadas, acarreta em uma maior mobilidade das moléculas de monômero dentro das cadeias poliméricas, podendo atingir, desse modo, os radicais livres remanescentes, proporcionando, portanto, uma reação de polimerização adicional. Tsuchiya et al.⁷⁰ avaliaram 3 grupos de amostras de resinas acrílicas com relação à liberação de monômero residual em saliva artificial. O primeiro grupo foi recoberto superficialmente com a resina fotopolimerizável Permalink e irradiadas por luz UV. O segundo grupo foi submetido somente à irradiação com luz UV e o último grupo não foi submetido a nenhum tratamento (controle). Os autores observaram uma diminuição da liberação de MMA após a realização dos tratamentos avaliados. Visando o mesmo objetivo, Szabó et al.⁶⁹ avaliaram resinas acrílicas tratadas superficialmente por meio de revestimento com Permalink (resina fotopolimerizável) e irradiadas com luz UV e amostras submetidas apenas à irradiação com luz UV. Os autores observaram que o revestimento com a resina fotopolimerizável preveniu, quase totalmente, a liberação de monômero residual a partir da resina Vertex RS, tendo sido observado, ainda, que o tratamento desse material somente com luz UV, sem a aplicação do glaze, também reduziu a liberação, a qual foi relacionada à polimerização adicional do monômero residual. Arab et al.³ relataram que amostras armazenadas em água a 50°C apresentaram um menor conteúdo de

monômero residual, em comparação com aquelas armazenadas a 22°C ou a 37°C. Além disso, relataram uma redução de 43% no nível de monômero residual, encontrado após a polimerização, em amostras imersas a 100°C. Shim et al.⁶⁴ analisaram o efeito da realização de um ciclo complementar de polimerização em banho de água aquecida (a 100°C por 2 h) sobre o conteúdo de monômero residual e observaram, posteriormente, uma significativa redução para os dois materiais avaliados. Em concordância com os demais autores, Tsuchiya et al.⁷² verificaram que a imersão em água a 50°C por 60 min resultou em uma diminuição significativa (75%) da concentração de MMA liberada em relação ao grupo controle. Os autores recomendaram esse procedimento especialmente para resinas acrílicas autopolimerizáveis, utilizadas na confecção ou no reembasamento de bases de próteses, com o propósito de diminuir os riscos a reações adversas, em pacientes portadores de próteses removíveis. Em pesquisa anterior⁵⁵, um dos tratamentos avaliados no presente estudo (imersão em água a 55°C por 10 min), sugerido pelo fabricante do material D, foi analisado com relação à sua possível influência na estabilidade dimensional. Os resultados evidenciaram que os corpos-de-prova tratados apresentaram maior contração inicial e menor contração após o período de 60 dias de armazenamento em água a 37°C, sugerindo que o tratamento térmico poderia ter induzido a uma reação complementar de polimerização. Mello⁵⁷ realizou um estudo a fim de verificar os efeitos do polimento químico e de ciclos complementares de polimerização sobre a liberação de monômero residual de uma resina acrílica autopolimerizável. Após o polimento químico, amostras foram submetidas à polimerização complementar por meio da

energia de microondas (3 min a 450 W) ou à imersão em água aquecida (65°C por 60 min). A partir dos resultados obtidos, o autor sugeriu que a irradiação por microondas e a imersão em água aquecida podem ser utilizadas para reduzir os níveis de monômero residual no primeiro dia após a polimerização das resinas acrílicas.

Além dos processos de difusão em água ou polimerização adicional, um terceiro fator responsável pela diminuição do conteúdo de monômero residual, quando amostras são imersas em água, estaria associado à hidrólise do monômero em ácido metacrílico^{11,47,67}. Essa hipótese foi considerada por Lamb et al.⁵⁰, como uma possível causa da redução do conteúdo de monômero residual em amostras de resinas acrílicas.

Dessa forma, podemos supor que a redução significativa observada para os dois materiais, quando submetidos ao tratamento por imersão em água a 55°C tenha sido devida aos mecanismos de difusão, polimerização complementar e hidrólise em ácido metacrílico. Essa diminuição poderia proporcionar, conforme mencionado anteriormente, e de acordo com Kallus⁴⁴, a redução do efeito plastificante no interior da massa polimérica, bem como da ocorrência de reações adversas. Entretanto, é importante observar que a diferença obtida, para a redução do conteúdo de monômero residual, entre os materiais (de 44,45% para a resina L e de 40,23% para a resina D) pode estar relacionada aos diferentes tempos de imersão de 60 e 10 min, respectivamente.

De acordo com De Clerk²⁸, as moléculas de monômero uma vez irradiadas por microondas, movem-se orientadas por um campo eletromagnético

de alta frequência (2.450 MHz). Nessa movimentação, as moléculas alteram suas direções milhões de vezes por segundo. Consequentemente, numerosas colisões intermoleculares são provocadas, causando, dessa forma, um rápido aquecimento interno. A partir do calor gerado, poderia, então, ser proporcionada uma polimerização complementar, resultando na redução do conteúdo de monômero residual. Yunus et al.⁸⁰ avaliaram o grau de polimerização de uma resina acrílica (Meliodent) utilizada para a realização de reparos a partir de 3 diferentes ciclos de polimerização: à temperatura ambiente (20°C), sob pressão; em água a 35°C, sob pressão de 2,2 bar por 20 min e irradiação por microondas a 50 W por 5 min, após a polimerização química. Os autores observaram que as propriedades mecânicas, resistência flexural e módulo de elasticidade, foram significativamente maiores no grupo submetido à irradiação por microondas, após a polimerização. Esses resultados foram relacionados ao menor nível de monômero residual, obtido por meio de um maior grau de polimerização. Blagojevic & Murphy¹⁴ submeteram a resina autopolimerizável Croform, após sua polimerização, à irradiação com microondas. O mecanismo da polimerização complementar a partir dessas microondas, resultou, nesse caso, em uma concentração de monômero residual, aproximadamente, quatro vezes menor (de 1,60 para 0,48%). Entretanto, os resultados deste estudo demonstraram que o tratamento por meio da irradiação com energia de microondas (550 W por 3 min⁴⁰ para a resina L e 650 W por 4 min para a resina D) não proporcionou uma diminuição significativa do conteúdo de monômero residual para ambos materiais avaliados, em relação ao grupo controle (0,06% para a resina L e 0,71% para a resina D). Tendo sido, além disso, os

valores dessas médias obtidas, considerados estatisticamente iguais ao do grupo por imersão em água, para os dois materiais. Nesse tratamento, o mecanismo de redução de monômero residual está associado apenas à polimerização complementar proporcionada pelo calor interno produzido durante o choque entre as moléculas de monômero e, além disso, à decomposição do peróxido de benzoíla em radicais livres, possibilitando o início e crescimento das cadeias poliméricas. Os valores mais baixos de redução do conteúdo de monômero residual em relação ao grupo tratado por imersão em água aquecida também estão associados ao fato de que as amostras foram irradiadas a seco, sendo assim, os mecanismos de difusão e hidrólise não participaram desse processo. De acordo com Lee et al.⁵², a reação de polimerização pode ser inibida por qualquer substância que reaja com os radicais livres como HQ, eugenol e oxigênio. Durante a reação de polimerização, os radicais livres são consumidos pelo oxigênio⁷⁹ e o grau de inibição da reação depende da concentração desse composto. De acordo com os autores, a imersão da resina em água, durante a reação de polimerização pode diminuir a inibição de polimerização, pelo fato da água atuar como uma barreira ao oxigênio. Além disso, a quantidade de oxigênio diminui com o aquecimento da água. Dessa forma, podemos supor que o tratamento por meio da imersão em água aquecida tenha reduzido mais significativamente o conteúdo de monômero residual em comparação ao tratamento por meio da irradiação por microondas devido à formação de uma barreira ao oxigênio.

A consulta à literatura revela que existem diferenças nas metodologias utilizadas para a análise de monômero residual de resinas acrílicas.

Esse aspecto dificulta a comparação dos valores obtidos no presente estudo com o de outros pesquisadores. Além disso, especificamente com relação ao material D, nenhum estudo relativo às resinas para reembasamento imediato pôde ser encontrado.

Ainda com relação aos valores obtidos no presente estudo, apesar da menor concentração de MMA apresentado pelo material L em relação à concentração de BMA do material D, é importante considerar que a molécula de MMA por ser menor e mais solúvel²⁷, pode difundir-se mais facilmente em relação à molécula de BMA, que poderia resultar em maior toxicidade. Entretanto, estudos clínicos são necessários para avaliar comparativamente a toxicidade do monômero residual presente nas resinas para reembasamento imediato e naquelas utilizadas na confecção de bases de próteses. Além disso, outras substâncias liberadas a partir de resinas acrílicas^{46,47,51,60,70,71,72} como, por exemplo, o formaldeído^{60,70,71,72} podem ser ainda mais tóxicas que o monômero residual e, portanto, necessitam também serem avaliadas.

Conclusão

6. Conclusão

De acordo com os resultados deste estudo, foram obtidas as seguintes conclusões:

- 1) O método analítico estabelecido foi suficientemente exato e preciso para ser utilizado em análises do conteúdo de monômero residual das resinas acrílicas Lucitone 550 e Duraliner II;
- 2) O conteúdo de monômero residual da resina para reembasamento imediato Duraliner II foi maior que o da resina termopolimerizável para base de prótese Lucitone 550 em todos os grupos avaliados;
- 3) A imersão em água aquecida a 55°C diminuiu o conteúdo de monômero residual para os dois materiais;
- 4) Quando os materiais foram submetidos à irradiação por microondas, o conteúdo de monômero residual foi similar àquele obtido nas outras duas condições avaliadas (imersão em água aquecida e grupo controle – sem tratamento).

Referências

7. Referências*

- 1 AMERICAN NATIONAL STANDARD. American Dental Association. Specification nº 12 for denture base polymer. Chicago, 1999.
- 2 ANUSAVICE, K.J. Química das resinas acrílicas. In:_____. **Materiais dentários**. 10. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1998. cap. 10, p. 125-139.
- 3 ARAB, J.; NEWTON, J.P.; LLOYD, C.H. The effect of an elevated level of residual monomer on the whitening of a denture base and its physical properties. **J. Dent.**, Guildford, v. 17, n. 4, p. 189-194, Aug. 1989.
- 4 ARIMA, T.; MURATA, H.; HAMADA, T. Properties of highly cross-linked autopolymerizing reline acrylic resins. **J. Prosthet. Dent.**, St. Louis, v. 73, n. 1, p. 55-59, Jan. 1995.
- 5 ARIMA, T.; MURATA, H.; HAMATA, T. Analysis of composition and structure of hard autopolymerizing reline resins. **J. Oral Rehabil.**, Oxford, v. 23, n. 5, p. 346-352, May 1996.
- 6 ARIMA, T.; MURATA, H.; HAMADA, T. The effects of cross-linking agents on the water sorption and solubility characteristics of denture base resin. **J. Oral Rehabil.**, Oxford, v. 23, n. 1, p. 476-480, Jan. 1996.

* ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6023**: informação e documentação – referências – elaboração. Rio de Janeiro: ABNT, 2002. 24p.

- 7 AUSTIN, A.T.; BASKER, R.M. The level of residual monomer in acrylic denture base materials with particular reference to a modified method of analysis. **Br. Dent. J.**, London, v. 149, p. 281-286, Dec. 1980.
- 8 AUSTIN, A.T.; BASKER, R.M. Residual monomer levels in denture bases. The effects of varying short curing cycles. **Br. Dent. J.**, London, v. 153, p. 424-426, Dec. 1982.
- 9 AZEVEDO, A. et al. The development of surface hardness in hard chairside reline resins. **J. Dent. Res.**, Alexandria, v. 79, n. 5, p. 1160, 2000.
- 10 AZEVEDO, A. et al. Effect of disinfection protocol on the hardness and roughness of reline resins. **J. Dent. Res.**, Alexandria, v. 81, p. A-414, 2002.
- 11 BAKER, S.; BROOKS, S.C.; WALKER, D.M. The release of residual monomeric methyl methacrylate from acrylic appliances in the human mouth: an assay for monomer in saliva. **J. Dent. Res.**, Alexandria, v. 67, n. 10, p. 1295-1299, Oct. 1988.
- 12 BARTOLONI, J.A. et al. Degree of conversion of denture base materials for varied polymerization techniques. **J. Oral Rehabil.**, Oxford, v. 27, n. 6, p. 488-493, June 2000.
- 13 BEECH, D.R. Molecular weight distribution of denture base acrylic. **J. Dent.**, Guildford, v. 3, n. 1, p. 19-24, Jan. 1975.

- 14 BLAGOJEVIC, V.; MURPHY, V.M. Microwave polymerization of denture base materials. A comparative study. **J. Oral Rehabil.**, Oxford, v. 26, n. 10, p. 804-808, Oct. 1999.
- 15 BOHNENKAMP, D.M. Traumatic stomatitis following an intraoral denture reline: a clinical report. **J. Prosthet. Dent.**, St. Louis, v. 76, n. 2, p. 113-114, Aug. 1996.
- 16 BRAUN, K.O.; CURY, A.A.D.B.; CURY, J.A. Avaliação *in vitro* da efetividade de polimerização da resina acrílica dental, ativada através de energia de microondas, quando em contato com metal. **Rev. Odontol. Univ. São Paulo**, São Paulo, v. 12, n. 2, p. 173-180, abr./jun. 1998.
- 17 BUDTZ-JÖRGENSEN, E. The significance of *Candida albicans* in denture stomatitis. **Scan. J. Dent. Res.**, Copenhagen, v. 82, p. 151-190, 1974.
- 18 CASS, Q.B.; DEGANI, A.L.G. **Desenvolvimento de Métodos por HPLC. Fundamentos, estratégias e validação.** São Carlos: EdUFSCar, 2001.
- 19 CASS, Q.B.; DEGANI, A.L.G.; TIRITAN, M.E. Cromatografia líquida de alta eficiência. In: FERREIRA, J.T.B.; CORRÊA, A.G.; VIEIRA, P.C. **Produtos naturais no controle de insetos.** São Carlos: EdUFSCar, 2001. cap. 5, p. 105-127.

- 20 CAUL, H.J.; SWEENEY, W.I.; PAFFENBARGER, G.C. Relationship between residual monomer and some properties of self-curing dental resins. **J. Am. Dent. Assoc.**, Chicago, v. 53, p. 60-63, July 1956.
- 21 CHASIN, A.A.M. et al. Validação de métodos em análises toxicológicas: uma abordagem geral. **Rev. Bras. Toxicologia**, v. 11, n. 1, p.1-6, 1998.
- 22 COLLINS, C.H.; BRAGA, G.L.; BONATO, P.S. **Introdução a métodos cromatográficos**. 6. ed. Campinas: UNICAMP, 1995.
- 23 CUCCI, A.L.M. et al. Unrestricted linear dimensional changes of two hard chairside reline resins and one heat-curing acrylic resin. **J. Prosthet. Dent.**, St. Louis, v. 76, n. 4, p. 414-417, Oct. 1996.
- 24 CUCCI, A.L.M. et al. Resinas para reembasamento imediato: resistência à tração e alongamento. **Rev. Odontol. UNESP**, São Paulo, v. 27, n. 1, p. 299-309, 1998.
- 25 CUCCI, A.L.M. et al. Water sorption, solubility and bond strength of two autopolymerizing acrylic resins and one heat-polymerizing acrylic resin. **J. Prosthet. Dent.**, St. Louis, v. 80, n. 4, p. 434-438, Oct. 1998.
- 26 CUCCI, A.L.M. et al. Tensile bond strengths of hard chairside reline resins as influenced by water storage. **J. Oral Rehabil.**, Oxford, v. 26, n. 8, p. 631-634, Aug. 1999.
- 27 DAVY, K.W.M.; BRADEN, M. Residual monomer in acrylic polymers. **Biomaterials**, Guildford, v. 12, n. 6, p. 540-544, Aug. 1991.

- 28 DE CLERCK, J.P. Microwave polymerization of acrylic resins used in dental prostheses. **J. Prosthet. Dent.**, St. Louis, v. 57, n. 5, p. 650-658, May 1987.
- 29 DEGANI, A.L.G. et al. Cromatografia um breve ensaio. **Química nova na escola**, n. 7, p. 21-25, maio 1998.
- 30 DIXON, D.L.; BREEDING, L.C.; EKSTRAND, K.G. Linear dimensional variability of three denture base resins after processing and in water storage. **J. Prosthet. Dent.**, St. Louis, v. 68, n. 1, p. 196-200, July 1992.
- 31 DOGAN, A. et al. The effect of preparation conditions of acrylic denture base materials on the level of residual monomer, mechanical properties and water absorption. **J. Dent.**, Guildford, v. 23, n. 5, p. 313-318, Oct. 1995.
- 32 DOI, C.C. et al. Estudo comparativo do nível de monômero residual de resinas acrílicas utilizadas para o reembasamento em próteses removíveis com diferentes ciclos de polimerização. In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 9, 1997, Jaboticabal **Anais...** Jaboticabal, 1997. P. 239. p. 239-239, 1997.
- 33 DOUGLAS, W. H.; BATES, J. F. The determination of residual monomer in polymethylmethacrylate denture-base resins. **J. Mater. Sci.**, v. 13, p. 2600-2604, 1978.
- 34 FISHER, A.A. Allergic sensitization of the skin and oral mucosa to acrylic denture materials. **J. Am. Med. Assoc.**, Chicago, v. 156, n. 3, p. 238-242, Sept. 1954.

- 35 FLETCHER, A.M. et al. The level of residual monomer in self-curing denture base materials. **J. Dent. Res.**, Alexandria, v. 62, n. 2, p. 118-120, Feb. 1983.
- 36 FRANGO, M.J.; POLYZOIS, G.L. Effect of microwave polymerisation on indentation creep, recovery and hardness of acrylic denture base materials. **Eur. J. Prosthodont. Restor. Dent.**, Larkfield, v. 1, n. 3, p. 111-115, Mar. 1993.
- 37 FUJII, K. Fatigue properties of acrylic denture base resins. **Dent. Mater. J.**, Tokyo, v. 8, n. 2, p. 243-259, Dec. 1989.
- 38 HARRISON, A.; HUGGETT, R. Effect of the curing cycle on residual monomer levels of acrylic resin denture base polymers. **J. Dent.**, Guildford, v. 20, n. 6, p. 370-374, Dec. 1992.
- 39 HUGGETT, R.; BROOKS, S.C.; BATES, J.F. The effect of different curing cycles on levels of residual monomer in acrylic resin denture base materials. **Quintessence Dent. Technol.**, Chicago, v. 8, n. 6, p. 365-371, June 1984.
- 40 ILBAY, S.G.; GÜVENER, S.; ALKUMRU, H.N. Processing dentures using a microwave technique. **J. Oral. Rehabil.**, Oxford, v. 21, n. 1, p. 103-109, Jan. 1994.
- 41 INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. Specification 1567: denture base polymers. 2nd ed. Switzerland: ISO, 1988.

- 42 JEROLIMOV, V.; KRHEN, J.; BEŠIĆ, J. The role of residual monomer in PMMA powder and methods of polymerization in the finding of residual monomer in poly (methylmethacrylate) denture base. **Acta Stomatol. Croat.**, v. 25, n. 1, p.17-23, 1991.
- 43 KALIPÇILAR, B.; KARAAĞAÇLIOĞLU, L.; HASANREISOĞLU, U. Evaluation of the level of residual monomer in acrylic denture base materials having different polymerization properties. **J. Oral Rehabil.**, Oxford, v. 18, n. 5, p. 399-401, Sept. 1991.
- 44 KALLUS, T. Evaluation of the toxicity of denture base polymers after subcutaneous implantation in guinea pigs. **J. Prosthet. Dent.**, St. Louis, v. 52, n. 1, p. 126-134, July 1984.
- 45 KEDJARUNE, U.; CHAROENWORALUK, N.; KOONTONGKAEW, S. Release of methyl methacrylate from heat-cured and autopolymerized resins: cytotoxicity testing related to residual monomer. **Aust. Dent. J.**, Sydney, v. 44, n. 1, p. 25-30, Mar. 1999.
- 46 KODA, T. et al. High-performance liquid chromatographic estimation of eluates from denture base polymers. **J. Dent.**, Guildford, v. 17, n. 2, p. 84-89, 1989.
- 47 KODA, T. et al. Leachability of denture-base acrylic resins in artificial saliva. **Dent. Mater.**, Copenhagen, v. 6, p. 13-16, Jan. 1990.

- 48 KOHN, C.K. **Uma metodologia para a quantificação dos enantiômeros do modafinil em plasma por CLQAE**. 2000. 91f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2000.
- 49 LAMB, D.J.; ELLIS, B.; PRIESTLEY, D. Loss into water of residual monomer from autopolymerizing dental acrylic resin. **Biomaterials**, Guildford, v. 3, n. 3, p. 155-159, July 1982.
- 50 LAMB, D.J.; ELLIS, B.; PRIESTLEY, D. The effects of process variables on levels of residual monomer in autopolymerizing dental acrylic resin. **J. Dent.**, Guildford, v. 11, n. 1, p. 80-88, Mar. 1983.
- 51 LASSILA, L.V.J.; VALLITTU, P.K. Denture base polymer Alldent Sinomer®: mechanical properties, water sorption and release of residual compounds. **J. Oral Rehabil.**, Oxford, v. 28, p. 607-613, 2001.
- 52 LEE, S.; LAI, Y.; HSU, T. Influence of polymerization conditions on monomer elution and microhardness of autopolymerized polymethyl methacrylate resin. **Eur. J. Oral Sci.**, Cambridge, v. 110, n. 2, p. 179-183, Apr. 2002.
- 53 LELES, C.R. et al. Bonding strength between a hard chairside reline resin and a denture base material as influenced by surface treatment. **J. Oral Rehabil.**, Oxford, v. 28, n. 12, p. 1153-1157, Dec. 2001.

- 54 LYGRE, H. et al. Leaching of additives and degradation products from cold-cured orthodontic resins. **Acta Odontol. Scand.**, Oslo, v. 52, p. 150-156, 1994.
- 55 MACHADO, A.L. et al. Effect of a heat-treatment on the linear dimensional change of a hard chair-side reline resin. **J. Prosthet. Dent.**, St. Louis, v. 88, n. 6, p. 611-615, Dec. 2002.
- 56 MCCABE, J.F.; BASKER, R.M. Tissue sensitivity to acrylic resin. A method of measuring the residual monomer content and its clinical application. **Br. Dent. J.**, London, v. 140, p. 347-350, May 1976.
- 57 MELLO, J.A.N. **Avaliação *in vitro* das propriedades mecânicas e químicas de uma resina autopolimerizável polida quimicamente, submetida a um ciclo de polimerização complementar com energia de microondas ou água quente.** 1999. 91f. Dissertação (Mestrado em Clínica Odontológica) – Faculdade de Odontologia, Universidade Estadual de Campinas, Piracicaba, 1999.
- 58 NEALEY, E.T.; RIO, C.E.D. Stomatitis venenata: reaction of a patient to acrylic resin. **J. Prosthet. Dent.**, St. Louis, v. 21, n. 5, p. 480-484, May 1969.
- 59 ROBINSON, J.G.; MCCABE, J.F.; STORER, R. Denture bases: the effects of various treatments on clarity, strength and structure. **J. Dent.**, Guildford, v. 15, n. 4, p. 159-165, Aug. 1987.

- 60 RUYTER, I.E. Release of formaldehyde from denture base polymer. **Acta Odontol. Scand.**, Oslo, v. 38, p. 17-27, 1980.
- 61 SADAMORI, S.; KOTANI, H.; HAMADA, T. The usage period of dentures and their residual monomer contents. **J. Prosthet. Dent.**, St. Louis, v. 68, n. 2, p. 374-376, Aug. 1992.
- 62 SADAMORI, S. et al. Influence of thickness and location on the residual monomer content of denture base cured by three processing methods. **J. Prosthet. Dent.**, St. Louis, v. 72, n. 1, p. 19-22, July 1994.
- 63 SEÓ, R.S. et al. In vitro toothbrushing abrasion of denture base and reline resins. **J. Dent. Res.**, Alexandria, v. 80, n. 4, p. 1097, Apr. 2001.
- 64 SHIM, J.S.; WATTS, D.C. Residual monomer concentrations in denture-base acrylic resin after an additional, soft-liner, heat-cure cycle. **Dent. Mater.**, Copenhagen, v. 15, n. 4, p. 296-300, July 1999.
- 65 SMITH, D.C.; BAINS, M.E.D. The detection and estimation of residual monomer in polymethyl methacrylate. **J. Dent. Res.**, Alexandria, v. 35, n. 1, p. 16-24, Feb. 1956.
- 66 SNYDER, L.R.; KIRKLAND, J.J.; GLAJCH, J.L. **Practical HPLC method development**. New York: JOHN WILEY & SONS, 1997.
- 67 STAFFORD, G.D. et al. A review of the properties of some denture base polymers. **J. Dent.**, Guildford, v. 8, n. 4, p. 292-306, Dec. 1980.
- 68 SWARTZ, M.E.; KRULL, I.S. Validação de métodos cromatográficos. **Pharmaceutical Technology**, p. 12-20, junho 1998.

- 69 SZABÓ, G. et al. The loss of residual monomer from denture base polymers coated with an ultraviolet light-activated polymer. **Dent. Mater.**, Copenhagen, v. 3, n. 2, p. 64-66, 1987.
- 70 TSUCHIYA, H. et al. Effect of an ultraviolet light-activated coating material on reduction of the leaching of methyl methacrylate and formaldehyde from denture acrylic resins. **Dent. Mater. J.**, Tokyo, v. 12, n. 2, p. 253-258, 1993.
- 71 TSUCHIYA, H. et al. Flow injection analysis of formaldehyde leached from denture-base acrylic resins. **J. Dent.**, Guildford, v. 21, n. 4, p. 240-243, 1993.
- 72 TSUCHIYA, H. et al. Leaching and cytotoxicity of formaldehyde and methyl methacrylate from acrylic resin denture base materials. **J. Prosthet. Dent.**, St. Louis, v. 71, n. 6, p. 618-624, June 1994.
- 73 UNITED STATES PHARMA-COPEIAL CONVENTIO: USP 23. Rockville, mD, 1995 apud SWARTZ, M.E.; KRULL, I.S. Validação de métodos cromatográficos. **Pharmaceutical Technology**, p. 12-20, junho 1998.
- 74 VALLITTU, P. K. The effect of surface treatment of denture acrylic resin on the residual monomer content and its release into water. **Acta Odontol. Scand.**, Oslo, v. 54, p. 188-192, 1996.

- 75 VALLITTU, P.K.; MIETTINEN, V.; ALAKUIJALA, P. Residual monomer content and its release into water from denture base materials. **Dent. Mater.**, Copenhagen, v. 11, n. 6, p. 338-342, Nov. 1995.
- 76 VALLITTU, P.K.; RUYTER, I.E.; BUYKUILMAZ, S. Effect of polymerization temperature and time on the residual monomer content of denture base polymers. **Eur. J. Oral Sci.**, Cambridge, v. 106, n. 1, p. 588-593, Feb. 1998.
- 77 WEAVER, R.E.; GOEBEL, W.M. Reactions to acrylic resin dental prostheses. **J. Prosthet. Dent.**, St. Louis, v. 43, n. 2, p. 138-142, Feb. 1980.
- 78 WOELFEL, J.B. Newer materials and techniques in prosthetic resin materials. **Dent. Clin. North Am.**, Philadelphia, v. 15, n. 1, p. 67-79, Jan. 1971.
- 79 YATABE, M. et al. Effect of the reducing agent on the oxygen-inhibited layer of the cross-linked reline material. **J. Oral Rehabil.**, Oxford, v. 28, n. 2, p. 180-185, Feb. 2001.
- 80 YUNUS, N.; HARRISON, A.; HUGGETT, R. Effect of microwave irradiation on the flexural strength and residual monomer levels of an acrylic resin repair material. **J. Oral Rehabil.**, Oxford, v. 21, n. 6, p. 641-648, Nov. 1994.

- 81 ZOGRAFAKIS, M.A.; HARRISON, A.; HUGGETT, R. Measurement of residual monomer in denture base material: studies on variations in methodology using gas-liquid chromatography. **Eur. J. Prosthodont. Restorative Dent.**, Larkfield, v. 2, n. 3, p. 101-107, 1994.

Anexo

Anexo

Anexo A – Preparo das soluções-padrão

Tabela A1 - Concentrações utilizadas para o preparo das soluções-padrão, volumes pipetados, concentrações teóricas obtidas por meio de cálculos, balões volumétricos e solvente utilizados.

	C ($\mu\text{g/mL}$)	V (μL)		C teórica ($\mu\text{g/mL}$)		Balão volumétrico (mL)	Solvente
		MMA	BMA	MMA	BMA		
Solução estoque	1.000	105	110	982,800	983,400	100	#
*	5	50		4,914		10	#
*	10	100	100	9,828	9,834	10	#
*	20	200	200	19,656	19,668	10	#
*	40	410	410	40,295	40,319	10	#
*	80	810	810	79,607	79,655	10	#
*	160		1600		157,344	10	#
*	320		3300		324,324	10	#

* Pontos da curva

fase móvel sem TEA

Tabela A2 - Concentrações utilizadas para o preparo dos pontos controles, volumes pipetados, concentrações teóricas obtidas por meio de cálculos, balões volumétricos e solvente utilizados.

	C ($\mu\text{g/mL}$)	V (μL)		C teórica ($\mu\text{g/mL}$)		Balão volumétrico (mL)	Solvente
		MMA	BMA	MMA	BMA		
Solução-mãe	1.000	105	110	982,800	983,400	100	#
*	6	60		5,897		10	#
*	12		122		11,998	10	#
*	32	230		31,450		10	#
*	60	610		59,951		10	#
*	130		1.300		127,842	10	#
*	240		2.440		239,950	10	#

* Pontos controles

fase móvel sem TEA

Anexo B – Extração do monômero residual

Tabela B1 - Conteúdo de monômero residual das amostras da resina L (grupo controle) expresso em concentração ($\mu\text{g/mL}$), obtido a partir da reta de regressão linear.

GI - Controle - L						
Corpo-de-prova	C das triplicatas ($\mu\text{g/mL}$)			Média	DP	CV %
	1	2	3			
1	21,463	13,966	11,724	15,718	5,10	32,45
2	18,554	12,084	18,092	16,243	3,61	22,22
3	8,576	11,254	11,433	10,421	1,60	15,36
4	18,029	20,482	19,169	19,226	1,23	6,39
5	26,480	30,653	20,310	25,814	5,21	20,16
6	36,569	44,710	48,951	43,410	6,29	14,50

Tabela B2 - Conteúdo de monômero residual das amostras da resina L (grupo II) expresso em concentração ($\mu\text{g/mL}$), obtido a partir da reta de regressão linear.

GII - Microondas - L						
Corpo-de-prova	C das triplicatas ($\mu\text{g/mL}$)			Média	DP	CV %
	1	2	3			
1	15,484	13,017	15,640	14,714	1,47	10,00
2	10,931	*	11,105	11,018	0,12	1,11
3	12,825	18,406	12,078	14,437	3,46	23,95
4	15,113	20,487	9,482	15,028	5,50	36,62
5	19,055	15,652	20,265	18,324	2,39	13,05
6	18,425	16,711	18,128	17,754	0,92	5,16

* dado eliminado

Tabela B3 - Conteúdo de monômero residual das amostras da resina L (grupo II) expresso em concentração ($\mu\text{g/mL}$), obtido a partir da reta de regressão linear.

GIII - Imersão - L						
Corpo-de-prova	C das triplicatas ($\mu\text{g/mL}$)			Média	DP	CV %
	1	2	3			
1	8,961	6,858	8,489	8,103	1,11	13,62
2	8,192	11,626	10,712	10,177	1,78	17,47
3	13,845	12,397	10,882	12,375	1,48	11,97
4	*	14,297	10,975	12,636	2,35	18,59
5	16,935	13,969	7,882	12,929	4,62	35,70
6	11,954	15,079	14,663	13,899	1,70	12,21

* dado eliminado

Tabela B4 - Conteúdo de monômero residual das amostras da resina D (grupo controle) expresso em concentração ($\mu\text{g/mL}$), obtido a partir da reta de regressão linear.

GI - Controle - D						
Corpo-de-prova	C das triplicatas ($\mu\text{g/mL}$)			Média	DP	CV %
	1	2	3			
1	231,401	267,161	335,045	277,869	52,65	18,95
2	*	220,027	256,434	238,231	25,74	10,81
3	222,399	230,879	204,210	219,162	13,63	6,22
4	257,234	183,016	209,085	216,450	37,65	17,40
5	201,722	157,511	197,118	185,450	24,31	13,11
6	168,813	161,194	151,662	160,556	8,59	5,35

* dado eliminado

Tabela B5 - Conteúdo de monômero residual das amostras da resina D (grupo II) expresso em concentração ($\mu\text{g/mL}$), obtido a partir da reta de regressão linear.

GII - Microondas - D						
Corpo-de-prova	C das triplicatas ($\mu\text{g/mL}$)			Média	DP	CV %
	1	2	3			
1	179,505	151,810	210,982	180,766	29,61	16,38
2	162,576	201,733	202,631	188,980	22,87	12,10
3	124,793	208,525	156,828	163,382	42,25	25,86
4	119,546	158,360	176,349	151,418	29,03	19,17
5	209,390	178,240	199,719	195,783	15,94	8,14
6	162,477	196,705	187,659	182,280	17,74	9,73

Tabela B6 - Conteúdo de monômero residual das amostras da resina D (grupo III) expresso em concentração ($\mu\text{g/mL}$), obtido a partir da reta de regressão linear.

GIII - Imersão - D						
Corpo-de-prova	C das triplicatas ($\mu\text{g/mL}$)			Média	DP	CV %
	1	2	3			
1	133,580	134,188	136,384	134,718	1,48	1,09
2	150,012	*	162,836	156,424	9,07	5,80
3	148,712	163,849	175,852	162,804	13,60	8,35
4	163,260	170,777	187,539	173,858	12,43	7,15
5	80,863	107,473	108,551	98,962	15,69	15,85
6	53,847	49,066	48,371	50,428	2,98	5,91

* dado eliminado

Anexo C – Análise estatística

Tabela C1 - Teste de aderência à curva normal: Valores originais dos materiais L e D – conteúdo de monômero residual nos três grupos avaliados.

A. Frequência por intervalos de classe:							
Intervalos de classe:	M-3s	M-2s	M-1s	Med.	M+1s	M+2s	M+3s
Curva normal:	0,44	5,40	24,20	39,89	24,20	5,40	0,44
Curva experimental:	2,78	2,78	11,11	63,89	13,89	5,56	0,00
B. Cálculo do Qui Quadrado:							
Graus de Liberdade:	4	Interpretação:					
Valor do Qui Quadrado	27,19	A distribuição amostral testada					
Probabilidade de Ho:	0,0000%	não é normal					

Resumo

Resumo

URBAN, V.M. **Efeito de diferentes tratamentos térmicos sobre o conteúdo de monômero residual de resinas acrílicas para reembasamento**. 2003. 161f. Dissertação (Mestrado em Reabilitação Oral) – Faculdade de Odontologia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara.

O objetivo deste estudo foi estabelecer, inicialmente, um método analítico em CLAE, para comparar o conteúdo de monômero residual de uma resina autopolimerizável para reembasamento imediato (Duraliner II – D) e uma resina termopolimerizável utilizada na confecção de bases de próteses (Lucitone 550 – L). Além disso, foi avaliado o efeito de dois tratamentos térmicos sobre esse conteúdo. Os monômeros utilizados como padrões foram o MMA (resina L) e o BMA (resina D). As condições cromatográficas para a análise foram: coluna ODS (15,0 x 0,46 cm), com 5 µm de tamanho de partícula e 100 Å de tamanho de poro, fase móvel ACN : H₂O (55%: 45%) + 0,01% TEA, fluxo 0,8 mL/min, λ 230 nm, volume de injeção 100 µL. As resinas foram proporcionadas e polimerizadas de acordo com as instruções dos fabricantes. Os corpos-de-prova (n = 18) dos dois materiais foram divididos em 3 grupos, com 6 corpos-de-prova cada. O grupo I (GI) não foi submetido a nenhum tratamento (controle). Para o grupo II (GII), os corpos-de-prova foram irradiados com microondas, a 550 W por 3 min para o material L e a 650 W por 4 min para o material D. Para o grupo III (GIII), os

corpos-de-prova dos materiais L e D foram submetidos ao tratamento térmico por imersão em água a 55°C por 60 min e 10 min, respectivamente. Cada corpo-de-prova foi, então, fragmentado e submetido ao procedimento de extração em MeOH por 2 horas. Os valores de conteúdo de monômero residual foram transformados em porcentagem e analisados pelo teste de Kruskal-Wallis, ao nível de confiança de 99%. Em todos os grupos avaliados, o material D apresentou valores médios de monômero residual (GI – 0,87%; GII – 0,71%; GIII – 0,52%) significativamente maiores ($p < 0,01$) que o material L (GI – 0,09%; GII – 0,06%; GIII – 0,05%). De acordo com a metodologia utilizada neste estudo, foram obtidas as seguintes conclusões: 1) O método estabelecido foi suficientemente exato e preciso para ser utilizado em análises de monômero residual das resinas acrílicas L e D. 2) O conteúdo de monômero residual da resina D foi maior que o da resina L em todos os grupos avaliados; 3) A imersão em água aquecida a 55°C diminuiu o conteúdo de monômero residual para os dois materiais; 4) Quando os materiais foram submetidos à irradiação com microondas, o conteúdo de monômero residual foi similar àquele obtido nas outras duas condições avaliadas (GI e GIII).

Palavras-chave

Microondas, resinas acrílicas, reembasamento de dentadura, monômero residual.

Abstract

Abstract

URBAN, V.M. **Effect of different heat-treatments on residual monomer content of acrylic resins.** 2003. 161f. Dissertação (Mestrado em Reabilitação Oral) – Faculdade de Odontologia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara.

The aim of this study was to firstly establish an analytical method, which was the most satisfactory with reference to optimization of chromatographic conditions for HPLC. The method was then used to compare the residual monomer content in one hard chair-side reline resin (Duraliner II - D) and one heat-polymerized denture base resin (Lucitone 550 – L). Also, it was investigated the effect of two after polymerization heat-treatments on this residual monomer content. The HPLC operating conditions established were column ODS (15.0 x 0.46 cm), with 5 µm particles, mobile phase - 55% ACN : 45% deionized distilled water, flow injection rate - 0.8 mL/min., wave length detection – UV 230 nm, amount of sample solution injection 100 µL. Calibration curves were produced using standard solutions containing known amounts of each monomer evaluated (MMA – L; BMA – D) in mobile phase. The materials (D and L) were mixed and polymerized according to the manufacturer's instructions. Specimens (n = 18) of both materials were then divided into three groups, of six specimens each. Group I specimens were left untreated (GI - control). Specimens of group II (GII) were given heat treatment by microwave irradiation with 550 W for 3 min for material L and 650

W for 4 min for material D. For group III (GIII), L and D specimens were submitted to a heat-treatment by immersion in water at 55°C for 60 min and 10 min, respectively. Each specimen were cut into small pieces and subjected to an extraction procedure in methanol for 2 hours. The residual monomer content was then expressed as a percentage of residual monomer in the specimen. The percentage residual monomer data were analyzed by non-parametric Kruskal-Wallis test, at 99% level of confidence. In all groups evaluated, material D showed significantly higher ($p<0.01$) residual monomer mean values (GI – 0.87%; GII – 0.71%; GIII – 0.52%) than material L (GI – 0.09%; GII – 0.06%; GIII – 0.05%). Under the conditions of this study, the following conclusions were drawn: 1) The method established was sufficiently accurate and precise to be used for analysis of residual monomer content of acrylic resins; 2) Residual monomer content of the hard chair-side reline resin Duraliner II was higher than that of the heat-polymerizing denture base acrylic resin Lucitone 550, in all groups evaluated; 3) Immersion in hot water decreased the residual monomer content in both hard chair-side reline resin Duraliner II and denture base material Lucitone 550; 4) The residual monomer content in both materials was not affected by microwave irradiation.

Key words

Microwave, acrylic resins, reline, residual monomer.