UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ODONTOLOGIA

**EFEITO DO EUGENOL SOBRE O ENDURECIMENTO DE
RESINAS ACRÍLICAS ATIVADAS QUIMICAMENTE E EFEITOS
DE POSSÍVEIS TRATAMENTOS PALIATIVOS**

MILTON LÁZARO FILHO

Dissertação apresentada à Faculdade de
Odontologia da Universidade de São
Paulo, para obter o Título de Mestre,
pelo curso de Pós-Graduação em
Odontologia
Área de concentração em Materiais
Dentários.

SÃO PAULO
2000

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ODONTOLOGIA

**EFEITO DO EUGENOL SOBRE O ENDURECIMENTO DE
RESINAS ACRÍLICAS ATIVADAS QUIMICAMENTE E EFEITOS
DE POSSÍVEIS TRATAMENTOS PALIATIVOS**

MILTON LÁZARO FILHO

Dissertação apresentada à Faculdade de
Odontologia da Universidade de São
Paulo, para obter o Título de Mestre,
pelo curso de Pós-Graduação em
Odontologia

Área de concentração em Materiais
Dentários.

Orientador: Prof. Dr. Rafael Yagüe Ballester

SÃO PAULO
2000

Data da Defesa: ____/____/____

Banca Examinadora

Prof. Dr. Rafael Yagüe Ballester

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Dedico este trabalho

Aos meus pais, **Milton e Svetlana**, que de sua união, proporcionaram-me a maior dádiva – a vida; iluminaram-na com tantos exemplos, conselhos, cuidados e muito amor

À minha avó, **Aurélia**, pelo amor e zelo nesta minha etapa da vida

À minha noiva, **Claudia**, razão maior deste trabalho, pela paciência, compreensão e abnegação em todos os momentos presentes (e de maneira irreparável, os ausentes); pelo amor, carinho e companheirismo que têm sido constantes nesta jornada

À **Deus**, que abençoou-me nesta vida, com o convívio destas pessoas e proporcionou-me a oportunidade de fazer do meu trabalho uma oferenda

A todos, meu amor e gratidão

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. **Rafael Yagüe Ballester**.

Todos estes anos dedicados à pesquisa o transformaram numa verdadeira fonte de conhecimento. A mente ágil, sempre pronta a enxergar muito além de nós, “meros mortais” ; a figura muito humana e amiga que se traduziu em uma paciência titânica frente as minhas dificuldades e “impermeabilidades”.

A você professor e amigo, muitíssimo obrigado.

A Profª Drª **Rosa Helena Miranda Grande**. Uma pergunta sua em aula de pós graduação, despertou-me o interesse por este tema. Sempre amiga, dedicada não apenas ao bom andamento do curso, mas ao material humano que o compreende. Seu carinho e amizade por nós alunos será sempre, uma dívida eterna.

Ao Prof. Dr. **Antônio Muench**, sempre disposto a dividir generosamente os muitos conhecimentos de uma vida inteira dedicada à pesquisa.

Ao Prof. Dr. **Fortunato**, que há alguns anos atrás, proporcionou-me a chance de iniciar minha carreira neste departamento. Muito obrigado pela confiança !

Aos Professores Doutores **Leonardo Elói, Joel Bianchi, Paulo Capel e Walter Miranda** sempre muito amigos, cordiais e atentos. A convivência mútua neste departamento, sempre muito agradável, tornou esta jornada menos difícil.

Aos jovem Prof. Dr. **Braga**, pela amizade e apoio. Um exemplo de uma nova geração de pesquisadores moldada neste departamento.

Ao meu grande amigo **Haroldo** pelo inestimável auxílio na digitação .

Ao **Paulo Santos**, um verdadeiro artista gráfico, pela excepcional qualidade nas ilustrações.

Aos meus colegas de curso, **Alessandro, Alessandra, André, Daniel, Fernando, Ivo, Josete, José Guilherme, Laiza, Marcela, Marcelo, Marcos, Mauro, Paulo César, Paulo Christino, Sílvia, Waldyr, Willy e Zanata**, pelos momentos de convivência que tivemos.

Aos funcionários **Antônio, Aírton, Neiva e Rosa Cristina**. Vocês foram fundamentais nesta minha etapa de vida. Exemplos de boa vontade e dedicação, tornaram menos árdua a execução deste trabalho.

SUMÁRIO

p.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE SÍMBOLOS

RESUMO

1. INTRODUÇÃO..... 01

2. REVISÃO DA LITERATURA..... 03

3. PROPOSIÇÃO..... 43

4. MATERIAL E MÉTODOS..... 44

5. RESULTADOS..... 61

6. DISCUSSÃO..... 70

7. CONCLUSÕES..... 94

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 96

SUMMARY

APÊNDICE

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 – Fórmula estrutural do eugenol..... 28

FIGURA 4.1 – Matriz metálica para a confecção dos espécimes em resina acrílica quimicamente ativada para análise de módulo de elasticidade por ensaio de resistência flexural..... 50

FIGURA 4.2 – Matriz metálica para confecção dos espécimes em resina acrílica quimicamente ativada para análise de sorpção de água e solubilidade da resina 51

FIGURA 4.3 – Banho térmico termostatizado para confecção dos espécimes para análise de módulo flexural, sorpção de água e solubilidade 52

LISTA DE TABELAS

TABELA 5.1 – Análise de variância do módulo flexural	62
TABELA 5.2 - Médias de módulo flexural dos fatores principais	62
TABELA 5.3 - Médias de módulo flexural correspondentes à interação Eugenol x Idade	63
TABELA 5.4 - Médias de módulo flexural correspondentes à interação Eugenol x Tratamento.....	63
TABELA 5.5 - Médias de módulo flexural correspondentes à interação Idade x Tratamento.....	63
TABELA 5.6 - Médias de módulo flexural correspondentes à interação Monômero x Tratamento.....	64
TABELA 5.7 - Médias de módulo flexural correspondentes à interação Eugenol x Idade x Tratamento.....	64
TABELA 5.8 - Médias de módulo flexural correspondentes à interação Eugenol x Monômero x Tratamento.....	64
TABELA 5.9 - Médias de módulo flexural correspondentes à interação Idade x Monômero x tratamento	65
TABELA 5.10 – Análise de variância para sorpção de água	65
TABELA 5.11 - Médias de sorpção de água dos fatores principais	66

TABELA 5.12 - Médias de sorpção de água correspondentes à interação Monômero x Tratamento..... 66

TABELA 5.13 - Médias de sorpção de água correspondentes à interação Eugenol x Monômero x Tratamento..... 67

TABELA 5.14 – Análise de variância para solubilidade da resina..... 67

TABELA 5.15 - Médias de solubilidade da resina dos fatores principais . 68

TABELA 5.16 - Médias de solubilidade da resina correspondentes à interação Eugenol x Tratamento..... 68

TABELA 5.17 - Médias de solubilidade da resina correspondentes à interação Monômero x Tratamento 69

TABELA 5.18 - Médias de solubilidade da resina correspondentes à interação Eugenol x Monômero x Tratamento 69

TABELA A.1 - Médias de módulo flexural para a interação Eugenol x Idade x Monômero x Tratamento

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADA – *American Dental Association*

C – Tratamento controle

cp – Corpo de prova

DMA – Dimetil anilina

DMT – Dimetil p- Toluidina

EGDMA – Etileno Glicol Dimetacrilato

g/Mol - unidade de peso molecular

ISO – *International Organization for Standardization*

MF – Módulo Flexural

MMA – Metil Metacrilato

ns - não significante

PB – Peróxido de Benzoíla

poise - unidade de viscosidade absoluta

PPF – Prótese parcial fixa

P10 – tratamento com PanOxyl 10

P10D – tratamento com PanOxyl 10 e DMT

P20D - tratamento com PanOxyl 20 e DMT

RA – Resina acrílica

RAAQ – Resina Acrílica Ativada Quimicamente

RAAT - Resina Acrílica Ativada Termicamente

s – significante

SEM - microscópio eletrônico de varredura

T_g – Temperatura de transição vítrea

V – Tratamento com vaselina

W_{sp} – Sorção de água por unidade de volume

W_s – Material Solúvel por unidade de volume (ou solubilidade da resina)

LISTA DE SÍMBOLOS

Ø - diâmetro interno da matriz para confecção dos espécimes em resina acrílica quimicamente ativada para análise de sorção de água e solubilidade

RESUMO

EFEITO DO EUGENOL SOBRE O ENDURECIMENTO DE RESINAS ACRÍLICAS ATIVADAS QUIMICAMENTE E EFEITOS DE POSSÍVEIS TRATAMENTOS PALIATIVOS

Foram confeccionados corpos-de-prova para testar a resistência flexural (MF), para testar a sorção de água (W_{sp}) e material solúvel (W_s) em resina quimicamente ativada (RAAQ), baseados nas especificações nº 12 da ADA e ISO 1567 utilizando matrizes especiais à temperatura de $37\pm 1^\circ\text{C}$. Os espécimes foram preparados em contato com um papel contaminado ou não com 20 mg de eugenol e em cinco condições de tratamento superficial: controle (C), Vaselina (V), PanOxyl 10% (P), PanOxyl 10% + DMT (P10D) e PanOxyl 20% + DMT (P20D). Foram utilizados dois tipos de monômero: MMA, como fornecido pelo fabricante, e com EGDMA. O teste de resistência flexural foi aplicado aos 30 minutos ou com 50 horas a partir do início da mistura. A análise de W_{sp} e W_s foi aplicada sobre espécimes com 7 dias.

A análise dos resultados mostrou que a presença do eugenol afetou a polimerização das RAAQ quando não se utilizou nenhum tratamento paliativo, resultando em queda significativa do módulo flexural aos 30 minutos, enquanto que para a idade de 50 horas, houve apenas uma

tendência de diminuição dos valores de módulo flexural. O eugenol, provocou uma diminuição significativa da sorção de água, aumentando porém a solubilidade dos espécimes. Os tratamentos superficiais P10D e P20D aplicados durante a polimerização da resina, conseguiram reverter os efeitos negativos da presença do eugenol sobre o módulo flexural, independentemente da presença do agente de ligação cruzada no monômero. Nesses casos, a sorção de água e solubilização não são afetadas significativamente quando comparadas com os espécimes controle. O tratamento com vaselina provocou uma diminuição significativa do módulo flexural independentemente da idade ou presença de EGDMA, embora não tenha aumentado a sorção de água, nem a solubilidade da resina quando o EGDMA esteve presente. Na ausência de EGDMA, este tratamento aumentou a solubilidade.

O tratamento P10 apresentou um comportamento pouco seguro, uma vez que não conseguiu anular os efeitos da presença do eugenol em todas as propriedades e situações estudadas, provocando ainda, uma queda significativa do módulo flexural na idade de 50 horas.

1. INTRODUÇÃO

Apesar de estar presente em muitos dos afazeres rotineiros de um cirurgião-dentista, a resina acrílica quimicamente ativada (RAAQ) é um dos materiais menos estudados na atualidade. Sua facilidade de manipulação, baixo custo, e razoáveis propriedades mecânicas e estéticas, fazem dele um material de eleição quando se trata de confeccionar uma prótese provisória imediata, seja de um elemento unitário ou uma prótese parcial fixa. As formulações modificadas para diminuir a contração de polimerização, como no caso da resina de marca Duralay®, encontram ainda aplicação na confecção de núcleos endodônticos pela técnica de moldagem direta do conduto para obtenção de padrões de fundição.

Muitas vezes é necessário deixar este material polimerizar sobre superfícies previamente expostas ou contaminadas com formulações à base de eugenol, freqüentemente presente em produtos indicados para cimentação e restaurações provisórias, bem como para obturações endodônticas. Este tipo de caso é comum na moldagem de padrões de fundição diretamente nos canais radiculares, reembasamentos de próteses provisórias com o uso de RAAQ, necessidade decorrente do reparo de retentores.

Uma prática comum é a prova prévia deste padrão na boca antes da inclusão, a chamada “prova em Duralay®”, onde se verifica a adaptação da peça se necessário, efetuam-se correções com adição de resina fluida, subsequente reembasamento no dente vaselinado, e ajuste. Finalizada esta etapa, a peça é devolvida ao protético para a inclusão.

Quando aparece a necessidade do reembasamento, bem sabe o clínico que irá enfrentar dificuldades decorrentes do retardo da polimerização da RAAQ ou do seu endurecimento incompleto. Justifica-se assim o esforço de procurar uma técnica que possibilite o uso da RAAQ sobre superfícies previamente contaminadas com eugenol sem os inconvenientes mencionados.

2. REVISTA DA LITERATURA *

2.1 Introdução

Segundo Phillips (1982), as primeiras aplicações da RAAQ para fins odontológicos surgiram inicialmente na Alemanha durante a Segunda Guerra Mundial onde, em virtude das circunstâncias do local e época, não havia condições favoráveis para a ativação térmica do material (o petróleo e seus derivados sofriam racionamento e o ciclo de polimerização por ativação térmica da resina acrílica era conseqüentemente, muito dispendioso). A utilização de resinas acrílicas ativadas quimicamente — mais conhecidas como “resinas de rápida”, “auto-curadas” ou “auto-polimerizáveis” — tornou-se então muito popular em virtude da facilidade de trabalho decorrente da rápida velocidade de endurecimento e de não necessitar um aparato especial, como acontece com a resina acrílica ativada termicamente.

A RAAQ é um material de fácil manipulação, com técnica pouco sensível: um exemplo disto é a recomendação de proporcionamento do líquido por saturação do pó com monômero e controle apenas visual. Apesar da grande quantidade de monômero residual, a polimerização ocorre de maneira satisfatória quando considerada do ponto de vista clínico.

* Para melhorar a fluência do texto, muitas das referências bibliográficas consultadas são resumidas em notas de final de capítulo. As notas de final de capítulo são indicadas no texto por números sobre-escritos em corpo de letra menor.

Sua versatilidade abrange a confecção de moldeiras individuais, de padrões de fundição diretamente sobre os condutos radiculares preparados, de padrões de fundição complexos, como os de prótese adesiva e partes estéticas de próteses definitivas, e o reparo de próteses totais. Uma de suas principais aplicações é a confecção de próteses provisórias imediatas, fator que esteve presente de modo especial ao se elaborar esta dissertação.

Pouco foi escrito relativo à interação deste material com os cimentos à base de óxido de zinco eugenol (conhecidos como OZE), da qual resulta uma polimerização incompleta da resina pela ação do eugenol livre nos cimentos.

Clinicamente nota-se que peças de resina acrílica, quando cimentadas com cimentos à base de OZE, sofrem um amolecimento das superfícies em contato com o cimento, prejudicando a integração da prótese. Nos casos de necessidade de reembasamento, ocorre polimerização incompleta do material adicionado, o que pode freqüentemente resultar em queda da restauração. Na literatura consultada não foi encontrada a descrição de nenhuma tentativa de impedir, ou ao menos minimizar este efeito, decorrente da interação entre estes dois materiais. O simples fato de substituir o cimento à base de OZE por outro que não contenha eugenol ameniza, mas não resolve totalmente o problema. Mesmo os cimentos à base de hidróxido de cálcio podem interagir com formulações acrílicas, devido à presença de salicilatos na sua formulação (Lingard *et al.* 1981). Fora isso, em muitos casos pode ser recomendável o uso de materiais à base de eugenol pelo seu efeito obtundente, boas qualidades de vedamento

marginal, custo e facilidade de remoção do substrato (Behrend, 1967; Becker *et al.*, 1983; Reinhardt & Chalkley, 1983; Ganss & Jung, 1998).

Existem várias técnicas de confecção de prótese provisórias imediatas, sendo diversificadas em função do material e aplicação¹.

De modo geral, necessita-se de um molde prévio da região que receberá o preparo protético. Uma vez desgastado o retentor e isolado com vaselina, coloca-se RAAQ na região do molde correspondente ao dente preparado e reintroduz-se o molde na sua posição inicial na boca. A resina começa a polimerizar ocupando o espaço deixado pelo desgaste; o molde é removido antes da completa polimerização, para permitir o recorte de excessos de resina. As técnicas baseadas neste princípio costumam exigir desgastes da resina para retoques de escultura e, em muitas ocasiões pode ser necessário fazer reembasamentos para aperfeiçoar o ajuste ao retentor.

No caso da confecção de padrões para fundição recomenda-se isolar a região preparada, uso de vaselina, e faz-se a construção do elemento em questão pela técnica de Nealon. Após a conclusão da peça e ajuste de oclusão, fixa-se o pino formador do canal de alimentação e efetua-se a inclusão do padrão no revestimento apropriado.

2.2 Reação de polimerização da resina acrílica quimicamente ativada

Para se ter uma idéia de como pode ocorrer a interação entre uma resina acrílica e eugenol, será necessária uma revisão dos mecanismos de polimerização normal da resina.

O termo “polimerização” refere-se a um tipo especial de reação química que se repete inúmeras vezes adicionando moléculas idênticas (os

monômeros), para formar uma macromolécula conhecida como “polímero”. Os monômeros ficam unidos entre si através de ligações do tipo covalente numa cadeia polimérica.

Um dos aspectos mais notáveis é que estas macromoléculas apresentam comprimentos e conformações virtualmente ilimitadas, pois as cadeias crescem e se dispõem no espaço aleatoriamente a partir dos sítios de ativação presentes nela. As moléculas crescerão mais ou menos de acordo com a reatividade destes sítios, seu número e acessibilidade. Este último aspecto é o que mais limita o crescimento da macromolécula: mesmo que um sítio seja extremamente reativo, que as condições de temperatura e pressão propiciem a reação, e que as proporções entre os reagentes sejam estequiometricamente ajustadas, se não houver facilidade para acessar este sítio reativo, a reação pode ocorrer em grau muito limitado (Loshaek & Fox, 1953 – confrontar nota nº 1 do capítulo “Discussão”).

Assim, em virtude desta capacidade de crescimento muito variável, as moléculas de um material polimérico apresentam tamanhos diferentes. Um dos indicadores de crescimento das moléculas é dado através do seu peso molecular médio.

A polimerização de uma determinada quantidade de material raramente é completa, e a presença de monômeros residuais é quase sempre uma realidade. O teor de monômero residual tem um efeito dramático no peso molecular médio de um polímero. Um exemplo disto é que 0,9% de monômero residual em um polímero, que teoricamente poderia chegar a um peso molecular médio de 22400 g/Mol, se atingisse 100% de

conversão do monômero em polímero, reduz o peso molecular médio deste para aproximadamente 7300 g/Mol (Anusavice,1996).

2.2.1 Polimerização do líquido (monômero)

A apresentação comercial de uma resina acrílica consiste num pó (polímero) e num líquido (monômero). Este pó, de partículas esféricas, é obtido[†] através da polimerização industrial do líquido. A polimerização ocorre estando dentro de uma solução aquosa o monômero, previamente misturado com o peróxido de benzoíla (PB) em suspensão. Com a elevação controlada da temperatura para 60°C promove-se a quebra da molécula de PB e, conseqüentemente, a formação dos radicais livres responsáveis pela polimerização do material. A reação de polimerização prossegue com a elevação da temperatura a 100°C, por ação da própria exotermia controlada. A suspensão contendo o polímero é centrifugada para separação da solução aquosa. O polímero passa por secagem, tamizado para selecionar a granulometria desejada, e depois embalado.

Um dos objetivos principais de se utilizar o pó em conjunto com o líquido do monômero é a redução do percentual de contração de polimerização. Quando se parte apenas do monômero, até se chegar a um determinado peso molecular médio, haverá uma contração de polimerização muito maior do que ao se partir de uma mistura em que uma das partes (o polímero) já não precisa polimerizar. Outro aspecto importante ao se adicionar partículas pré-polimerizadas, é que a mistura do pó com o líquido pode formar uma massa trabalhável para sua aplicação clínica.

[†] Informações obtidas diretamente com o fabricante (Clássico), em visita realizada às instalações para produção industrial do material.

Uma vez abordados os aspectos macroscópicos do processo de polimerização da resina acrílica passar-se-á à descrição mais detalhada dos mecanismos de polimerização.

Define-se como radical livre um átomo ou grupo de átomos, bem balanceado do ponto de vista das cargas elétricas, mas instável por apresentar um elétron não pareado. Para se estabelecer uma ligação química covalente é necessário que um par de elétrons seja comum a dois átomos diferentes que compartilham as quatro posições quânticas disponíveis nos dois átomos ligados. Se um átomo tiver apenas um elétron ao invés de dois na última camada (elétron não pareado), torna-se reativo, ávido por completar a camada com um outro elétron, ou com tendência a perder este elétron para se transformar num cátion, ou ávido por ganhar um elétron excedente para se transformar num ânion. De qualquer modo, os radicais livres são geralmente muito instáveis e reagem rapidamente para formar compostos estabilizados (Nesmeyanov & Nesmeyanov, 1974a,c).

Uma reação de polimerização por adição (como é o caso da RA) apresenta quatro fases distintas: indução, propagação, terminação e transferência de cadeia (Anusavice, 1996).

Indução: para se iniciar a reação é necessária a presença de radicais livres, formados normalmente pela ativação de uma molécula específica: o iniciador (no caso das resinas acrílicas, mais usado é o PB).

Os radicais livres podem ser originados pela ativação de moléculas de monômero causada pela luz, calor ou pela energia transferida de um radical livre. O promotor da formação dos radicais livres recebe a denominação de ativador que, para uma resina acrílica, pode ser um agente físico (luz, calor,

microondas²) ou um composto químico³ (aminas terciárias, sistemas com sais quaternários de amônio e derivados do ácido barbitúrico ou ácido p-tolueno sulfínico).

De maneira simplificada, poderíamos representar ^(*) a formação de radicais livres como:

Propagação: é a fase de polimerização propriamente dita, que sucede a indução. O radical livre transfere seu estado de excitação à molécula do monômero quando se liga nele, rompendo sua dupla ligação. A reação (2a e 2b) evidencia que existe um radical livre entre os reagentes, e um novo radical livre como produto; este fato permite que a reação se auto-propague, adicionando novas moléculas de monômero aos radicais livres que, conseqüentemente, vão se tornando polímeros com peso molecular crescente.

^(*) R_{1,2} são radicais constituintes de uma ligação covalente simples, do tipo σ , presente em um iniciador. O par de elétrons compartilhados pela ligação é representado por “—”, e o símbolo “•” indica que a molécula apresenta um elétron de alta reatividade que a constitui num radical livre. As ligações duplas, tipo π , serão representadas por “=”. A barra “—” saindo de um carbono e sem letra numa de suas extremidades, representa a ligação C-H.

Terminação : uma reação em cadeia pode ser terminada de dois modos :

- a) acoplamento direto de radicais livres, sejam ambos macrorradicais (derivados dos polímeros); um polímero e um iniciador ativado; ou um contaminante (por exemplo: eugenol, hidroquinona) que inative um polímero ou um iniciador ativado (3a e 3b).
- b) Transferência de um átomo de hidrogênio de um radical livre para outro radical livre: o radical que perde o hidrogênio desativa-se ao restabelecer-se uma ligação dupla, mas fica ainda a possibilidade de uma nova reativação por ruptura desta ligação; o radical que ganha o

átomo de hidrogênio fica desativado e sem possibilidade de se reativar no futuro (4a e 4b).

Transferência de cadeia : pode ocorrer de duas maneiras:

- a) Um polímero com dupla ligação ativável pode ser reativado por um radical livre. Quando isto acontece, o mais provável é que ocorra em fases avançadas da polimerização, quando os radicais livres presentes são de cadeia grande. Neste caso, forma-se um radical livre, conjugado de duas grandes cadeias que, além do mais, pode continuar crescendo por formação do que virá a ser uma ramificação. Por estas características especiais, este mecanismo de propagação recebeu o nome próprio de “transferência de cadeia” (5a e 5b).

- b) Um radical livre formado como produto da reação anterior (5) pode interagir com um monômero e, uma vez quebrada sua dupla ligação, transferir-lhe um átomo de hidrogênio. Como no caso da terminação de cadeia restabelece-se a ligação dupla do radical livre primitivo, mas o monômero que ganhou um átomo de hidrogênio, transformou-se num radical livre (6a e 6b).

Esta fase pode ser representada como segue:

2.2.2 Modos de ativação do Peróxido de Benzoíla (PB)

O PB pertence à classe química dos peróxidos orgânicos conhecidos como acilperóxidos. É muito utilizado como iniciador de reações em cadeia. A ativação térmica (entre 50 e 100°C) do material puro (Anusavice, 1996), bem como sua ativação química, são extremamente rápidas e violentas, originando radicais livres muito instáveis. A ativação do PB se enquadra num tipo de reação de formação de radical livre conhecido como homólise ou clivagem homolítica, ou seja, quando a molécula se quebra de maneira simétrica. A clivagem homolítica ocorre predominantemente em fase gasosa ou em meios com constantes dielétricas baixas. Na homólise, os dois elétrons constituintes da ligação são separados e formam-se dois radicais livres, ficando cada um com um elétron não pareado (Nesmeyanov & Nesmeyanov, 1974a). No caso específico do PB, a separação ocorre entre os átomos de oxigênio da função peroxila.

De maneira geral, a ativação química do PB pode ser representada pela equação a seguir (Anusavice, 1996).

Como anteriormente visto, as resinas acrílicas podem ser ativadas por meios físicos ou químicos. Como exemplo de ativação física, temos o calor,

que gera instabilidade a partir de 50°C no PB promovendo sua quebra, de tal maneira que se formam radicais livres.

Um outro mecanismo de ativação física da resina acrílica foi desenvolvido com o advento do microondas. A característica isolante de determinados materiais foi usada no aquecimento através das microondas. Neste processo, a energia eletromagnética da onda é convertida em energia térmica por moléculas que são capazes de absorver a onda e vibrar em ressonância com sua frequência. A frequência específica das microondas geradas em fornos comuns causa a vibração (e conseqüentemente aumento da temperatura) das moléculas de água presente nos diversos materiais (Ilbay *et. al.*, 1984).

A formação dos radicais pode ainda ser obtida, indireta ou diretamente, através de uma fonte luminosa com comprimento de onda específico (luz ultravioleta ou luz visível de 480nm). O fóton pode ativar o fotoiniciador (neste caso, a cânforoquinona, que reage com o dimetilamino-etilmetacrilato), gerando radicais livres que por sua vez, iniciam a polimerização das resinas fotoativadas (Anusavice, 1996); mas apenas as resinas compostas à base de Bis-GMA e não as RA são fotoativadas. Porém, o monômero acrílico pode ser diretamente ativado por raios luminosos, e daí a necessidade de ser armazenado em vidro escuro e com uma porcentagem de hidroquinona que iniba este tipo de polimerização “espontânea”.

O PB pode também reagir à temperatura ambiente com uma amina terciária, a dimetil p-toluidina (DMT), formando radicais livres que polimerizam as resinas acrílicas à temperatura bucal. É o fenômeno de

ativação química. A obtenção de radicais livres por meios químicos é possível através de outros sistemas que não somente o PB/DMT (confrontar nota nº 3 deste capítulo).

A ativação química de uma resina acrílica pelo sistema peróxido/amina⁴ está descrita detalhadamente como segue (confrontar a reação 7): o átomo de nitrogênio presente no grupamento amina da DMT promove um desequilíbrio na ligação entre os átomos de oxigênio presentes na molécula de peróxido. Isto ocorre porque o nitrogênio, sendo menos eletronegativo que o oxigênio, e possuindo um par eletrônico disponível para uma ligação (representado por dois “oo” na reação 8), tende a doar um elétron seu para um dos átomos de oxigênio presentes no PB. Ocorre então a clivagem da molécula de PB. Estabelece-se a seguir uma ligação iônica entre a DMT, [que agora atua como um cátion relativamente grande e estável, denominado *radical elétron-doador* (pois o nitrogênio perdeu um elétron, e deixou a DMT carregada positivamente)] e uma metade da cadeia do PB que atua como um ânion relativamente estável por ter recebido um elétron do nitrogênio da DMT, denominando-se por isso, *radical elétron-acceptor* (Nesmeyanov & Nesmeyanov, 1974a). A outra metade da molécula

de PB resultante da clivagem, é um verdadeiro radical livre. Estas etapas estão representadas na seguinte equação⁺:

O complexo PB/DMT sofre nova alteração, uma vez que o ânion promove uma heterólise em um átomo de hidrogênio do anel benzênico na posição orto do cátion. Isto é explicado pela disponibilidade do par eletrônico presente no átomo de oxigênio do ânion. Como resultado, o hidrogênio liberado como próton se liga ao ânion derivado do PB, deixando um par de elétrons livres no anel benzênico do cátion:

-
- ⁺ O símbolo “**” representa um par de **elétrons livres**. Quando ocorre uma heterólise em uma ligação química entre dois átomos, um destes átomos pode perder o seu elétron para o outro tornando-se um cátion. O átomo que permanece com o par eletrônico anteriormente compartilhado, torna-se um ânion. Este par eletrônico está portanto livre para efetuar uma nova ligação química com um novo cátion.
 - símbolo “oo” representa um par de **elétrons disponíveis**. Uma ligação química pode ser formada pelo compartilhamento de elétrons diferentes entre dois átomos diferentes, cada um contribuindo com um elétron seu para formar a ligação. No entanto, uma ligação química pode ser também formada quando um átomo possui um ou mais pares de elétrons próprios na configuração eletrônica normal de sua última camada que podem ser “emprestados” a um cátion, estando portanto, disponíveis para uma possível ligação, denominada **dativa**.
 - símbolo “●” representa um elétron não pareado em um radical livre.
 - símbolo “⊕” representa a carga eletrônica do próton não balanceado presente em um cátion.
 - símbolo “⊖” representa a carga eletrônica do par de elétrons livres de um ânion.

Um dos elétrons deste par (por efeito de ressonância⁵ do anel benzênico e pela própria presença de um elétron não pareado no átomo de nitrogênio), desloca-se para restabelecer o par do nitrogênio e deixa um elétron não pareado localizado no anel benzênico, fazendo com que a molécula derivada da DMT passe a atuar como um novo radical livre :

Este radical livre pode atuar sobre uma nova molécula de PB (ou monômero, causando a polimerização); se atuar sobre o PB promoverá uma homólise, transferindo o elétron não pareado para uma porção da molécula de PB, que atuará agora como um novo radical livre; a outra porção da molécula de PB liga-se ao anel benzênico produzindo um sub-produto:

Assim, a reação global da ativação química da resina acrílica pelo sistema PB/DMT pode ser escrita[§] como segue:

Esta equação poderia ajudar a explicar por que as RAAT possuem melhores propriedades mecânicas em relação às RAAQ: a ativação térmica

[§] Os subprodutos não contribuem com a resistência do polímero formado, e tampouco para aumentar o grau de polimerização do material. O subproduto 1 (ácido benzóico), foi detectado por Parker *et al.* (1998). Por hipótese pode ser perdido da massa de resina, como também o subproduto 2, deixando-a “porosa” e suscetível à sorção de água.

pode proporcionar 2 radicais livres a partir de uma molécula de PB (confrontar a equação 7). Na ativação química tal relação é de 1:1. Por outro lado, na ativação térmica não se formam subprodutos.

2.2.3 A polimerização da resina na prática

A obtenção industrial das pérolas de polímero de resina acrílica é feita a partir do monômero de metilmetacrilato de metila com excesso de PB. Nestas condições, uma determinada quantidade de PB residual fica incluída nas partículas de material polimerizado (ao redor de 0,6%).

Ao líquido (ou monômero de metacrilato de metila), o fabricante pode ou não adicionar uma pequena quantidade de DMT (entre 0,5% a 0,75%). Dentre os vários ativadores possíveis, este é o que apresenta maior eficiência em baixas concentrações (Rose *et al.*, 1958). Uma pequena quantidade de hidroquinona (0,006%) é adicionada ao líquido para inibir a polimerização espontânea do líquido por efeito de fatores que atuam durante a armazenagem (Rose *et al.*, 1958; Phillips, 1982). Outros componentes podem ser adicionados ao líquido, como agentes de ligação cruzada e plastificantes, cujo funcionamento será discutido adiante.

Quando se misturam as partículas pré-polimerizadas ao líquido, ocorre a dissolução parcial do polímero no monômero; neste momento libera-se o PB da fase pré-polimerizada, que entra em contato com a DMT se estiver presente no líquido, iniciando a ativação química da resina acrílica.

2.2.3.1 Estágios físicos da mistura ou de dissolução do polímero no monômero

Independentemente do modo de ativação da polimerização de um acrílico de uso odontológico, o processamento é iniciado pela mistura de um pó, constituído por pérolas de polímero, com um líquido composto principalmente por monômero de metilmetacrilato. A proporção volumétrica normalmente utilizada gira em torno de três partes de pó para uma de líquido, mas pode variar conforme as características de granulometria do pó utilizado.

A mistura do pó e líquido é muito conveniente por dois motivos: diminui a contração de polimerização (já que apenas um terço do volume irá polimerizar) e fornece uma massa de fácil manipulação e conformação do que o líquido do monômero.

Quando o pó entra em contato com o líquido, dissolve-se nele lentamente. Durante o período de dissolução a massa vai adquirindo características específicas que permitem diferenciar quatro estágios conhecidos como “fases da mistura”. Estas fases são comuns ao material termoativado e ao quimicamente ativado, com a única diferença de que, neste último, a polimerização ocorre concomitantemente com a dissolução do polímero, já que o iniciador (PB) está presente como uma inclusão que vai sendo liberada de dentro do polímero que está se dissolvendo. A polimerização tende a encurtar a duração de cada uma das fases. De modo semelhante, quanto menor a granulometria do pó, mais facilmente se dissolve no líquido e mais curtas serão as fases.

As fases da mistura são as seguintes (Anusavice, 1996):

- 1) Fase arenosa: o monômero envolve completamente as pérolas de polímero, que começa a se dissolver. Os espaços vazios entre as partículas de pó ficam preenchidos pelo líquido e o conjunto adquire uma cor mais translúcida. O nome atribuído a esta fase é consequência do aspecto semelhante a uma massa de areia molhada: apresenta baixo escoamento e ganha brilho superficial por afloramento do excesso de líquido quando pressionada.
- 2) Fase pegajosa: à medida que o líquido vai dissolvendo as longas cadeias do polímero, vai se tornando viscoso e aderente; quando se tenta dividir a massa, aparecem inúmeros fios finos e pegajosos entre as porções resultantes.
- 3) Fase plástica: a partir de um certo ponto de saturação da solução de polímero no monômero, o líquido resultante perde pegajosidade. A massa começa a escoar homogeneamente, torna-se manipulável, sem aderir nas mãos e transmite as pressões exercidas sobre ela como se fora de um fluido newtoniano e não como uma areia molhada. Por este motivo, a fase plástica é normalmente escolhida para conformar a resina no interior dos moldes.
- 4) Fase borrachóide: o aumento da concentração de cadeias de polímero no monômero e a penetração do monômero no excesso de polímero torna o líquido escasso. Neste estágio, o escoamento da massa torna-se precário e aparecem já algumas características de recuperação elástica quando deformada; daí o nome borrachóide atribuído à fase.

Em se tratando de um material ativado quimicamente o final da fase borrachóide é caracterizado por um aumento espontâneo da temperatura,

decorrente da exotermia da reação. Esta elevação de temperatura acelera ainda mais a reação de polimerização, que produz o rápido enrijecimento da massa. Se o material não contiver o ativador químico, poderá ser ativado pela aplicação de calor: ocorrerá então a exotermia da reação de polimerização que tende a aumentar ainda mais a temperatura. Se o material foi formulado para ativação térmica, mas não recebeu calor, nem ficou protegido contra a evaporação do monômero, também adquirirá rigidez, embora muito menor. O motivo seria a saída do monômero, que permite um certo escorregamento entre as cadeias de polímero, e a conseqüente formação de poros em seu lugar.

2.2.3.2 Copolímeros e suas funções

O monômero de metilmetacrilato é o constituinte principal do líquido. Pode estar associado à DMT (ativador químico) e a outros componentes. Os mais importantes são os agentes de ligação cruzada e os plastificantes.

Os plastificantes são moléculas introduzidas ou para facilitar a dissolução do polímero no monômero (ação de solvente) ou para que o polímero resultante perca rigidez e friabilidade, adquirindo maior resiliência. Os mais usados são os ésteres do ácido ftálico (ftalato dibutílico até 10% em peso) sebácico ou fosfórico (Tager, 1978), ou monômeros metacrílicos de cadeia longa como, por exemplo: etil metacrilato, n-butil metacrilato, tridecilmecrilato em concentrações de até 80% (Parker *et al.*, 1998).

O aumento da concentração de plastificante num polímero diminui sua temperatura de transição vítrea⁶ (T_g). Isto significa que sua presença no polímero, tende a manter as propriedades elásticas apenas a temperaturas

mais baixas do que se não estivesse presente. A capacidade de um plastificante em reduzir a temperatura de transição vítrea é denominada de eficiência do plastificante. A eficiência do plastificante é mais evidente em polímeros com cadeias rígidas.

No caso do polimetil metacrilato (PMMA), o plastificante mais utilizado é o dibutil ftalato. A T_g do PMMA sem plastificante é 110°C. A adição de 10% do componente reduz sua T_g para 82°C e para 51°C quando se adiciona 30% em peso de plastificante (Tager, 1978). Porém, para se evitar a posterior desintegração da resina na boca, a concentração de plastificante fica limitada em torno de 8 a 10% em peso (Phillips, 1982).

O modo de atuação dos plastificantes para diminuir a rigidez pode estar relacionado com o distanciamento que provocam entre as moléculas de polímero, interferindo na quantidade de ligações intermoleculares estabelecidas (Tager 1978; Phillips, 1982). Nesse caso, suas moléculas ficam dispostas entre as cadeias poliméricas, sem estarem ligadas quimicamente a elas por ligações primárias, mas apenas por interações eletrostáticas do tipo Van der Waals. Assim, existe a possibilidade de perda de plastificantes por “lavagem”, com a conseqüente modificação das propriedades que conferiam ao produto. Tais substâncias são denominadas plastificantes externos, sendo que seu efeito é conhecido como plastificação intra-estrutural, e se caracteriza por uma contínua queda da T_g à medida que aumenta a concentração de plastificante. Um plastificante nestas condições deve ser uma substância de alto ponto de ebulição, possuir uma miscibilidade ilimitada com o polímero e grande afinidade por ele, de tal maneira que ele não volatilize, ou seja, liberado durante ou depois do

processamento da resina (Tager, 1978; Anusavice 1996). No entanto, este conjunto de condições raramente é alcançado no uso rotineiro das resinas dentárias (Anusavice, 1996).

O agente plastificante pode ainda, ser adicionado sob forma de comonômero, interagindo na cadeia do monômero específico da resina e diminuindo a “rigidez” da cadeia resultante. Desta maneira, passa a ser denominado plastificante interno (Anusavice, 1996; Tager, 1978). É o caso da copolimerização do MMA com o butilmetacrilato que proporciona um polímero de cadeia mais longa e flexível (Parker *et al.*, 1998).

Outro componente importante que pode estar presente em grandes concentrações no monômero acrílico, e que possui uma ação antagônica ao plastificante, é o agente de ligação cruzada. Para que uma ligação cruzada por adição possa ocorrer, é necessária a presença de, pelo menos, dois grupos funcionais vinílicos em, pelo menos, um dos monômeros. Este tipo de monômero recebe o nome particular de “agente de ligação cruzada” (Tager, 1978).

As ligações cruzadas podem se formar durante a fabricação das pérolas ou posteriormente. As desvantagens do primeiro método estão relacionadas às dificuldades técnicas posteriores, pois as pérolas com ligações cruzadas dificilmente se dissolvem no monômero (Tager, 1978).

A reação de ligação cruzada ou *crosslinking* resulta num polímero de estrutura em rede. Se as ligações cruzadas ocorrerem em número suficientemente alto, a rede tridimensional formada poderá ganhar em resistência mecânica e diminuir a solubilidade e sorção de água da resina. O efeito das ligações cruzadas sobre propriedades físicas varia com a

composição e concentração do agente no sistema polimérico (Anusavice, 1996). A presença de ligações cruzadas num polímero aumenta automaticamente o seu peso molecular e pode causar um aumento na T_g (Tager, 1978; Anusavice, 1996). Os estudos com as resinas acrílicas dentais revelam que, nas concentrações utilizadas e nas temperaturas de polimerização normalmente utilizadas, a ação destes agentes é muito limitada, não alterando de maneira drástica propriedades físicas ou mecânicas do material, tais como resistência à flexão e à tração, dureza e sorção de água. (confrontar nota nº 1 do final do capítulo Discussão). Alguns estudos mostram, no entanto, que o aspecto mais notável da adição do agente de ligação cruzada, é o aumento da resistência ao aparecimento de trincas (Bevan & Earnshaw, 1968; Bevan & Earnshaw, 1969; Bates *et al.*, 1977; Stafford *et al.*, 1980).

No caso das resinas acrílicas de aplicação dental, o agente de ligação cruzada mais comumente usado, é o etilenoglicol dimetacrilato ou EGDMA. Além deste material, outros metacrilatos polifuncionais também podem ser utilizados em seu lugar (Arima *et al.*, 1996): dietilenoglicol dimetacrilato DEGDMA, trietilenoglicol dimetacrilato (TriEGDMA), 1,4-butanodiol dimetacrilato (1,4-BDMA), 1,6-hexanodiol dimetacrilato (1,6-HDMA) e trimetilol propano trimetacrilato (TMPT).

A reação de copolimerização entre o MMA e o EGDMA, com a conseqüente formação de ligações cruzadas, pode ser representada como segue (Anusavice, 1996):

2.3 Interferências na polimerização da resina acrílica

Vários fatores podem interferir na polimerização da resina acrílica nas condições de aplicação odontológica: fatores físicos, tais como temperatura, tamanho de partícula do pó, relação pó/líquido (Bates *et al.*, 1977; Stafford *et al.*, 1980); e fatores de natureza química, entre os quais a presença de contaminantes inibidores de polimerização. A presença de inibidor de polimerização no monômero é necessária, e providenciada pelo fabricante a fim de aumentar o tempo de vida útil do monômero na prateleira, evitando sua polimerização espontânea durante o armazenamento. Os radicais livres apresentam elevada reatividade, mas não é uma reatividade específica: podem se combinar também, até com maior afinidade, com eventuais contaminantes que estiverem presentes. Assim, certos contaminantes podem atuar como inibidores da ação do iniciador. A presença de tais

inibidores influencia notavelmente a duração do período de iniciação, tanto quanto o grau de polimerização (Tager, 1978; Anusavice, 1996).

O oxigênio pode promover um retardamento na reação de polimerização⁷, pois este elemento reage prontamente com os radicais livres formados. A influência do oxigênio na polimerização é governada por vários fatores entre os quais concentração, temperatura e pressão. A polimerização da resina acrílica na atmosfera sob pressão pode gerar, por difusão gasosa do oxigênio na massa, uma camada inibida e quanto maior a pressão, maior esta camada.

Outros contaminantes presentes na superfície sobre a qual irá polimerizar a resina, também poderiam se difundir para dentro dela e causar a inibição da polimerização do material. O grupo dos fenóis é muito eficaz neste processo⁸. Dois exemplos bastante comuns na odontologia são os salicilatos presentes nos cimentos à base de hidróxido de cálcio apresentados no sistema pasta-pasta (Lingard *et al.*, 1981), e o eugenol, presente em inúmeras formulações de uso rotineiro, principalmente em restaurações e cimentações provisórias que podem atuar eventualmente, como contaminante do substrato.⁹

2.3.1 Eugenol: ações medicamentosas e sobre sistemas poliméricos

Segundo Thorpe & Whiteley (1944), o eugenol é o 4-alil-2-metóxfenol, um fenol substituído encontrado na Natureza e extraído de algumas plantas cuja fórmula estrutural está representada a seguir:

Fig. 2.1

A mais conhecida e utilizada é a *Eugenia caryophyllata*: o seu óleo é retirado dos brotos secos das folhas, normalmente conhecidos como “cravos”. Muitas outras plantas contêm também esta substância que, uma vez extraída, não se mistura com água (daí o nome de “óleo”). Entre outras espécies, pode ser encontrada nos cinamomos *C. cassia*, *C. canphora*, *C. zeylanicum*, etc; nas folhas e frutos da *Pimenta officinallis*; nos óleos extraídos de *O. gratissunum*, *O. sanctum*, *O. basilicum* e *Thea sasanqua*; na seiva de *Acacia farnesiana*; etc.

O óleo de cravo, o qual contém eugenol e terpeno como principais constituintes, pode ser purificado de diversas maneiras. Numa delas, o óleo de cravo é tratado com potassa; o sal resultante de potássio de eugenol é separado, lavado com álcool e então o eugenol é liberado pela adição de um ácido mineral.

O eugenol puro é um líquido incolor, com ponto de ebulição entre 244°C e 253°C, densidade relativa de 1,066 a 20°C. Por conter um grupo hidroxila fenólico, apresenta caráter discretamente ácido e sua constante de dissociação a 25°C é da ordem de 1×10^{-10} . O eugenol é pouco solúvel em água e bastante solúvel em álcool, éter e a maioria dos solventes orgânicos. É utilizado como agente redutor em várias reações químicas, sendo esta

característica usada para suas determinações qualitativa e quantitativa. Há evidências que a ação quelante do eugenol sobre o hidróxido de zinco (proveniente da reação de óxido de zinco com água), observada durante a presa dos cimentos à base de OZE, aparece também perante o cálcio¹⁰, podendo ocorrer o seqüestro destes íons quando o eugenol fica em contato com a dentina. O eugenol livre nos cimentos à base de OZE pode interferir no mecanismo de polimerização de diversos materiais, inclusive as resinas acrílicas (confrontar nota nº 8 no final deste capítulo).

O eugenol em conjunto com o óxido de zinco tem grande aplicação dentro da Odontologia, estando presente em diversas formulações, entre as quais, cimentos e agentes restauradores intermediários e para forramento cavitário. Os cimentos de OZE são os que apresentam pH mais compatível biologicamente (em torno de 7), além de apresentar ação sedativa da polpa ou anódina (Phillips, 1982; Becker *et al.* 1983; Anusavice, 1996). As demais ações biológicas deste material incluem a capacidade de inibir a degradação de enzimas por ação de radicais livres (ação antioxidante) e ação antibacteriana (Becker *et al.* 1983; Taira *et al.*, 1992). Quando em excesso pode ser citotóxico, e em contato prolongado com a pele, pode causar queimadura química (Thorpe & Whiteley, 1944; Molnar, 1967; Becker *et al.* 1983; Meryon *et al.*, 1988).

2.3.2 Eugenol e resinas compostas/sistemas adesivos

Buscou-se nesta epígrafe uma idéia do que poderia ocorrer às resinas acrílicas a partir dos aspectos observados da interação entre resinas compostas, sistemas adesivos e cimentos resinosos com agentes de

forramento, uma vez que houve uma maior atenção por parte dos pesquisadores em avaliar tal efeito nestes materiais. Esta correlação é interessante se for considerado que estes materiais são baseados em sua grande maioria, em polímeros metacrílicos com mecanismo de polimerização dependente da formação de radicais livres, e podendo portanto, serem potencialmente afetados pela ação de contaminantes fenólicos muitas vezes presentes nos cimentos temporários, como no caso dos cimentos à base de OZE e hidróxido de cálcio .

As resinas compostas apresentam falhas de polimerização quando em contato com materiais de forramento, seja por inibição da polimerização de novas camadas adicionadas ou pela ação plastificante do contaminante amolecendo o material já polimerizado. Uma idéia do grau de polimerização das resinas compostas é dada freqüentemente através da dureza superficial, já que formulações contendo eugenol são capazes de reduzir a dureza de resinas compostas. Este aspecto está presente em diversos trabalhos¹¹.

Aos cimentos à base de OZE ainda têm sido atribuídos os fenômenos de interferência na capacidade de união de cimentos resinosos e sistemas adesivos, que poderiam se apresentar nos testes laboratoriais como diminuição das resistências ao cisalhamento e à tração, bem como ao aumento na microinfiltração.

Em virtude da complexa química da união do adesivo e da extrema variabilidade estrutural da dentina, a resistência à união pode ser afetada por diversos fatores, entre os quais a presença de contaminantes superficiais que podem ser sangue, saliva, lubrificantes das peças de mão e de maneira especial os materiais de forramento e materiais temporários¹².

2.3.3 Eugenol e resinas acrílicas

O efeito do eugenol sobre a resina acrílica tem sido muito pouco estudada. O efeito existe certamente: uma prova dele é que os fabricantes tenham se preocupado em produzir cimentos temporários sem eugenol, o que não faria sentido se não estivesse sendo atribuído ao eugenol algum efeito adverso. Apenas Gegauff & Rosenstiel publicaram em 1987 os resultados de uma pesquisa motivada pela preferência de alguns clínicos usarem agentes de cimentação livres de eugenol, acreditando que as formulações com eugenol amoleceriam os provisórios. Eles mediram a dureza Barcol (20 minutos e 7 dias) de acréscimos de resina acrílica de 0,5mm de espessura adicionados sobre resina acrílica que tinha polimerizado uma semana antes, e havia ficado durante esse período em contato com um dos cimentos testados. Avaliaram dois cimentos contendo eugenol, dois sem eugenol e o controle (sem contato com o cimento) interagindo com duas marcas de resina acrílica (testaram também quatro outras marcas de resinas modificadas). Como pode ser notado, o modelo experimental testado simula o que ocorreria com uma resina acrescida a um provisório que esteve em contato com o cimento, mas não imita completamente o que ocorre na realidade clínica: o acréscimo de resina polimeriza normalmente entre duas superfícies contaminadas — a do provisório e a da dentina. Cada uma destas superfícies poderá apresentar tendências específicas de acúmulo do eugenol residual dos cimentos. Encontraram uma drástica diminuição da dureza inicial (20 minutos) quando foi utilizado o cimento mais rico em eugenol, sendo que, com este cimento, a dureza também foi significativamente afetada após uma semana. Uma das

formulações contendo eugenol não produziu diminuição significativa da dureza em nenhum dos períodos. Um dos cimentos livres de eugenol, mas à base de hidróxido de cálcio, produziu diminuição significativa da dureza apenas no período inicial de 20 minutos; os autores não informam se a marca de cimento apresenta ou não salicilato em sua composição, o que poderia explicar seu efeito inibidor da polimerização.

Como decorre da epígrafe 2.3 a inibição da polimerização de uma resina acrílica auto-polimerizada, pelo eugenol pode ocorrer em tese, pela ação dele impedindo a formação dos radicais livres ou ainda ao consumir tais radicais, gerando outros mais estáveis que poderiam possuir menor atividade ou atividade nula.

O eugenol é essencialmente, um fenol, exibindo propriedades ácidas¹³ do grupo hidroxila (confrontar figura 2.1), em decorrência da interação mesomérica deste grupo com o núcleo aromático. Isto resulta na liberação de um átomo de hidrogênio que pode ser removido sob forma de próton (daí o caráter ácido da substância quando em meio aquoso); o restante da molécula de eugenol, irá apresentar um par eletrônico deslocado sobre o núcleo aromático. Este par eletrônico deixa o anel aromático suscetível a um ataque eletrofílico (em posições específicas do núcleo) que pode ser efetuado por um cátion, como representado na equação 14 (Nesmeyanov & Nesmeyanov, 1974b).

Este cátion pode ser um elemento transiente (seja radical livre ou não) presente no mecanismo de ativação de uma resina acrílica inibindo a polimerização ao consumir elementos importantes para a formação de radicais livres (confrontar Denisov & Drosdova, 1997, na nota nº8 de final de capítulo).

Em resumo, o eugenol tem um efeito semelhante à hidroquinona¹⁴ que, captando os radicais livres propagadores de reações em cadeia, inativa-os formando um radical mais estável que não teria a mesma habilidade de propagar uma reação de polimerização.

1

Behrend (1967) descreveu uma técnica direta para confecção de uma prótese fixa provisória em RAAQ, que se inicia com a correção dos defeitos dos dentes com cera mole. Molda-se então, a região com alginato e depois, efetua-se o preparo dos elementos. A RAAQ fluida é vertida no molde, aguardando a fase plástica para a recolocação na boca após a lubrificação dos dentes preparados. Após a polimerização da resina, remove-se o conjunto, processando a etapa final de acabamento da peça. No caso da necessidade da confecção de pônticos e peças provisórias mais extensas, bem como quando da perda de dimensão vertical, recomenda-se um modelo de estudo prévio com ceroplastia em articulador, moldagem deste com alginato e reposicionamento do molde na boca com RAAQ na fase plástica sobre os preparos vaselinados.

Fisher *et al.* (1971) descreveram uma técnica indireta de obtenção de PPF e coroas unitárias provisórias. Esta técnica apresenta segundo os autores, a vantagem de evitar a exposição da polpa à presença do monômero e ao aquecimento decorrente da exotermia da reação de presa da resina; uma outra vantagem seria uma melhor adaptação, muitas vezes não alcançada pela técnica direta. A técnica se inicia com a moldagem da região a receber a PPF com alginato, a fim de se obter um modelo de estudo. Faz-se a ceroplastia do pôntico seguida de nova moldagem com alginato, efetuando-se o alívio das margens gengivais. Realiza-se o preparo dos retentores no modelo de estudo e verifica-se o perfeito assentamento no modelo. Deposita-se RAAQ fluida sobre o molde aguardando a fase plástica e reposiciona-se o conjunto sobre o modelo de estudo previamente isolado.

Fritts & Thayer (1973) descreveram um método de confecção de PPF e coroas

unitárias utilizando como material de moldagem uma cera especial. Após o preparo dos retentores (e esvaziamento do molde na região do pântico) o molde contendo RAAQ, é reposicionado na boca e polimerizará ocupando os espaços vazios. Os autores recomendam isolar com vaselina as partes duras para evitar a adesão da resina.

Knight (1968) descreveu uma técnica de obtenção de próteses provisórias onde moldagem é feita na boca, antes do preparo dos retentores, ou num modelo de estudo corrigido pela ceroplastia dos pânticos ou eventuais falhas. A resina acrílica é colocada no molde, aguardando a perda de brilho superficial, quando o conjunto é colocado na boca sobre os dentes preparados, previamente vaselinados.

Mumford & Ferguson (1958) descreveram uma técnica semelhante para confecção de próteses provisórias que segue os mesmos passos: obtenção de um molde com elastômero previamente ao preparo; a resina fluida é vertida no molde e o conjunto reposicionado na boca, sobre os retentores já preparados e vaselinados, aguardando-se a polimerização da resina para posterior acabamento.

- 2 Smith *et al.* (1992) avaliaram vários tipos de resina acrílica ativadas por diversos sistemas. A polimerização ativada por microondas melhorou o módulo de elasticidade mas diminuiu a resistência ao impacto de uma marca. A polimerização por microondas leva a um peso molecular médio menor devido as menores cadeias poliméricas decorrentes do rápido ciclo de polimerização. Isto levaria a uma menor energia absorvida antes da fratura.

Yunus *et al.* (1994) avaliaram o grau de polimerização através da análise cromatográfica de monômero residual, resistência transversa e deflexão dos espécimes de uma marca de RAAQ (Meliodent ®) especialmente concebida para reparos de RAAQ. Os reparos foram realizados à temperatura e pressão ambientes (20°C), sob pressão hidráulica à 35° C e 2,2 bar e polimerização em microondas. No aquecimento por microondas, a energia obtida é considerada ideal para o aquecimento de materiais não condutores de calor, tais como, as resinas acrílicas, pois o aquecimento por microondas independe da condutividade térmica; este método de aquecimento dielétrico, leva a que as partes internas e externas sejam aquecidas igualmente. Os autores concluíram que o uso do microondas reduzia à metade a quantidade de monômero residual em relação aos métodos de polimerização convencionais das RAAQ, significando uma redução substancial na quantidade de monômero residual, que se refletiu num aumento no módulo flexural do material em relação aos demais métodos. O método que resultou nas amostras mais fracas foi a autopolimerização ao ambiente. A maior resistência à flexão do material polimerizado por microondas se deve à quantidade de monômero residual, pela maior conversão deste em polímero como resultado de um maior grau de polimerização.

- 3 Vários podem ser os sistemas de ativação química de uma resina acrílica. A ativação química pelo uso de uma amina aromática foi extensivamente estudada por Horner & Schwenk (1950) e Lal & Green (1955a). Lal & Green (1955b) propuseram um sistema binário alternativo para polimerização de metacrilatos baseado no uso de N, N dimetil anilina (DMA) e sulfimida o-benzoato (sacarina). Skinner & Phillips (1962) descreveram um mecanismo de ativação química através do ácido p-tolueno sulfínico dissolvido no monômero. Este método produzia uma formação de radicais livres mais rápida do que o sistema PB/DMT, sendo abandonado no entanto, por apresentar dificuldades técnicas no manuseio do material, além de uma rápida oxidação do ativador, o que levaria a sua inativação. Hoshiai *et al.* (1998) ao avaliarem a estabilidade de cor de várias marcas de RAAQ, estudaram um sistema de ativação química de RA constituído por ácido 1 ciclohexil 5 etil barbitúrico e dilauril dimetil cloreto de amônio. Este sistema apresentou a vantagem de não causar alteração de cor resultante da oxidação da amina, aspecto normalmente observado na ativação química convencional por PB/DMT. Vallitu (1999) citou também a utilização do ácido barbitúrico e seus derivados na obtenção de radicais livres para a ativação da RA.

- 4 Alguns aspectos pertinentes ao processo de ativação química da RA foram estudados por vários pesquisadores. Anbar *et al.* (1966) investigaram como os substituintes no anel benzênico influenciavam na afinidade da adição do radical hidroxila neste anel. Amostras eram irradiadas para estimular a formação dos radicais livres, que decompunham os substratos substituídos (benzenos ou benzoatos substituídos) e os controles não substituídos (benzeno ou benzoato). Os autores observaram que o substituinte N,N dimetil amina provocou uma maior reatividade para o benzeno monosubstituído e que para o ion benzoato para – substituído, o mesmo efeito foi obtido pelo radical amina. O estudo mostrou ainda que o ataque dos radicais $\cdot\text{OH}$ nos compostos aromáticos era de natureza eletrofílica (ou seja com afinidade por elétrons) e que envolvia uma primeira etapa de adição do radical ao núcleo aromático. Desta maneira, o ataque na posição "meta" em compostos aromáticos que possuem substituintes "orto/para" -

orientadores é desprezível. Os autores observaram ainda que, em virtude da grande afinidade do radical hidroxila por elétrons, sua reatividade é muito alta, tornando-o muito pouco seletivo. Isto ajuda a explicar como o efeito indutor do grupamento amina durante a reação entre o PB e DMT resulta num mecanismo de reação específico.

Para Jerolimov *et al.* (1989), quantidades crescentes de PB no pó e DMT no líquido, aumentaram a exotermia de reação, devido a produção a uma taxa elevada de radicais livres, que aumenta muito a taxa de polimerização. Isto se deve provavelmente à complexidade da reação entre PB e aminas terciárias que resulta numa variedade de subprodutos que podem consumir o PB, diminuir sua disponibilidade de tal maneira que a polimerização dos traços finais de monômero seja menos eficiente.

Lal & Green (1955a) relataram que a reação entre PB e amina pode ser extremamente rápida; uma decomposição do peróxido induzida por aminas, ocorre através de uma reação em cadeia. Verificaram ainda, que o mecanismo de reação entre tais componentes envolve a transferência de um elétron da amina para o peróxido, sendo que a polimerização de radicais vinílicos pelo PB, foi muito acelerada pela dimetilanilina (DMA). Isto sugere uma reação bimolecular entre a DMA e o PB, onde radicais livres seriam formados a uma taxa elevada. Os autores relataram ainda, que uma das aplicações mais importantes do PMMA, eram os plásticos dentais no sistema de presa rápida, onde as aminas terciárias parecem ser bastante efetivas na ativação do catalisador.

Na parte experimental, os autores determinaram o peso molecular médio do polímero de PMMA, o tempo e o valor do pico de temperatura usando como iniciador, diversas aminas aromáticas e alifáticas. Para a N,N dimetil p-toluidina (DMT), o polímero metacrílico possuía um peso molecular médio de 130000 g/Mol. Sendo uma reação exotérmica, o pico de temperatura atingido foi 60°C após 7 minutos e 30 segundos. O tempo de meia vida medido foi de 5 minutos, representando o tempo requerido para que a metade do PB presente fosse consumido em condições padrão. Os isômeros da N,N dimetil toluidina, nas posições “orto” e “meta”, apresentaram reatividade muito menor. No caso do isômero “orto”, não houve polimerização da RA.

Os autores ao avaliarem a reatividade das aminas com PB e a conseqüente produção de radicais livres e calor, observaram que o rendimento da reação está relacionado à reatividade da amina em um senso estritamente qualitativo. Os resultados indicaram que a substituição da DMA na posição, “para” com grupos doadores de elétrons aumentou a reatividade da amina na decomposição do PB acelerando assim, a taxa de polimerização (notar que a DMT se enquadra numa situação semelhante). A DMA substituída com grupo metila na posição “orto” reduz notavelmente a reatividade da amina (a N,N dimetil – o – toluidina não foi capaz de promover a polimerização do metacrilato). Esta diminuição de atividade se dá mais pelo efeito ressonância e polarização molecular, do que pelo efeito estérico. Um grupo metila na posição “meta” aumenta discretamente a reatividade da amina. A utilização de grupamentos elétron receptores na posição “para”, causa uma diminuição na reatividade da amina com o PB, retardando assim, a polimerização do metacrilato. Os autores notaram ainda, que as aminas terciárias alifáticas são muito menos reativas do que as aromáticas. Aminas primárias alifáticas ou aromáticas agem como inibidoras da polimerização.

Os autores concluíram que a presença de uma amina não induz necessariamente a polimerização do metacrilato quando se utiliza o PB como iniciador. O mecanismo de ativação química depende portanto do tipo de amina e do tipo de substituição no anel, no que diz respeito ao grupo e posição desta substituição.

Para Nesmeyanov & Nesmeyanov (1974b), as propriedades básicas das aminas aromáticas eram mais discretas do que as aminas alifáticas. No caso da anilina, o enfraquecimento das propriedades básicas do nitrogênio trivalente se deve ao efeito mesomérico do grupo amina ou em outras palavras, pela conjugação do par eletrônico disponível do átomo de nitrogênio com os elétrons π do anel aromático (elétrons presentes nas duplas ligações do anel). Isto significa que o orbital onde se localizam os elétrons disponíveis é encoberto pelos orbitais π do anel benzênico. A interação do grupo amina com o anel benzênico é especialmente pronunciada no momento de um ataque eletrofílico nas posições “orto” e “para”. A habilidade do átomo de nitrogênio em se tornar carregado positivamente (pela perda de um elétron) no momento do ataque, o faz um orientador de substituição eletrofílica nas posições “orto” e “para” do anel benzênico. Assim, as fracas propriedades alcalinas dos grupos amínicos aromáticos e o forte efeito “orto para” orientador são da mesma origem.

Nesmeyanov & Nesmeyanov (1974a,c) relataram que os peróxidos de acila (como os peróxido de acetila e benzoíla), encontram grande aplicação como iniciadores de reações em

cadeia. Esta ação é baseada na decomposição homolítica de peróxidos, os quais resultam em radicais livres. A decomposição dos peróxidos com a formação de radicais livres não ocorre somente como resultado da decomposição térmica a temperaturas não muito altas (em torno de 100°C), mas também pela ação de cátions derivados dos metais de transição ou de agentes redutores. Adicionalmente, os radicais carbalcóxi (como os derivados do peróxido de benzoíla) são extremamente instáveis quando submetidos ao aquecimento, sofrendo descarboxilação ao formar radicais alquila ou arila e mais dióxido de carbono. Os autores descreveram ainda, que formação de radicais livres pode ocorrer através da participação de sistemas redox, nos quais o elétron não pareado surge como resultado da transferência de um elétron de uma molécula com elétrons disponíveis para um agente oxidante. Isto é muito comum nos sistemas peróxido-amina, muito usados nas polimerizações em emulsão. Neste caso, um elétron existente no par eletrônico disponível, no átomo de nitrogênio presente na amina aromática, é transferido à molécula de peróxido. Forma-se então, um cátion derivado da amina e um ânion oriundo do fragmento do peróxido. O outro fragmento do peróxido, permanece como radical livre (confrontar as reações 7 a 12 neste capítulo).

Lal & Green (1955b) ao estudarem a utilização de um sistema alternativo de ativação química na polimerização de metacrilatos que envolvia o uso de dimetilanilina (DMA) e sacarina, observaram que a presença de determinados grupos substituintes na posição “para” da molécula de DMA, tiveram uma influência significativa na polimerização. Grupos elétron doadores tais como grupos metila ou metóxi, aumentavam o rendimento da reação de conversão do metacrilato em polímero metacrílico. Explica-se então, a existência na molécula da amina terciária DMT, de um grupamento metila exatamente nesta posição.

Rose *et. al.* (1958) investigaram a taxa de polimerização em diversas concentrações de diferentes peróxidos orgânicos, aminas e hidroquinona em formulações dentais de resinas acrílicas autopolimerizadas. Os autores concluíram que, dos peróxidos analisados, os peróxidos aromáticos foram os mais eficientes, enquanto que os peróxidos alifáticos não apresentaram efeito catalítico significativo em concentrações normais de amina. De todas as classes de amina analisadas, as aromáticas foram as promotoras mais efetivas a baixas concentrações (confrontar Lal & Green, 1955a). Isto auxilia no entendimento que o uso do PB e DMT se deve entre outros aspectos mencionados, ao fato de pertencerem às classes químicas que apresentaram maior reatividade neste estudo.

Horner & Schwenk (1950) observaram através de vários trabalhos e pesquisas quantitativas, uma notável aceleração na decomposição do PB através do uso de uma amina terciária, dimetilanilina (DMA). O mecanismo da ativação química do PB através da amina terciária mostra que os elétrons recebidos pelo PB estão presentes no íon benzoato (durante a etapa de doação de energia na reação) e como radical livre benzoxil. Estes elétrons são oriundos de uma amina neutra que é capaz de se transformar em cátion ao perder estes elétrons. Assim sendo, a amina passa a existir como dois compostos transitórios. Há então, o deslocamento destes elétrons do núcleo para o nitrogênio eletrôn-afim presente no radical amínico, resultando em radicais livres derivados da DMA. Estes radicais junto com o radical benzoxil são responsáveis pela iniciação da polimerização, sendo aqueles derivados da DMA, responsáveis pela auto-oxidação dos radicais carbônicos.

A ocorrência de dimerização dos radicais livres derivados da DMA é uma possibilidade que necessitaria de comprovação, pois acredita-se que esta reação não ocorra em meio líquido.

- 5 O efeito de ressonância (termo utilizado na escola americana de química) ou efeito mesomérico (escola inglesa e alemã), é a equalização de ligações e deslocamento de elétrons dentro de uma molécula, acompanhado por uma queda de energia. Esta variação de energia decorrente do deslocamento eletrônico, é a energia de ressonância, e que serve de força motriz a vários processos que levam à formação de moléculas mesoméricas e por diversas características de alguns compostos orgânicos, tais como a acidez dos ácidos carboxílicos e pela alcalinidade dos derivados orgânicos da amônia (Nesmeyanov & Nesmeyanov, 1974).
- 6 Tager (1978) fez considerações interessantes entre a T_g e alguns aspectos que envolvem tamanho e características estruturais dos polímeros. Para o autor, o aumento da massa molecular de um polímero, causa um aumento muito rápido da temperatura de transição vítrea nos estágios iniciais da polimerização para depois, a partir de um determinado valor de massa molecular, aumentar mais lentamente, até que finalmente alcance um valor constante. Neste ponto, a temperatura de transição vítrea passa a independe da massa molecular do polímero. Assim, para polímeros com cadeias muito flexíveis, a T_g pode ficar constante a partir de uma massa molecular em torno de 1000 g/Mol. Para polímeros com cadeias menos flexíveis, a

T_g passa a ser constante a partir de uma massa molecular muito mais alta, em torno de 12000 g/Mol a 40000 g/Mol. Especificamente para o PMMA, isto acontece a partir de uma massa molecular em torno de 60000 g/Mol e uma T_g em torno de 110°C. A T_g pode ainda ser afetada pela presença de substituintes de grande tamanho na cadeia. A presença de um grupamento fenila ou metila em um mesmo átomo de carbono, causa um grande impedimento estérico que pode inibir a rotação da cadeia, transformando-a numa estrutura menos flexível. Desta maneira a T_g de um poli(metil acrilato) é muito menor do que a do poli(metilmetacrilato), respectivamente 7°C e 110°C.

7

Para Vallittu (1999), a reação de polimerização da RA pode ser inibida pelo oxigênio, uma vez que os radicais livres formados durante a polimerização são mais reativos com este elemento do que com o monômero, levando à formação de uma camada não polimerizada, denominada camada inibida. A espessura desta camada é chamada profundidade de inibição, sendo função da viscosidade da massa de polímero e esta, da relação P/L. Ao se alterar a quantidade de pó, pode-se assim, afetar a difusão do oxigênio. Assim, a inibição da polimerização do PMMA deverá ser maior com uma mistura P/L mais baixa (ou com baixa viscosidade). O objetivo do estudo foi determinar a espessura da camada inibida de uma RAAQ, variando as relações P/L e a pressão do ar em 300 KPa e 600 KPa. Amostras também foram polimerizadas sob imersão em água. A medida da espessura da camada inibida foi feita com microscópio de luz polarizada. A profundidade de inibição para o ar a 100 KPa variou de 39 a 174 μ m; as amostras polimerizadas a 300 KPa apresentaram uma profundidade de inibição que variou de 91 a 391 μ m. Não foi verificada camada inibida quando a RAAQ foi polimerizada em água. A relação P/L teve um profundo efeito na profundidade de inibição: as amostras com menor P/L apresentaram maior camada inibida.

8

Para Denisov & Drosdova (1997), os radicais fenóxi são formados como produtos intermediários dos fenóis. Tais reações são de importância considerável na estabilização de polímeros. Os autores avaliaram a reatividade de radicais fenóxi e radicais fenóxi com impedimento estérico com diversas classes químicas entre as quais, aminas aromáticas. Observaram que a energia de ativação necessária para ocorrer a reação entre os radicais fenóxi e aminas aromáticas é baixa, sendo atribuída esta característica às diferentes eletroafinidades dos átomos de nitrogênio e oxigênio que causam um posterior decréscimo na barreira de ativação. Os radicais fenóxi com impedimento estérico são caracterizados no entanto, por requererem maior energia de ativação. A ação inibidora dos fenóis é frequentemente governada pelas proporções dos radicais fenóxi resultantes, com uma dada classe química, dependendo do equilíbrio entre fenol e o seu radical fenóxi. Este estudo mostra em tese, que o eugenol pode atuar como um elemento inativador da reação de polimerização da RAAQ, ao reagir com uma amina terciária (DMT), interferindo assim no processo de ativação química do PB.

Taira *et al.* (1992) avaliaram a habilidade dos fenil propanóides, entre eles o eugenol, como “varredores” de radicais livres. Tal atividade foi medida através do uso do radical hidroxil. Os autores verificaram uma grande capacidade destes compostos em inibir a ação dos radicais livres em ensaios de peroxidação lipídica microssomal e concluíram que esta classe química à qual pertence o eugenol, possui uma grande e efetiva ação antioxidante em sistemas biológicos, ao inibir a degradação enzimática pelos radicais livres presentes nos sistemas microssomais e no estudo em questão, inibindo a ação do radical hidroxil.

9

A presença do eugenol como contaminante pode ser decorrente de diversos processos. Um destes, é a solubilização e hidrólise da matriz do cimento de OZE (Becker *et al.*, 1983; Meryon *et al.*, 1988; Wilson & Batchelor, 1970). O eugenol remanescente da reação de presa do cimento e que permanece em sua massa é outro aspecto relatado por alguns pesquisadores. Para Molnar (1967), aproximadamente 5% da quantidade inicial de eugenol pode ser removida após 6 semanas. Rotberg & deShazer (1966) relataram ser possível extrair com o uso de clorofórmio, de 65% a 85% da quantidade de eugenol inicial do cimento, imediatamente após sua presa. O eugenol pode ainda estar ligado à própria dentina (Becker *et al.*, 1983; Hume, 1984; Meryon *et al.*, 1988) ou presente em restos de cimento de difícil remoção, que podem permanecer aderidos ao substrato dental (Mojon *et al.*, 1992). Hume (1984); Wilson & Batchelor (1970) afirmaram existir uma contínua liberação de eugenol de cimentos de OZE que podem manter uma alta concentração local de eugenol por pelo menos uma semana.

Fatores inerentes ao próprio cimento de OZE parecem influenciar na quantidade de eugenol lixiviado para o meio, tais como formulação, grau de pureza do eugenol, processo de manufatura do pó de óxido de zinco e tamanho de partícula (Meryon *et al.*, 1983; Molnar, 1967). A relação P/L é um aspecto controverso. Para Becker *et al.* (1983) a taxa de liberação de eugenol parece ser dependente desta variável, enquanto que para Hume (1984) ela parece ter

pouca influência na quantidade lixiviada.

10

Uma vez que o eugenol pode formar quelatos com o íon zinco, Rotberg & deShazer (1966) especularam a possibilidade da formação do quelato com íon cálcio. Alguns aspectos como raio iônico, deslocamento do zinco pelo cálcio nos complexos com etilenodiamina (por exemplo o EDTA), fariam ser possível a existência do eugenolato de cálcio. Os autores avaliaram a remoção de cálcio pelo eugenol usando fatias de dentina com 70µm de espessura. Estas fatias foram submetidas à imersão em eugenol e em água. Adicionalmente, foi avaliado o poder quelante do eugenol livre e em formulações de cimentos de OZE sobre outras fatias de dentina. O íon cálcio seqüestrado sob forma de eugenolato de cálcio, foi determinado quantitativamente a partir da amostragem da solução nas quais as fatias estavam imersas, e qualitativamente pela análise do bloco de cimento de OZE da superfície dentinária. Os autores classificaram então, a ação seqüestrante do eugenol frente à água e ao EDTA com o uso de um reagente específico para detectar a presença de cálcio. Os autores concluíram que as propriedades quelantes do eugenol são significativamente menores do que o EDTA. Nem todo eugenol reage para a formação do eugenolato: oitenta e cinco por cento do eugenol pode ser removido por extração com solvente após a presa do cimento. Os resultados indicaram que o eugenol que não participa da presa do cimento pode quelar íons cálcio da dentina.

11

A observação clínica da perda prematura, de coroas definitivas cimentadas a preenchimentos de resina composta que apresentaram contatos prévios com cimentos à base de OZE, levaram DeWald *et al.* (1988) a avaliarem a possibilidade dos cimentos temporários à base de OZE alterarem as propriedades superficiais da resina composta do preenchimento e assim diminuir a resistência de união do cimento permanente. Os autores relataram que superfícies de resina composta freqüentemente ficavam amolecidas e irregulares quando em contato com OZE. Corpos-de-prova polimerizados de uma marca comercial de resina composta quimicamente ativada (P10) foram colocados em contato com o cimento OZE e submetidos a ciclos térmicos e ambiente seco e úmido. A área não coberta pelo cimento, serviu de controle. Foi avaliada a dureza Knoop das amostras. Os autores ainda cimentaram peças de alumínio sobre as áreas em resina previamente condicionadas com OZE, com fosfato de zinco e policarboxilato. Observaram alteração nos valores de dureza até 2 dias após a aplicação do OZE quando efetuados testes de termociclagem em ambiente seco. O material nas mesmas condições, porém em ambiente úmido, exibiu diminuição da dureza até 14 dias após o contato com o cimento. Assim, os autores não recomendam o uso de OZE como cimento temporário em reconstruções de resina composta, em virtude da inibição de polimerização da resina pelo eugenol. Observaram ainda, uma diminuição de dureza nos corpos-de-prova submetidos ao contato com o fosfato de zinco e policarboxilato. Não houve uma conclusão definitiva que, tal redução fosse devida aos cimentos em si, a exposição à umidade, eugenol residual ou a combinação destes efeitos.

Lingard *et al.* (1981) estudaram a rugosidade superficial, dureza Vickers e cor de resinas compostas quimicamente ativadas (Adaptic e Concise) polimerizadas em contato com materiais para forramento (cimento à base de hidróxido de cálcio, OZE e policarboxilato). Os autores relataram alguns efeitos adversos na polimerização de resinas compostas pelos materiais de forramento cuja formulação apresentava algum tipo de composto fenólico (como salicilatos nos cimentos à base de hidróxido de cálcio e óleos essenciais no cimento OZE), tais como descoloração, alteração de rugosidade superficial e inibição de polimerização. Observaram que a inibição de polimerização também poderia ocorrer pela inclusão de ar durante a confecção dos corpos-de-prova, aspecto este, diminuído com o uso de adesivos. O policarboxilato também causou um aumento da rugosidade superficial. As amostras polimerizadas em presença de OZE mostraram diminuição de dureza e descoloração superficiais. Os espécimes polimerizados em contato com cimentos à base de hidróxido de cálcio apresentaram os mesmos efeitos observados daqueles polimerizados em presença de cimentos à base de OZE, porém em um grau menor.

Reinhardt & Chalkley (1983) avaliaram o efeito de materiais para forramento (cimentos à base de eugenol e cimentos à base de hidróxido de cálcio) no amolecimento de uma marca de resina composta quimicamente ativada (Concise). Os autores citam alterações nas propriedades mecânicas da resina em virtude da interferência na polimerização pelo eugenol e hidróxido de cálcio. O estudo *in vitro* envolveu amostras controle do material sem presença do agente de forramento e amostras para o teste foram polimerizadas em contato com os materiais de forramento. Todas as amostras foram então avaliadas quanto à dureza aos 1, 10 e 30 dias de armazenamento. Os autores notaram que as amostras com cimentos à base de hidróxido de cálcio sofreram amolecimento significativamente maior que as amostras com eugenol com 1 dia de armazenamento e após este período, eram estatisticamente semelhantes às amostras com eugenol, contradizendo os conceitos tradicionais de que os materiais à base de eugenol

amoleciam as resinas compostas e que os cimentos à base de hidróxido de cálcio não o faziam. Independentemente do agente de forramento utilizado, todas as amostras apresentaram menor dureza superficial ao 10 dias do que aquelas observadas após 1 dia de estocagem.

Gegauff & Rosenstiel (1987) avaliaram a dureza superficial em incrementos de diversos materiais poliméricos (entre os quais uma resina composta quimicamente ativada — Protemp, ESPE), polimerizados sobre uma superfície contaminada com diversos materiais para forramento, alguns contendo eugenol na sua formulação (Tempbond e OZE grau USP). Os autores verificaram que a dureza superficial da resina composta não foi afetada por qualquer material de forramento testado. Hotz *et al.* (1992) propuseram verificar a influência de superfícies em esmalte e dentina previamente contaminadas com cimentos à base de OZE na polimerização de diversas marcas de resinas compostas. O grau de polimerização das amostras foi determinado através de dureza Knoop, utilizando como controle, amostras polimerizadas na ausência de material de forramento. Observaram que das seis marcas analisadas, cinco não apresentavam diminuição significativa da dureza superficial. Uma única marca apresentou uma diminuição notável de dureza entre 0 e 100 micrômetros a partir da margem superficial. Os autores concluíram que determinadas marcas de resinas compostas podem sofrer inibição de polimerização quando na presença de material de forramento que contenha eugenol.

Powell & Huget (1993) relataram a existência de diversos aspectos onde o uso de óleos essenciais, tais como o eugenol, afetaria adversamente algumas propriedades das resinas compostas ativadas quimicamente, tais como cor, aspectos topográficos e dureza superficial. Os autores analisaram diversas propriedades mecânicas de uma marca de resina fotopolimerizada (Silux-Plus) em presença de vários materiais (hidróxido de cálcio, fosfato de zinco, poliacarboxilato, OZE, cimento de ionômero de vidro e eugenol puro). As amostras foram analisadas em duas idades aos 7 e 28 dias. Os aspectos estudados foram a força de ruptura em teste de tração, tração diametral e relação entre deformação à carga e força de ruptura. Os autores concluíram que os materiais de forramento podem provocar algum tipo de amolecimento na interface de contato, mas que no entanto, não ocorrem numa magnitude suficiente para causar uma diminuição significativa das propriedades mecânicas do compósito analisado. Apenas o fator idade foi significativo para a análise da resistência à tração, sendo os espécimes aos 28 dias mais resistentes do que aos 7 dias.

Do exposto, agentes de forramento (de modo geral e não apenas os cimentos à base de OZE) podem causar alterações superficiais que englobam o amolecimento, descoloramento e aumento da rugosidade nas resinas compostas.

12

Ganss & Jung (1998) avaliaram o efeito de materiais de forramento com ou sem eugenol na resistência da união ao cisalhamento de um cimento resinoso (Dual Cement), aderido com Syntac e Heliobond sobre dentina humana após o uso ou não de quatro tipos de cimento provisório contendo ou não eugenol. Buscaram verificar qual o tipo de falha durante o ensaio, a influência da espessura de dentina e quais os valores médios das resistências para cada tipo de material forrador. Segundo os autores, os contaminantes podem causar efeitos adversos quando permanecem na superfície dental antes da adição do agente de união, em virtude de diminuição na molhabilidade e reatividade da dentina. Adicionalmente, os materiais de forramento podem interagir no endurecimento dos compósitos em virtude da inibição de polimerização. Foi sugerido que o eugenol seria o responsável por tal efeito deletério, uma vez que este material é um reconhecido removedor de radicais livres, interferindo assim, na polimerização de compósitos. O eugenol poderia ainda atuar como agente quelante de íons cálcio, amolecendo a superfície do substrato dental. Após os testes, os autores verificaram a ocorrência de falha predominantemente adesiva, com tendência de diminuição de valores de resistência à medida que a espessura de dentina diminuía. Relataram que os ângulos de contato da água destilada foram significativamente maiores para a dentina pré-tratada com material forrador, quando comparada com a dentina não contaminada mostrando uma diminuição na molhabilidade da dentina para líquidos hidrofílicos, independentemente do material forrador usado. Desde que uma melhor molhabilidade dos agentes de união está correlacionada diretamente com uma melhor penetração e ancoramento dos compósitos, o pré-tratamento da dentina com materiais com ou sem eugenol, tem efeito na resistência à união. A espessura de dentina foi também um fator determinante, pois quanto mais próximo da polpa, maior a concentração de túbulos e mais permeável o substrato, influenciando a resistência da união. Os autores verificaram que o pré-tratamento da dentina com materiais com ou sem eugenol não tiveram efeito estatisticamente significativo na resistência ao cisalhamento da união do cimento *dual* em questão, ainda que apresentassem uma tendência para tal efeito. Os valores médios de união para as superfícies tratadas com OZE eram menores que os do controle, enquanto que o TempBond chegou a valores muito próximos. Mesmo materiais livres de eugenol não atingiram os valores de referência do controle, sugerindo que a contaminação superficial e não a inibição

da polimerização por contaminantes fenólicos é que regiam o fenômeno da interferência dos materiais de forramento sobre os adesivos. Os autores questionaram ainda, se pequenas quantidades remanescentes de material forrador deixados na superfície dental poderiam ser responsáveis por tais efeitos. Para eles, pareceu pouco provável que baixas concentrações de eugenol na dentina após a remoção mecânica do cimento provisório possam ter efeito significativo a longo termo nos sistemas adesivos mais recentes. Assim, para os autores, a mera presença de materiais de forramento e não a presença específica do eugenol é que poderia ter efeitos adversos na resistência da união.

Macchi *et al.* (1992) observaram que os cimentos endodônticos afetavam o grau de adesão dos cimentos resinosos. No entanto, o grau de alteração não era o mesmo para todos os materiais, o que poderia ser atribuído à natureza de cada material. Citaram ainda que a polimerização dos agentes adesivos à base de grupamentos vinílicos poderia ser afetada pela ação redutora dos fenóis. Alguns sistemas adesivos resinosos seriam, segundo os autores, funções vinílicas bifuncionais com grupamentos fosforilados que interagem com o cálcio do substrato dental. Assim, estudaram a resistência à tração de uma marca de resina composta (Fulfil) aderida por uma marca de adesivo (Prisma Universal Bond) a superfícies dentais humanas contaminadas previamente ou não com cimentos endodônticos que por sua vez continham ou não eugenol na formulação. Dentre os materiais analisados, os autores observaram um alto grau de contaminação dentinária por eugenol livre residual no *smear layer* nas pastas de Grossmann e Maisto. O mesmo não verificaram para o IRM uma vez que se trata de material de presa rápida que deixa muito pouco eugenol residual. Em materiais sem compostos fenólicos, não foi observado destaque espontâneo nos corpos-de-prova. Os autores concluíram que seria necessário um método de remoção mais eficiente dos cimentos endodônticos do que a remoção mecânica antes da aplicação dos sistemas adesivos, em virtude da interferência dos cimentos na adesividade.

Com a finalidade em se obter um método de descontaminação eficiente de superfícies por cimentos à base de OZE, Mojon *et al.* (1992) estudaram dois métodos para remoção de cimentos provisórios à base de OZE em superfícies confeccionadas em amálgama e posteriormente contaminadas. Os autores relataram que mesmo após a presa do cimento à base de OZE, este continua a liberar eugenol que poderia assim, provocar o amolecimento de resinas por inibição de sua polimerização.

Devido à sua consistência, a remoção completa do OZE do dente preparado para uma coroa, é muito difícil (confrontar Ganss & Jung, 1998). Este resíduo pode assim, alterar dramaticamente as propriedades adesivas do policarboxilato, cimentos de ionômero de vidro e cimentos resinosos. Os autores avaliaram dois meios de limpeza superficial, visando a remoção do cimento de OZE: agente desengraxante à base de clorofórmio, acetona e hexano, e pasta abrasiva com instrumento rotatório. Ambos procedimentos foram utilizados após uma remoção prévia do cimento com raspadores. O controle consistiu apenas na remoção mecânica do cimento com raspadores. Segundo os autores, uma vez que os cimentos resinosos seriam sensíveis à presença do eugenol, eles utilizaram um cimento contendo 4-META como indicador da presença do contaminante nas superfícies analisadas pois este material reconhecidamente possui boas propriedades adesivas ao amálgama. Os materiais foram submetidos à análise de energia dispersiva por raios X para a detecção de eugenol residual e a testes de tração. Após a fratura dos espécimes, as superfícies fraturadas foram analisadas ao SEM para averiguação visual de remanescentes do cimento. Os autores concluíram que as superfícies em amálgama contaminadas com OZE e limpas com pasta abrasiva, apresentaram menor retenção do que os controles não contaminados. Nenhuma diferença foi encontrada nos resultados obtidos nos testes de tração entre o controle e as amostras contaminadas e tratadas com agente desengraxante. Em baixas ampliações ao SEM, não foi detectada a presença de cimento OZE nestas superfícies. A limpeza mecânica com raspadores falhou na remoção do OZE na superfície do amálgama. O uso de abrasivos junto com instrumentos rotatórios, deixou uma lama de pasta e OZE na superfície do amálgama, que interferiu na adesão do cimento.

De maneira semelhante, Bachmann *et al.* (1997) investigaram o efeito da limpeza da dentina com sabão e pedra pomes na resistência ao cisalhamento de resina composta colada com adesivos quando a dentina tinha sido previamente contaminada com materiais de forramento, entre os quais materiais contendo eugenol. Para os autores o uso de materiais provisórios tenderia a diminuir a resistência de união dos agentes adesivos, principalmente devido ao efeito inibitório do eugenol na polimerização dos materiais resinosos. Na tentativa de remover a maior quantidade de material provisório da dentina contaminada, propuseram então, um processo de limpeza do substrato dental, complementar à remoção por raspagem usando várias marcas de soluções de detergentes e pedra pomes. Os autores observaram que, independentemente do material provisório possuir ou não eugenol, sua presença causa

interferência nas propriedades físicas dos materiais adesivos. Concluíram que o uso de detergentes remove efetivamente os materiais provisórios, porém interferem no molhamento efetivo da superfície dental pelo agente cimentante. Os autores não conseguiram determinar se esta interferência se dava à nível de propriedades de superfície ou se há efetiva reação entre o detergente e o adesivo, concluindo que a limpeza da dentina com detergentes para a remoção de cimentos provisórios é efetiva no sentido de se remover o material provisório, interferindo porém, na adesividade dos cimentos resinosos testados e portanto não recomendada.

Terata *et. al.* (1994) citaram que os cimentos contendo eugenol poderiam promover alterações nas propriedades mecânicas das resinas compostas em virtude da inibição de sua polimerização. A presença do eugenol poderia em tese, reduzir a resistência à flexão, dureza superficial e resistência ao cisalhamento, bem como aumentar a rugosidade superficial e a alteração da cor. As propriedades físicas da resina ficariam assim prejudicadas, diminuindo a resistência de união que permitiria um aumento de microinfiltração entre a resina e substrato. Os autores avaliaram dentes bovinos que receberam 5 marcas de materiais forradores contendo ou não eugenol. Após a estocagem, o material era removido mecanicamente até que não fosse mais detectado visualmente, para então, efetuado o condicionamento superficial em esmalte ou dentina, ser cimentada uma *inlay* em resina composta, utilizando uma das 5 marcas de cimento resinoso. O sistema foi então, submetido a testes de resistência à tração. Observaram que o uso de materiais temporários, independentemente da presença de eugenol, diminuía a resistência da união dos cimentos resinosos em esmalte e dentina. Observaram também não haver diferenças significantes na microinfiltração entre os grupos tratados com cimentos contendo eugenol daqueles que não o continham. Algumas marcas de cimento resinoso apresentaram, nos espécimes controle, uma resistência de união à dentina muito mais baixa que no esmalte. Estes cimentos simplesmente não aderiram à dentina contaminada com qualquer dos agentes de forramento testados, independentemente da presença do eugenol. Os autores observaram ainda que a limpeza mecânica era insuficiente para eliminar o cimento contaminante; os cimentos resinosos testados requereram vários tipos de condicionamento ácido sendo em esmalte e/ou dentina, dependendo do caso. O condicionamento ácido com ácido fosfórico a 37% foi mais eficiente para a remoção do cimento temporário. Assim, concluíram que outros fatores além da simples presença do eugenol seriam responsáveis pela diminuição da resistência da união do agente. Notaram que o cimento residual e sua penetração na estrutura dental poderiam alterar como por exemplo o ângulo de contato e permeabilidade dentinária e estas características superficiais alteradas do substrato dental contaminado pelo material temporário, seriam responsáveis pela diminuição da resistência da união do cimento resinoso.

Tjan & Nemetz (1992) buscaram verificar a influência dos materiais de obturação de canal na retenção de núcleos endodônticos cimentados com Panavia EX, bem como identificar os métodos mais eficientes de limpeza dos condutos no intuito de contrabalançar os eventuais efeitos adversos do eugenol. Segundo os autores, o eugenol poderia ter uma influência deletéria sobre a polimerização das resinas quimicamente ativadas, uma vez que os fenóis são inibidores da polimerização. Na discussão dos resultados, notaram o efeito de limpeza do etanol devido ao seu grande potencial de molhamento superficial e alta solubilidade do eugenol no álcool. Verificaram que a remoção do *smear layer* com ácido cítrico a 25% não melhorou a retenção dos núcleos, contradizendo os achados na literatura. O condicionamento ácido associado com a limpeza do conduto com etanol produziu uma melhora na retenção dos núcleos. A utilização de materiais contendo eugenol reduziu significativamente a retenção de núcleos endodônticos nos casos em que não houve limpeza prévia do conduto. Os autores também associam a queda da resistência de união dos cimentos resinosos nestas situações, às propriedades de superfície alteradas do substrato dental.

Woody & Davis (1992) sugeriram que o eugenol poderia causar diminuição de dureza superficial, da resistência à flexão, amolecimento, diminuição da resistência ao cisalhamento em cimentos resinosos e resinas compostas, decorrente do efeito inibitório do eugenol na polimerização das resinas. Desta maneira, os autores avaliaram a microinfiltração em dentes humanos extraídos onde eram feitas cavidades classe V, que poderiam ou não estar contaminadas com cimentos provisórios à base ou não de eugenol. Os cimentos eram removidos manualmente e efetuada a profilaxia das cavidades. *Inlays* confeccionadas com uma marca de resina composta (Herculite XR) eram fotopolimerizadas nas cavidades previamente isoladas com produto hidrossolúvel, removidas e sofriam uma nova polimerização através de calor. O adesivo utilizado foi o Prisma Universal Bond em conjunto com uma marca de cimento resinoso (Coltene Duo-Cement). Os espécimes foram então submetidos à termociclagem corados e analisados. Os resultados dos experimentos mostraram que todos os materiais de forramento independentemente da presença do eugenol, aumentaram a microinfiltração nas margens sem esmalte. Os corpos-de-prova em que foram utilizados materiais de forramento com eugenol, não apresentavam maior microinfiltração do que aqueles que utilizavam cimentos livres de eugenol,

aparentemente em virtude do tratamento de superfície a que foram submetidas as amostras (limpeza com pedra pomes e condicionamento com ácido fosfórico a 37%). Os autores verificaram que apesar do condicionamento superficial, à luz da estéreomicroscopia, havia áreas de material de forramento ainda presentes em áreas isoladas. A microinfiltração observada seria devida mais provavelmente ao aspecto qualitativo do *smear layer*, em virtude da presença de cimento residual, resultando numa maior microinfiltração nas margens onde não há esmalte.

Baldissara *et al* (1998), relataram que os cimentos à base de OZE possuem efeito inibidor na polimerização de resinas para provisórios e nas reconstruções, bem como interferem na polimerização de cimentos resinosos. Os autores avaliaram a micro-infiltração em 4 cimentos provisórios em coroas totais em RAAQ, sobre dentes naturais, entre os quais uma marca à base de OZE, (Tempbond). Como controle foi utilizado o fosfato de zinco. Os autores observaram grande microinfiltração após termociclagem de todos os cimentos provisórios, independentemente da presença do eugenol na formulação do cimento. O fosfato de zinco apresentou microinfiltração significativamente menor que os demais materiais.

13

As propriedades ácidas do grupo hidroxila nos fenóis, são devidas à interação mesomérica como anel aromático. Os elétrons de valência do átomo de oxigênio do grupo hidroxila (incluindo aqueles que unem o átomo de hidrogênio ao de oxigênio) encontram-se parcialmente deslocados sobre as posições orto e para do anel benzênico, sendo o átomo de hidrogênio removido como um próton. Assim a acidez aumentada do fenol é o outro lado do poderoso efeito orto-para orientador do grupo hidroxila nas substituições eletrofílicas (Nesmeyanov & Nesmeyanov, 1974b).

14

A hidroquinona possui a habilidade de ser convertida em semiquinona (pela ação de radicais livres ou de agentes oxidantes). A semiquinona é um radical-íon com propriedades de radicais livres, que são distribuídas entre os átomos de oxigênio. Em virtude deste deslocamento eletrônico, as semiquinonas são suficientemente estáveis e não possuem a tendência comum dos radicais livres em iniciar uma reação em cadeia ao se deparar com um átomo com um elétron não pareado. Assim, a hidroquinona é um inibidor de reações em cadeia, capturando os radicais livres propagadores deste tipo de reação (Nesmeyanov & Nesmeyanov, 1974b).

3. PROPOSIÇÃO

O presente estudo visou analisar a interferência do eugenol presente durante a polimerização sobre o módulo flexural, sorção de água, solubilização de resina acrílica ativada quimicamente, e a possibilidade de anular os efeitos negativos mediante a aplicação de tratamentos superficiais na resina e/ou pela adição de agente de ligação cruzada no monômero da mistura.

4. MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizados os seguintes materiais e dispositivos:

- Pasta PanOxyl® – Laboratório Stiefel (lotes 9E027, 9A079 e 81900) -contendo 10% de PB.
- Vaselina sólida.
- Eugenol (marca Probem grau USP, lotes 9902005 e 9905010).
- Etilenoglicoldimetacrilato (EGDMA)[†].
- N,N Dimetil p- toluidina (DMT).
- Peróxido de Benzoíla (PB).
- Resina Clássico JET incolor (lotes: pó 000181 e líquido 05/99).
- Máquina de ensaios universais marca KRATOS (modelo K2000P)
- Dessecador com 159 mm de diâmetro com sílica-gel.
- Estufa, regulada em 37°C (ÉTICA).
- Balança analítica marca OHAUS modelo AS 120.
- Prensa hidráulica marca DELTA

- Micrômetro marca FEDERAL modelo 200P1

Foi necessário também preparar, como será descrito abaixo, os seguintes itens:

- > Monômero modificado
 - > Pela adição de DMT
 - > Pela adição de EGDMA
 - > Pela adição de EGDMA e DMT
- Pasta com 20% de PB a partir da pasta com 10%
- Superfície contaminada com eugenol, em quantidades padronizadas
- matriz para confecção de cp para ensaio de MF
- matriz para confecção de cp para ensaio de solubilização e sorção de água
- banho termostatizado no qual era mantida prensa com a matriz durante a confecção de cp

4.1 Preparo do monômero modificado

4.1.1 Pela adição de DMT (MMA com 10% DMT)

Foi obtida uma solução MMA/DMT preparada como segue:

- Pesou-se (precisão de 0,01g), 90,45g de monômero MMA (monômero para RAAQ lote 05/99 Clássico) no interior de um becker previamente tarado.

[†] EGDMA, PB e DMT foram fornecidos pelo fabricante de resinas Clássico

- 9,45g de DMT foram adicionados à massa de monômero para que, descontado o DMT presente anteriormente (0,5% – informação do fabricante), resultasse numa mistura contendo 10%.
- Seguiu-se a homogeneização por 15 minutos com agitador magnético em velocidade média à temperatura ambiente.
- A mistura resultante, foi transferida para um frasco escuro identificado e deixado reservado até o momento de uso.

4.1.2 Pela adição de EGDMA (solução MMA/EGDMA e DMT padrão 0,5%)

Uma mistura MMA/EGDMA foi preparada como segue:

- Pesou-se (precisão de 0,01g) 85g de monômero MMA (monômero para RAAQ lote 05/99 Clássico com 0,5% de DMT) no interior de um becker previamente tarado.
- À massa de MMA previamente pesada, adicionou-se 14,92g de EGDMA para obter-se uma mistura de MMA/EGDMA contendo no máximo, 15 % de EGDMA (Arima *et al*, 1995).
- À mistura anterior foram adicionados 0,075 g DMT afim de obter-se 0,5% na solução. Esta correção foi feita em virtude de ser o EGDMA adicionado, puro, sem DMT.
- Seguiu-se a homogeneização por 15 minutos com agitação magnética em velocidade média à temperatura ambiente.
- A mistura resultante, foi transferida para um frasco escuro, identificado e deixado reservado até o consumo.

4.1.3 Pela adição de EGDMA e DMT (Mistura MMA/EGDMA com 10% DMT)

Uma mistura MMA/EGDMA foi preparada como segue:

- Uma quantidade de 100g de mistura MMA/EGDMA foi preparada seguindo as diretrizes do item 4.1.2.
- A esta mistura foram adicionados 10,61g de DMT (com precisão de 0,01g) para obter 10% de DMT na solução.
- Seguiu-se a homogeneização por 15 minutos com agitação magnética em velocidade média à temperatura ambiente.
- A mistura resultante foi transferida para um frasco escuro identificado e deixado reservado até o consumo.

4.2 Preparo da pasta com 20% de PB a partir da pasta com 10% (PanOxyl 10%)

- Em um gral e pistilo de porcelana triturou-se o PB (grau industrial) granulado. A trituração foi feita junto com éter para uma remoção prévia de umidade por arraste.
- O produto resultante, um pó “úmido” com o PB, foi colocado sobre um vidro de relógio, e este num dessecador contendo sílica-gel fresca. Efetuado o vácuo, o conjunto foi mantido em estufa a 37°C para secar durante 24 horas.
- O pó seco foi peneirado em malha 40 mesh (0,420 mm).
- Para a remoção de eventual umidade adquirida durante o peneiramento, o PB foi novamente colocado em um vidro de relógio, no dessecador por mais 4 horas. Findo este período, o dessecador era removido da estufa e

o conjunto deixado esfriar até a temperatura ambiente durante 1 hora. Este processo foi repetido até que a diferença entre duas pesagens consecutivas fosse menor que 1 mg.

- Em um gral limpo e seco foram colocados 44,45g de pasta de PB em gel (PanOxyl 10% lotes 9E027 e 9A079[‡]) e 5,55g de pó de PB previamente seco. Procedeu-se à mistura com o pistilo para obtermos 50g de pasta homogênea contendo 20% de PB.
- A mistura resultante foi transferida para um frasco vedado identificado e deixado reservado até o consumo.

4.3 Preparo da superfície contaminada com eugenol em quantidades padronizadas

Para preparar superfícies com quantidades padrão de eugenol, sobre as quais polimerizassem os cp, foi utilizado um rolo de 30m de papel siliconado, base de etiqueta adesiva. O uso de papel como superfície contaminada baseou-se na metodologia descrita por Powell & Huget (1993). O plano piloto mostrou ainda, que era fácil separar os cp deste tipo de papel logo após a polimerização sem que ficassem aderidos à resina restos dele. Este papel junto com a etiqueta, foi cortado em tiras de 50 cm aproximadamente e depois em retângulos de 5x7 cm com o auxílio de guilhotina. A etiqueta foi então removida da base. Os 200 retângulos de papel base foram numerados e pesados em balança analítica com precisão de 0,2 mg e suas massas anotadas.

[‡] O lote 81900 de PanOxyl foi utilizado apenas para os tratamentos P10 e P10D

Em um becker de 300ml foram colocados 120 ml de eugenol (Prothem lotes 9902005 e 9905010). Os retângulos de papel siliconado foram arranjados num maço e mantidos totalmente imersos no eugenol, mediante a colocação de um peso de 0,5 kg sobre eles durante uma hora. Foi efetuada a remoção do excesso grosseiro de eugenol com o uso de papel toalha até que não fosse visto mais eugenol livre na superfície das folhas de papel siliconado. Para diminuir ainda mais a quantidade de eugenol e melhorar sua distribuição no papel siliconado, cada folha foi intercalada com outra de papel absorvente dobrado formando um novo maço. Este foi deixado em repouso por mais uma hora com o mesmo peso de 0,5 kg sobre ele. A seguir, as folhas de papel siliconado foram separadas das folhas de papel absorvente e transferidas para um pote de vidro com tampa hermética contendo uma pequena quantidade de eugenol no fundo que, separada por uma placa de vidro para evitar o contato físico do papel com o eugenol líquido, mantinha a atmosfera saturada de eugenol na qual seriam armazenados os papéis impregnados por eugenol durante 7 dias.

Após este período, os papéis foram novamente pesados em balança analítica e, pela diferença, calculada a quantidade de eugenol absorvida. Calculou-se a média (20,992 mg), desvio-padrão (0,859 mg) e coeficiente de variação (4,09%). Diante destes valores, todos papéis foram considerados aptos para o uso no experimento.

Para confecção dos cp na condição “ausência de eugenol” foram preparadas folhas de papel do mesmo tamanho, sem contaminação.

4.4 Matriz para confecção dos corpos-de-prova para análise do módulo flexural

Confeccionou-se de latão uma matriz com tampa, representada na Figura 4.1, de maneira a permitir a obtenção de cp nas mesmas dimensões preconizadas pela especificação nº 12 da ADA (2,5 x 60 x 10 mm).

As superfícies em contato com o material, foram polidas com lixa na seqüência 220, 320, 400 e 600. A finalização do polimento utilizou pedrapomes, branco de espanha com escovas e pasta de polimento à base de óxido de alumínio com algodão.

Figura 4.1 – Matriz para confecção dos espécimes para análise de módulo flexural

4.5 Matriz para confecção dos corpos-de-prova para análise de sorção de água e solubilidade

Confeccionou-se em aço inox, uma matriz com tampa, representada pela Figura 4.2, seguindo a norma ISO 1567. A porção central em contato com o material, foi polida com lixa na seqüência 220, 320, 400 e 600. A finalização do processo utilizou pedra-pomes, branco de espanha com escovas e pasta de polimento à base de óxido de alumínio com algodão.

Figura 4.2 – Matriz para a confecção dos espécimes para análise de sorção de água e solubilidade da resina

4.6 Banho com temperatura controlada

O sistema de banho de água com temperatura controlada está representado na Figura 4.3. O volume do reservatório, 40 litros, foi planejado para poder mergulhar a prensa hidráulica utilizada para comprimir a massa de RAAQ no interior das matrizes. O volume de água mantido no

reservatório foi de aproximadamente 30 litros, garantindo uma inércia térmica suficiente para que não ocorressem variações significativas de temperatura durante a polimerização dos cp. O banho era mantido à temperatura de $37\pm 1^{\circ}\text{C}$.

Figura 4.3 – Sistema de banho de água com temperatura controlada

4.7 Confeção dos corpos-de-prova para análise de módulo flexural (MF) seguindo os passos abaixo:

- Proporcionamento de 3 ml de pó (JET Clássico lote 000181) em seringa hipodérmica adaptada.
- Proporcionamento de 1 ml de líquido usando seringa hipodérmica com capacidade para 3 ml.

- Mistura do pó e líquido em pote de vidro com tampa, homogeneizando com espátula nº 36. Aguardou-se que a mistura alcançasse a fase plástica (entre 4 e 6 minutos, dependendo da temperatura ambiente do dia).
- A massa plástica foi transferida para a matriz, previamente lubrificada com uma fina camada de vaselina líquida, com o auxílio de uma espátula nº 31. Foi acomodada no interior da caixa com o uso da espátula, e colocada entre a massa e a tampa da matriz uma folha de papel. O conjunto foi levado à prensa, onde era aplicada uma carga de 1,2 toneladas. Se o cp fosse pertencente ao grupo “eugenol presente” era utilizado um papel contaminado (como descrito em 4.3); no caso em que o cp pertencesse a grupo com tratamento superficial específico, o tratamento era aplicado sobre a superfície da resina imediatamente antes de colocar o papel e aplicar a carga.
- O conjunto matriz-prensa foi imediatamente mergulhado no banho (figura 4.3 – temperatura $37\pm 1^{\circ}\text{C}$) e mantido durante 5 minutos. Ao final deste período, o conjunto era removido do banho, retirada a matriz e o cp imediatamente desmoldado.
- Os cp foram imediatamente armazenados em água destilada, mantida a 37°C numa estufa, até o momento do ensaio mecânico: 30 minutos ou 50 horas decorridas a partir do início da mistura pó-líquido.

Recapitulando, foram confeccionadas cinco repetições de cada uma das 40 condições definidas pelo cruzamento dos seguintes fatores:

- Eugenol - 2 níveis
 - > Eugenol ausente no papel
 - > Eugenol presente no papel
- Idade do corpo-de-prova no momento do ensaio – 2 níveis
 - > 30 minutos
 - > 50 horas
- Monômero de mistura – 2 níveis
 - > Monômero de MMA JET Clássico contendo 99,5% de MMA e 0,5% de DMT.
 - > Mistura MMA/EGDMA na proporção 85/15 de MMA/EGDMA e 0,5% de DMT (confrontar item 4.1.2)

Os monômeros de mistura com acréscimo de DMT confeccionados conforme os itens 4.1.1 e 4.1.3 não foram incluídos dentro do fator de variação “Monômero de mistura” por terem sido delineados para uso exclusivo como parte dos tratamentos P10D e P20D. O motivo é que não seria lógico esperar melhora alguma da polimerização aumentando apenas o DMT sem aumentar concomitantemente a quantidade de PB.

- Tratamento superficial - 5 níveis
 - > **C**: Controle: sem tratamento superficial da resina
 - > **V**: Vaselina: espalhando uniformemente 0,5 ml de vaselina sólida sobre a massa de resina acomodada, utilizando uma espátula nº 24 flexível.

- > **P10:** PanOxyl 10%: espalhando uniformemente 0,5 ml de pomada PanOxyl 10% (lote 81900), utilizando uma espátula nº 24 flexível. A composição da pomada é: 90% de poliol (qsp) e 10% de PB (informação do fabricante).
- > **P10D:** espalhando uniformemente 0,5 ml de pomada PanOxyl 10% exatamente igual ao item imediatamente anterior. A diferença no tratamento foi produzida pelo uso de um dos monômeros de mistura específicos, preparados conforme o item 4.1.1 (tratamento P10D sem EGDMA) ou o item 4.1.3 (tratamento P10D com EGDMA).
- > **P20D:** espalhando uniformemente 0,5 ml de pomada preparada como descrito no item 4.2, contendo 20% de PB. Para os cp deste tratamento foram também utilizados os monômeros de mistura específicos iguais aos do item anterior (P10D): preparado conforme o item 4.1.1 (tratamento P20D sem EGDMA) ou o item 4.1.3 (tratamento P20D com EGDMA).

4.8 Confeção dos corpos-de-prova para análise de sorção de água (W_{sp}) e solubilidade (W_s)

A confecção dos corpos-de-prova para as análises de W_S e W_{SP} seguiu estágios semelhantes aos descritos anteriormente para a confecção de cp para o ensaio de módulo flexural, apenas utilizando a matriz em inox polido, específica para este teste, Figura 4.2, e eliminando a fonte de variação dada pelo fator idade, já que a norma exige a avaliação após 7 dias

de imersão em água. O número de repetições de cada condição foi três, como preconizado pela norma ISO 1567. Do cruzamento dos níveis dos fatores eugenol (2 níveis), monômero (2 níveis) e tratamento (5 níveis), resultou um total de 60 cp.

Imediatamente após a remoção dos cp da matriz, os mesmos eram lavados com água corrente, enxutos com papel absorvente e a espessura medida, como preconizado pela norma, em cinco pontos diferentes (no centro e em outros quatro pontos equidistantes) com o uso de um micrômetro marca FEDERAL (modelo 200P1 com precisão de 0,001 mm). A média destes valores foi utilizada para calcular o volume de cada corpo-de-prova como está descrito na equação abaixo:

$$v = \pi \frac{d^2}{4} e_m \quad (1)$$

v = volume do cp (mm³)

d = diâmetro do cp (mm)

e_m = média de cinco medidas de espessura

4.9 Teste de resistência transversal para determinação do MF

Este teste foi baseado nas especificações ADA nº 12 e ISO 1567.

Terminado o tempo de estocagem para cada espécime (50 horas ou 30 minutos), o corpo-de-prova era levado a um dispositivo com distância entre apoios de 50 mm; o diâmetro dos apoios era de 3,2 mm, o mesmo da haste de carga. Foi utilizada uma máquina de ensaios mecânicos KRATOS (modelo K 2000 MP). Durante o teste¹, foram registrados, além do valor de

carga máxima alcançada, as respectivas deflexões dos corpos-de-prova a 2, 5, 15 e 35 N para os espécimes com idade de 30 minutos e 5, 15, 35 e 50 N para os espécimes com idade de 50 horas. Estes valores foram registrados com a finalidade de calcular, conforme descrito na norma ISO 4049, o termo E da equação:

$$E = \frac{F_1 l^3}{4bh^3d} \quad (2)$$

E = módulo flexural (MPa)

F_1 = a carga, num ponto conveniente da parte reta da curva tensão x deformação traçada (N)

l = deflexão, do cp na carga F_1 (mm)

b = 50 mm – distância entre os apoios

h = 10 mm - largura do cp

d = 2,5 mm – altura do cp

O deslocamento da haste foi uniforme e a uma velocidade de 5 mm/min até a quebra dos espécimes ou até um deslocamento pré-determinado de 16,51mm na haste. Este cuidado foi previsto, caso o corpo-de-prova não rompesse. Assim evitou-se que, com a ocorrência do dobramento excessivo do corpo-de-prova (como ocorreu na maioria dos espécimes com idade de 30 minutos), a haste forçasse o suporte, causando danos à célula de carga.

4.10 Teste para determinação da sorção de água e solubilidade

Este teste foi baseado na norma ISO 1567. Os corpos-de-prova, foram deixados no dessecador a $37 \pm 1^\circ\text{C}$ por 7 dias. Foram então transferidos para um outro dessecador com sílica gel fresca, à temperatura ambiente, e deixados esfriar por 1 hora sob vácuo. Os corpos-de-prova eram então pesados em balança analítica com precisão de 0,2 mg e suas massas registradas. Retornava-se a totalidade dos espécimes para o dessecador a $37 \pm 1^\circ\text{C}$, após a aplicação de vácuo, e aguardava-se por mais 24 horas nestas condições, antes de repetir a operação de transferência para outro dessecador e pesagem, até que a diferença entre duas medidas sucessivas fosse igual ou menor a 0,2 mg. Esta massa registrada foi finalmente considerada como massa “condicionada” **m1**.

Cada grupo de três espécimes referentes a uma condição experimental específica (ou seja, de acordo com monômero, presença de eugenol e tratamento superficial), foi imerso num frasco com água destilada e levado para a estufa por 7 dias a $37 \pm 1^\circ\text{C}$. Importante frisar que cada grupo foi imerso em um frasco diferente do outro para não ocorrer interferências ou contaminações cruzadas durante o ensaio.

Após 7 dias, os discos de RAAQ foram removidos da água com pinças, secos com uma toalha seca até a eliminação da umidade visível, agitados no ar por 15 segundos e pesados na mesma balança analítica usada anteriormente com precisão de 0,2 mg. Esta massa foi registrada como **m2**.

Depois desta pesagem, os mesmos discos foram dispostos novamente no dessecador como descrito anteriormente e repetiu-se a

seqüência para obtenção da “massa condicionada”. Esta massa após a secagem final, foi denominada e registrada como “massa recondicionada” ***m*₃**.

O cálculo de sorção de água (W_{sp}) foi realizado segundo a equação:

$$W_{sp} = \frac{m_2 - m_3}{V} \quad (3)$$

W_{sp} = sorção de água ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$)

m_2 = massa do cp após a imersão (μg)

m_3 = massa recondicionada do cp (μg)

V = volume do cp (vide equação 1)

O cálculo da solubilidade (W_s) foi realizado segundo a equação:

$$W_s = \frac{m_1 - m_3}{V} \quad (4)$$

W_s = solubilidade da resina ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$)

m_1 = massa condicionada do cp (μg)

m_3 = massa recondicionada do cp (μg)

V = volume do cp (vide equação 1)

¹

O teste para análise do MF dos cp foi realizado em condições atmosféricas de temperatura e umidade relativa. Os espécimes eram mantidos em água a 37°C até o exato momento de serem colocados no dispositivo para o teste de MF conforme descrito neste capítulo. Em virtude da velocidade do ensaio (5mm/min), o teste demorava em média de 2 a 3 minutos para ser realizado, tempo insuficiente para que a água incorporada pelos

espécimes fosse perdida em graus significantes através do fenómeno da sinérese e influenciar assim, os resultados (confrontá-los no capítulo Discussão). Para corroborar este fato, Stafford & Smith (1968) conduziram experimentos a uma dada temperatura, para a determinação do MF em meio seco (ambiente) e em meio úmido. Os autores concluíram que após a saturação dos espécimes em água, o meio em que era conduzido o teste não influía significativamente nos resultados. Outro aspecto importante evidenciado por Ruyter & Svendsen (1980) foi a velocidade do ensaio. Os autores encontraram diferenças estatisticamente significantes nos espécimes ensaiados a seco e em água, sendo obtidos menores valores para esta última condição pelo efeito plastificador da água. Observaram que tais diferenças se acentuavam com o aumento da temperatura do ensaio devido a maior proximidade desta temperatura com a T_g do material. Os autores salientaram no entanto, que tais diferenças só foram detectáveis nestas condições por que a velocidade do ensaio era muito baixa, o que permitiria uma maior influência do meio nos resultados.

5. RESULTADOS

Os resultados da análise de variância do módulo flexural são apresentados na tabela 5.1. As tabelas 5.2 a 5.9 apresentam as médias dos fatores e das interações em que a análise de variância acusou diferenças significativas.

Os resultados da análise de variância da sorção de água são apresentadas na tabela 5.10. As tabelas 5.11 a 5.13 apresentam as médias dos fatores e das interações em que a análise de variância acusou diferenças significantes.

Os resultados da análise de solubilidade são apresentadas na tabela 5.14. As tabelas 5.15 a 5.18 apresentam as médias dos fatores e das interações em que a análise de variância acusou diferenças significantes.

TABELA 5.1 – Análise de variância do módulo flexural

Fonte de Variação	G.L	Quadrados médios	R.Q.M
1 – Eugenol (E)	1	4193674	166,6986***
2 – Idade (I)	1	21841100	868,1835***
3 – Monômero (M)	1	73630	2,9268 n.s.
4 – Tratamento (T)	4	942721	37,4732***
12 – ExI	1	376445	14,9637***
13 – ExM	1	2697	0,1072 n.s.
23 – IxM	1	8781	0,3491 n.s.
14 – ExT	4	340362	13,5294***
24 – IxT	4	242748	9,6493***
34 – MxT	4	66232	2,6327*
123 – ExIxM	1	91737	3,6465 n.s.
124 – ExIxT	4	94489	3,7559**
134 – ExMxT	4	82391	3,2750*
234 – IxMxT	4	61370	2,4395*
1234 – ExIxMxT	4	133	0,0053 n.s.
RESÍDUO	160	25157	-----

n.s. = não significante

* = significante ao nível de 5%

** = significante ao nível de 1%

*** = significante ao nível de 0,1%

TABELA 5.2 - Médias de módulo flexural (MPa) dos fatores principais e valores críticos para contrastes. As médias acompanhadas por letras iguais não diferem significativamente entre si (Tukey 5%)

Eugenol					Tukey (5%)
Sem Eugenol			Com Eugenol		44
2458 a			2168 b		
Idade					44
30 minutos			50 horas		
1982 d			2643 c		
Monômero					44
Sem EGDMA			Com EGDMA		
2294 e			2332 e		
Tratamento					98
C	V	P10	P10D	P20D	
2319 g	2055 h	2332 g	2415 fg	2442 f	

TABELA 5.3 - Médias de módulo flexural (MPa) correspondentes à interação *Eugenol x Idade* e valor crítico para contraste. As médias acompanhadas por letras iguais não diferem significativamente entre si (Tukey 5%)

Idade	Presença Eugenol		Tukey (5%)
	Sem Eugenol	Com Eugenol	
30 minutos	2170 c	1794 d	63
50 horas	2745 a	2542 b	

TABELA 5.4 - Médias de módulo flexural (MPa) correspondentes à interação *Eugenol x Tratamento*. As médias acompanhadas por letras iguais não diferem significativamente entre si (Tukey 5% - valor calculado=138)

Eugenol	Tratamento				
	C	V	P10	P10D	P20D
Sem Eugenol	2564 a	2182 c	2568 a	2456 ab	2519 a
Com Eugenol	2075 c	1928 d	2097 c	2375 b	2366 b

TABELA 5.5 - Médias de módulo flexural (MPa) correspondentes à interação *Idade x Tratamento*. As médias acompanhadas por letras iguais não diferem significativamente entre si (Tukey 5% - valor calculado=138)

Idade	Tratamento				
	C	V	P10	P10D	P20D
30 minutos	1871 e	1696 f	2080 d	2094 d	2171 d
50 horas	2767 a	2413 c	2585 b	2737 a	2714 ab

TABELA 5.6 - Médias de módulo flexural (MPa) correspondentes à interação *Monômero x Tratamento*. As médias acompanhadas por letras iguais não diferem significativamente entre si (Tukey 5% - valor calculado=138)

Monômero	Tratamento				
	C	V	P10	P10D	P20D
Sem EGDMA	2342 b	2045 c	2332 b	2391 ab	2357 b
Com EGDMA	2296 b	2065 c	2332 b	2440 ab	2527 a

TABELA 5.7 - Médias de módulo flexural (MPa) correspondentes à interação *Eugenol x Idade x Tratamento*. As médias acompanhadas por letras iguais não diferem significativamente entre si (Tukey 5% - valor calculado=196)

Tratamento	IDADE			
	30 minutos		50 horas	
	Sem Eugenol	Com Eugenol	Sem Eugenol	Com Eugenol
C	2210 cd	1532 f	2918 a	2617 ab
V	1808 e	1585 f	2557 b	2270 c
P10	2314 c	1845 de	2821 a	2349 c
P10D	2202 cd	1985 de	2709 ab	2765 a
P20D	2318 c	2023 d	2719 ab	2709 ab

TABELA 5.8 - Médias de módulo flexural (MPa) correspondentes à interação *Eugenol x Monômero x Tratamento*. As médias acompanhadas por letras iguais não diferem significativamente entre si (Tukey 5% - valor calculado=196)

Tratamento	Monômero			
	Sem EGDMA		Com EGDMA	
	Sem Eugenol	Com Eugenol	Sem Eugenol	Com Eugenol
C	2592 a	2093 cd	2536 ab	2056 cd
V	2193 bc	1897 d	2171 bc	1958 cd
P10	2603 a	2062 cd	2533 ab	2132 c
P10D	2434 ab	2348 b	2477 ab	2402 ab
P20D	2352 b	2362 b	2685 a	2370 b

TABELA 5.9 - Médias de módulo flexural (MPa) correspondentes à interação *Idade x Monômero x Tratamento*. As médias acompanhadas por letras iguais não diferem significativamente entre si (Tukey 5% - valor calculado=196)

Tratamento	IDADE			
	30 minutos		50 horas	
	Sem EGDMA	Com EGDMA	Sem EGDMA	Com EGDMA
C	1888 de	1854 de	2797 a	2738 a
V	1701 e	1692 e	2389 bc	2437 bc
P10	2037 d	2122 cd	2627 ab	2542 b
P10D	2116 cd	2071 d	2666 ab	2808 a
P20D	2040 d	2302 c	2675 ab	2753 a

TABELA 5.10 – Análise de variância para sorção de água

Fonte de variação	G.L	Quadrados médios	R.Q.M
1 – Eugenol	1	25,6758	62,84937***
2 – Monômero	1	0,06346	0,15535 n.s.
3 – Tratamento	4	2,84656	6,96782***
12 – ExM	1	0,12835	0,31416 n.s.
13 – ExT	4	0,57051	1,39648 n.s.
23 – MxT	4	5,73884	14,04753***
123 –ExMxT	4	1,17311	2,87153*
RESÍDUO	40	0,40853	-----

n.s. = não significante

* = significante ao nível de 5%

*** = significante ao nível de 0,1%

TABELA 5.11 - Médias dos valores de sorção de água ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$) dos fatores principais e valores críticos para contrastes. As médias acompanhadas por letras iguais não diferem significativamente entre si (Tukey 5%)

Eugenol					Tukey (5%)
Sem Eugenol		Com Eugenol			0,33
15,98 b		14,68 a			
Monômero					0,33
Sem EGDMA		Com EGDMA			
15,30 c		15,36 c			
Tratamento					0,74
C	V	P10	P10D	P20D	
14,75 d	15,43 de	15,06 d	15,36 de	16,05 e	

TABELA 5.12 - Médias dos valores de sorção de água ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$) correspondentes à interação *Monômero x Tratamento*. As médias acompanhadas por letras iguais não diferem significativamente entre si (Tukey 5% - valor calculado=1,05)

Monômero	Tratamento				
	C	V	P10	P10D	P20D
Sem EGDMA	14,58 ab	16,03 bc	15,82 bc	14,54 ab	15,52 b
Com EGDMA	14,91 ab	14,83 ab	14,30 a	16,18 bc	16,59 c

TABELA 5.13 - Médias dos valores de sorção de água ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$) correspondentes à interação *Eugenol x Monômero x Tratamento*. As médias acompanhadas por letras iguais não diferem significativamente entre si (Tukey 5% - valor calculado=1,49)

Tratamento	Monômero			
	Sem EGDMA		Com EGDMA	
	Sem Eugenol	Com Eugenol	Sem Eugenol	Com Eugenol
C	15,50 b	13,66 a	15,71 b	14,11 ab
V	16,44 bc	15,62 b	15,48 b	14,18 ab
P10	17,29 c	14,35 ab	14,67 ab	13,93 ab
P10D	15,05 ab	14,04 ab	16,62 bc	15,73 b
P20D	15,72 b	15,31 b	17,37 c	15,82 bc

TABELA 5.14 - Análise de variância para solubilidade

Fonte de variação	G.L	Quadrados médios	R.Q.M
1 – Eugenol	1	39,5299	283,3013***
2 – Monômero	1	0,10212	0,7319 n.s.
3 – Tratamento	4	9,32918	66,8598***
12 – ExM	1	0,02304	0,1651 n.s.
13 – ExT	4	1,90834	13,6766***
23 – MxT	4	2,54592	18,2459***
123 – ExMxT	4	0,79202	5,6762*
RESÍDUO	40	0,13953	-----

n.s. = não significante

* = significante ao nível de 5%

*** = significante ao nível de 0,1%

TABELA 5.15 - Médias de solubilidade da resina ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$) dos fatores principais e valores críticos para contrastes. As médias acompanhadas por letras iguais não diferem significativamente entre si (Tukey 5%)

Eugenol					Tukey (5%)
Sem Eugenol		Com Eugenol			0,19
3,22 a		4,84 b			
Monômero					0,19
Sem EGDMA		Com EGDMA			
3,99 c		4,07 c			
Tratamento					0,44
C	V	P10	P10D	P20D	
4,51 e	5,34 f	3,71 d	3,29 d	3,31 d	

TABELA 5.16 - Médias de solubilidade da resina ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$) correspondentes à interação *Eugenol x Tratamento*. As médias acompanhadas por letras iguais não diferem significativamente entre si (Tukey 5% - valor calculado=0,62)

Eugenol	Tratamento				
	C	V	P10	P10D	P20D
Sem Eugenol	3,73 b	4,97 c	2,27 a	2,42 a	2,71 a
Com Eugenol	5,29 cd	5,71 d	5,15 cd	4,16 b	3,91 b

TABELA 5.17 - Médias de solubilidade da resina ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$) correspondentes à interação *Monômero x Tratamento*. As médias acompanhadas por letras iguais não diferem significativamente entre si (Tukey 5% - valor calculado=0,62)

Monômero	Tratamento				
	C	V	P10	P10D	P20D
Sem EGDMA	4,59 c	5,91 d	3,85 bc	2,88 a	2,73 a
Com EGDMA	4,43 c	4,77 c	3,57 b	3,71 b	3,89 bc

TABELA 5.18 - Médias de solubilidade da resina ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$) correspondentes à interação *Eugenol x Monômero x Tratamento*. As médias acompanhadas por letras iguais não diferem significativamente entre si (Tukey 5% - valor calculado=0,87)

Tratamento	Monômero			
	Sem EGDMA		Com EGDMA	
	Sem Eugenol	Com Eugenol	Sem Eugenol	Com Eugenol
C	3,59 bc	5,60 de	3,88 c	4,97 d
V	5,76 de	6,05 e	4,17 c	5,37 de
P10	2,69 ab	5,01 de	1,85 a	5,29 de
P10D	1,90 a	3,86 c	2,95 b	4,47 cd
P20D	1,86 a	3,59 bc	3,56 bc	4,23 cd

6. DISCUSSÃO*

Módulo flexural (MF)

Gráfico 6.1 – Médias de MF da resina acrílica para o fator eugenol

* Os gráficos que representam as médias para acompanhar a discussão foram agrupados no início de cada epígrafe, visando facilitar sua localização durante a leitura; são apresentados na mesma seqüência em que são citados no texto.

As letras que acompanham os pontos que representam as médias, são indicativas das diferenças estatísticas encontradas (Tukey 5%).

Gráfico 6.2 – Médias de MF da resina acrílica para a interação eugenol x idade

Gráfico 6.3 – Médias de MF para a resina acrílica da interação eugenol x idade x monômero x tratamento

Gráfico 6.4 – Médias de MF da resina acrílica para a interação eugenol x tratamento

Gráfico 6.5- Médias de MF da resina acrílica para a interação eugenol x monômero x tratamento

Gráfico 6.6-Médias de MF da resina acrílica para a interação eugenol x idade x tratamento

Gráfico 6.7 – Médias de MF da resina acrílica para o fator idade

Gráfico 6.8 – Médias de MF da resina acrílica para a interação idade x tratamento

Gráfico 6.9 – Médias de MF da resina acrílica para a interação monômero x tratamento

Gráfico 6.10 – Médias de MF da resina acrílica para a interação idade x monômero x tratamento

Gráfico 6.11 – Médias de MF da resina acrílica para o fator tratamento

A tabela 5.1 mostrou significância para o fator eugenol, e a tabela 5.2 evidencia que os espécimes com eugenol alcançaram os menores MF. Isto vem confirmar os achados clínicos que motivaram o presente estudo; ou seja: o eugenol parece ter um efeito inibidor da polimerização da RAAQ, que se manifesta por uma queda na resistência mecânica. No entanto, a diferença entre as médias, embora significativa, não parece ser tão relevante quanto o que pode ser notado clinicamente; o gráfico 6.1 apresenta os valores numa escala de 0 a 3000 MPa.

Aparentemente, as resistências são semelhantes (diferem em menos de 12%). Porém, é preciso levar em consideração que esses valores foram obtidos computando médias de condições experimentais muito diversas; em algumas destas condições, as diferenças relativas foram bem mais altas: é o que evidenciará o estudo das interações que é feito a seguir.

A interação do fator eugenol com o fator idade foi significativa. O gráfico 6.2 evidencia que a queda de resistência em relação ao controle (eugenol ausente) é maior na idade de 30 minutos do que na de 50 horas, o que é notado pela maior inclinação da reta que une as médias referentes à idade de 30 minutos. Coincidentemente, o problema que ocorre no estágio inicial da polimerização é o que mais interfere com o trabalho do clínico, que se veria impedido de executar desgastes, polimento etc., enquanto o material não estivesse com sua polimerização suficientemente avançada. O achado parece concordar com os resultados obtidos por Gegauff & Rosenstiel (1987) que, ao testar a dureza Barcol de duas resinas acrílicas

que polimerizaram sobre amostras de resina previamente contaminadas com OZE, obtiveram reduções médias de 46% e 85% no tempo de 20 minutos e reduções em torno de 35% no tempo de uma semana. Reinhardt & Chalkley (1983) trabalhando com resina composta quimicamente ativada notaram uma dureza significativamente menor aos 1 e 10 dias, mas não aos 30 dias, quando a resina tinha polimerizado em contato com cimentos que continham eugenol.

A interação do fator eugenol com o fator monômero não foi significativa, de onde pode-se deduzir que, de modo geral, o monômero com maior quantidade de EGDMA não conseguiu alterar a ação do eugenol sobre a redução do MF; como as interações eugenol x idade x monômero e a interação dos quatro fatores também não foram significantes, pode-se precisar ainda que o monômero não altera a ação do eugenol em qualquer das idades consideradas e independentemente do tratamento aplicado. Existiria uma única exceção, na realidade desprovida de importância prática, que pode ser visualizada analisando o gráfico 6.3 da interação dos quatro fatores: é o caso dos corpos-de-prova do tratamento P20D que polimerizaram em ausência de eugenol e ensaiados aos 30 minutos. Neste caso específico, a adição de EGDMA ao monômero foi responsável pelo aumento significativo do MF, embora o efeito não tenha sido suficiente para tornar significativa a interação.

A interação eugenol x tratamento foi significativa evidenciando que os diferentes tratamentos podem influir de modo diferente (aumentando ou

diminuindo) no MF, conforme o eugenol esteja ou não presente. A análise desta interação permite afirmar:

- Quando o eugenol está ausente (confrontar gráfico 6.4), a vaselina provoca uma queda significativa do MF, enquanto os outros tratamentos não interferem significativamente quando comparados ao controle. Esta é uma característica interessante, pois indica que, na dúvida de que se existe ou não a contaminação do eugenol, poderia ser aplicado rotineiramente qualquer um desses três tratamentos sem perigo de prejudicar o MF. Existiria uma exceção apontada pela significância da interação eugenol x monômero x tratamento: como pode ser notado no gráfico 6.5, quando o eugenol está ausente e não foi acrescido o EGDMA no monômero, a aplicação do tratamento P20D conduz a resultados de MF significativamente menores do que o respectivo controle (tratamento C, eugenol ausente e sem EGDMA), deixando claro que, se não houver um monômero especial (com EGDMA acrescido) e não houver certeza da existência de contaminação com eugenol, é preferível não arriscar a aplicação do tratamento P20D. Esta constatação experimental é dificilmente explicável pelos mecanismos de polimerização. Comparando as médias de eugenol ausente e monômero sem EGDMA no gráfico 6.5 pode-se interpretar que o acréscimo de PB e DMT pode prejudicar o comprimento das cadeias poliméricas por promover o início da polimerização num número de sítios exageradamente grande, o que limitaria o comprimento médio de cada cadeia. Assim, a adição do agente de ligação cruzada seria fundamental para a recuperação do MF por

aumento do comprimento das cadeias conseqüente à sua ramificação. Porém se for aceita como válida esta hipótese, que explicaria o resultado obtido com o tratamento P20D, deveria se notar também uma melhora do MF no caso do tratamento P10D sem eugenol e com acréscimo de EGDMA, fato que não foi verificado na prática. Outra explicação, considerando que um possível excesso de DMT poderia ter atuado como plastificante não se coaduna com os resultados obtidos no que se refere à solubilização e sorção de água. O achado fica, assim, sem uma explicação plausível.

- Quando o eugenol está presente:
 - a) O tratamento “controle” (confrontar gráfico 6.4), ou seja, não intervir, não é uma boa opção: nota-se uma queda muito acentuada do MF. A significância da interação eugenol x idade x tratamento aponta uma exceção a esta regra válida para o tratamento controle que pode ser visualizada na análise do gráfico 6.6: os espécimes com 50 horas de idade não apresentam diferenças significativas com os respectivos controles, embora pareça existir uma clara tendência em serem menos resistentes.
 - b) A tentativa de isolar do eugenol a resina que está polimerizando com uma camada de vaselina sólida é fortemente contra-indicada pelos resultados obtidos (gráfico 6.4). De modo geral, parece ser preferível deixar a resina polimerizar em contato com eugenol apenas do que com eugenol “protegido” por vaselina: é a conseqüência que se pode tirar da diferença significativa entre as

médias do tratamento C e V no caso do eugenol estar presente. Este efeito da vaselina sobre o MF não era esperado, já que muitos clínicos utilizam intuitivamente a vaselina para tentar minimizar o efeito do eugenol ou como uma rotina quando se quer evitar que a RAAQ adira ao substrato sobre o qual está polimerizando. Para este último caso seria recomendável a utilização da pomada de PanOxyl, tal como é vendida no comércio (tratamento P10): falta apenas provar seu poder “isolante” (de evitar a “adesão” indesejada), pois as médias referentes ao tratamento P10 são semelhantes aos controles respectivos. A análise do gráfico 6.6 — tratamento V — pode ajudar a entender melhor o motivo pelo qual os clínicos talvez não notem o prejuízo que traz a tentativa de isolamento com vaselina quando presente a contaminação com eugenol. Como pode ser notado, a média de MF para o tratamento V com eugenol presente não difere da do tratamento C, na idade de 30 minutos, que é melhor avaliada em termos clínicos, ou seja: utilizar uma camada de vaselina para se proteger a resina do efeito inibidor do eugenol não traz nenhuma piora detectável no período inicial, embora a queda da resistência seja muito acentuada com a idade de 50 horas.

- c) O tratamento P10, de modo geral (gráfico 6.4), não contribui suficientemente para minimizar o efeito do eugenol, já que a média não difere do controle, que não recebeu tratamento. No entanto, a análise do gráfico 6.6 permite concluir que ajuda a melhorar

significativamente a resistência aos 30 minutos, sem conseguir resolver o problema da queda de resistência com 50 horas.

- d)** Os tratamentos P10D e P20D, avaliados pela óptica do gráfico 6.4, produzem resultados melhores do que não fazer nada (controle com eugenol presente) embora não resolvam totalmente o problema, quando se considera globalmente as idades, já que as médias obtidas são significativamente inferiores às do controle sem eugenol. No entanto, da óptica do gráfico 6.6, pode-se dizer que os tratamentos P10D e P20D, quando o eugenol está presente, produzem resultados que não diferem significativamente do controle sem eugenol, já que todas as médias com 50 horas são acompanhadas da letra “a”, e todas as médias com 30 minutos são acompanhadas da letra “d”. O gráfico 6.3 confirma este achado, mostrando que os tratamentos P10D e P20D parecem resolver bem o problema na idade de 30 minutos, e também com 50 horas. Na realidade, seria necessário avaliar até que ponto é clinicamente relevante a tendência de queda das médias de MF com 50 horas. O mais importante, clinicamente falando é que a resina ganhe o quanto antes a rigidez suficiente para permitir realizar os ajustes do provisório mediante desgaste mecânico, que não pode ser realizado enquanto a resina apresentar consistência borrachóide.

A significância do fator idade era de se esperar já que, evidentemente, a RAAQ não alcança sua total polimerização em 30 minutos. O gráfico 6.7 mostra que, de modo geral, os espécimes com 30 minutos

atingem um valor de MF de 75% do valor médio com 50 horas. Isto é compatível com os achados de Harrison *et al.* (1977). Os autores investigaram o efeito do tempo de armazenamento na resistência de espécimes construídos pela colagem de porções construídas em RAAQ ou em RAAT e unidas com RAAQ. As idades avaliadas foram com 1 hora, 24 horas, 7 dias e 30 dias, com estocagem em água. Verificaram que a resistência alcançou um valor máximo aos 7 dias, sendo que 95% deste valor foi atingido com 24 horas de estocagem. Concluíram ainda que os valores mais baixos após 1 hora de estocagem, eram devidos à polimerização incompleta, e após 30 dias, pela sorção de água.

Os valores de MF encontrados no presente estudo, para 50 horas de armazenamento (confrontar gráfico 6.7), estão de acordo com alguns trabalhos consultados. Bates *et al.*, (1977) encontraram valores de MF, para uma marca de RAAQ, que variaram de 2246 a 2532 N/mm²; para Ruyter & Svendsen (1980), os valores encontrados variaram de 2180 a 2430 N/mm² para o mesmo material; Stafford *et al.* (1980), detectaram MF da ordem de 2400 N/mm². Os autores citados determinaram o MF seguindo a especificação nº12 da ADA.

A interação idade x monômero não foi significativa, de onde pode-se deduzir que, mesmo introduzindo EGDMA, os espécimes com idade de 50 horas sempre resistiram mais do que os correspondentes aos 30 minutos. A interação idade x tratamento foi significativa, evidenciando que o fator idade teve influência sobre o fator tratamento; ou seja, dependendo da idade, pelo menos um tratamento comportou-se de maneira diferente. É o que se

observa na análise do gráfico 6.8. Comparando o efeito dos tratamentos com os respectivos controles nota-se que, aos 30 minutos, os tratamentos P10, P10D e P20D produzem resultados significativamente melhores. Porém, na idade de 50 horas o tratamento P10 produz resultado significativamente inferior ao seu controle e os tratamentos P10D e P20D um resultado semelhante.

O fator monômero não foi significativo, de onde pode-se deduzir que a adição de EGDMA não teve influência no MF. Esta observação vai ao encontro com a maioria dos estudos consultados¹.

A interação monômero x tratamento foi significativa: o gráfico 6.9 ajuda a identificar que o tratamento P20D seria o responsável pela interação; o gráfico 6.10, da interação idade x monômero x tratamento, que também foi significativa, deixa claro que o tratamento P20D só se comporta de modo diferente aos 30 minutos. O gráfico 6.5 da interação eugenol x monômero x tratamento complementa a informação anterior evidenciando que o tratamento P20D só foi diferente aos 30 minutos quando o eugenol esteve ausente; ou seja: o EGDMA adicionado ao monômero ajudaria para que o tratamento P20D produzisse uma resina com maior MF só quando o eugenol esteve ausente e, portanto, não resolvendo o problema que motivou este estudo.

O fator tratamento foi também significativo, como também a maior parte das interações, já discutidas, em que se encontra presente. O gráfico 6.11 evidencia o motivo principal da significância deste fator: uma queda acentuada da resistência quando foi utilizada a vaselina; por outro lado, o

tratamento P20D conduziu a resistências significativamente maiores do que o controle. Como foi visto ao tratar da interação eugenol x monômero x tratamento (gráfico 6.5), esse aumento da resistência média do tratamento P20D poderia ser atribuído ao grande aumento do MF na condição de eugenol ausente e com acréscimo do EGDMA.

Sorção de água e solubilidade (W_{sp} e W_s)

Gráfico 6.12 – Médias de W_{sp} para a resina acrílica para o fator eugenol

Gráfico 6.13 – Médias de W_s para a resina acrílica para o fator eugenol

Gráfico 6.14 – Médias de Wsp para a resina acrílica para o fator tratamento

Gráfico 6.15 – Médias de Ws para a resina acrílica para o fator tratamento

Gráfico 6.16 – Médias de Wsp para a resina acrílica para a interação eugenol x monômero x tratamento

Gráfico 6.17 – Médias de Ws para a resina acrílica para a interação eugenol x monômero x tratamento

Seria de esperar que estas duas propriedades apresentassem um comportamento complementar: uma maior sorção de água deveria estar acompanhada por um valor mais alto de solubilidade (ou material solúvel). Parece razoável pensar assim, já que uma maior quantidade de água poderia se alojar nos espaços que ficariam vazios pela perda de material solúvel.

No entanto, o que primeiramente chama a atenção ao focalizar o fator eugenol (gráficos 6.12 e 6.13), significante para as duas propriedades, é a inversão de valores observada, indicando que os espécimes com eugenol presente tiveram as menores sorções e as maiores solubilidades. A explicação que poderia se dar a este fato inesperado está relacionada com a pequena espessura dos cp estudados (0,5 mm, em média), que permitiria uma difusão razoavelmente homogênea do eugenol contaminante no corpo da resina. É conhecido o caráter hidrófobo do eugenol e sua baixa solubilidade em água (0,02% segundo Wilson & Batchelor, 1970); assim, quando presente, interferiria na polimerização facilitando a ocorrência de resíduos lixiviáveis de baixo peso molecular (o que aumentaria a taxa de material solúvel²) enquanto conferiria um caráter hidrófobo ao material (o que diminuiria a sorção de água).

O fator monômero não foi significante³, assim como a maior parte das suas interações; as exceções à regra geral que a adição de EGDMA não interfere nestas propriedades, serão discutidas adiante.

Os gráficos 6.14 e 6.15, referentes ao fator tratamento, mostram novamente que, de modo geral, as mais altas sorções de água estão associadas a menores solubilidades. A única exceção seria a do tratamento V, que apresentou a solubilidade significativamente mais alta e uma tendência a apresentar maior sorção de água.

Os gráficos da interação significativa de maior ordem, 6.16 e 6.17 são os que mais podem auxiliar a compreender o fenômeno. Nota-se, em primeiro lugar, que as linhas que unem as médias em que o eugenol esteve presente, se encontram ocupando os lugares mais baixos para a sorção e os mais altos para solubilidade, reforçando o que foi dito ao tratar do fator eugenol. Observa-se também que são poucas as médias que ultrapassam significativamente os controles (médias acompanhadas por letra superior a “b” para a sorção, e superior a “c” para solubilidade). O mais interessante de se notar é que a presença de eugenol, em nenhum caso supõe uma ameaça ao aumento da sorção de água. No que se refere à solubilidade ela é significativamente aumentada pela presença de eugenol, desde que não sejam aplicados os tratamentos P10D e P20D independente da presença ou não de EGDMA adicional. Quando o monômero sem EGDMA foi usado, a vaselina também conseguiu provocar aumento significativo da solubilidade, em comparação com o controle.

1 Arima et al. (1995), verificaram que um aumento na concentração de agente de ligação cruzada nas RAAQ, produziu de maneira geral, um aumento no módulo de elasticidade e resistência flexural em comparação com o mesmo material sem agente. No entanto, segundo os autores, uma concentração maior que 15% poderia causar uma diminuição na resistência à tração e ao impacto. Verificaram que não só a concentração do agente de ligação, mas também a sua estrutura e composição são responsáveis pelas características físicas e mecânicas. Num trabalho publicado em seqüência, Arima *et al.* (1996) verificaram uma atuação limitada de diversos agentes de ligação cruzada. Este fenômeno foi explicado como decorrência da presença residual de monômeros não reagidos (incluem-se os agentes de ligação cruzada em excesso) que podem atuar como

plastificantes, diminuindo as propriedades mecânicas. Segundo os autores, a copolimerização entre o MMA com algum dimetacrilato tem uma baixa eficiência de formação de ligações cruzadas com o excesso de dimetacrilato, podendo ser atribuído à ciclização e copolimerização incompleta das insaturações, resultando em desperdício de agente de ligação cruzada. Quando ocorre uma reação numa insaturação, a reatividade da outra dupla ligação remanescente pode diminuir, trazendo como consequência a presença residual de grupamentos pendentes não reagidos.

Harrison *et al.* (1978) avaliaram o efeito da adição de agente de ligação cruzada em algumas propriedades físicas na RA. Os autores concluíram que a adição de EGDMA não influenciou na resistência à abrasão e ao impacto, pois as limitações geométricas da rede polimérica previnem os 100% de eficiência de ligações cruzadas. A reação de ligação cruzada é complexa, e como as temperaturas de polimerização estão abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g) do PMMA. O EGDMA não reagido, sob forma de monômero residual ou como cadeias pendentes irá atuar então como plastificante. Neste sentido, Hill (1981) também verificou que este componente tem pouco efeito nas propriedades mecânicas das resinas acrílicas com peso molecular maior que 10^5 g/Mol. Isto se deve provavelmente à sua baixa eficiência como agente de ligação cruzada. Acredita-se que a maior parte do EGDMA polimerize numa cadeia única, sendo mais favorável uma temperatura de cura mais alta para se chegar a uma efetiva ligação cruzada. O EGDMA não polimerizado com seus grupamentos metacrílicos disponíveis age como plastificante neutralizando a maioria das vantagens deste tipo de ligação.

Jagger & Huggett (1990) ao avaliarem a ação dos agentes de ligação cruzada na sorção de água em RA, verificaram que os mesmos promovem a formação de uma rede de cadeias cruzadas durante a polimerização, mas com limites. Os limites parecem ser decorrentes de restrições geométricas do polímero e do aumento progressivo da viscosidade, que evitando a reação de ligação cruzada se complete; assim o MMA e EGDMA não reagidos ficam com alguns dos seus grupamentos reativos disponíveis, mas sem se ligar efetivamente a outras cadeias.

Para Loshaek & Fox (1953), na copolimerização de um conjunto vinílico bifuncional (agente de ligação cruzada) com outro monofuncional, suspeitou-se que o número de ligações cruzadas produzidas não era proporcional ao número de moléculas bifuncionais empregadas. A eficiência da reação de cruzamento de cadeias foi determinada pela fração de monômero divinílico que reage em ambas extremidades. Os autores buscaram determinar as insaturações residuais de copolímeros de metilmetacrilato com glicol dimetacrilato e a fração de moléculas que reagiram em ambas extremidades (portanto, a eficiência do agente). O método usado para se determinar tal eficiência, foi baseado na contração volumétrica molar que ocorre pela ruptura das insaturações durante a copolimerização. Para o EGDMA o valor teórico de copolimerização deste com MMA, produziria contração de $23 \text{ cm}^3/\text{Mol}$. No entanto, o valor prático encontrado por análise *Infrared*, foi de $14,8 \text{ cm}^3/\text{Mol}$, indicando uma eficiência em torno de 64% de duplas ligações reagidas. As eficiências de conversão são muito dependentes da concentração e estrutura do agente de ligação cruzada. Para o EGDMA a eficiência de conversão diminui exponencialmente quando sua fração molar dentro do copolímero aumenta até 0,15, permanecendo praticamente constante a partir daí. Para os copolímeros contendo EGDMA, a eficiência é limitada por restrições geométricas nas movimentações dos grupamentos vinílicos unidos à rede de cadeias cruzadas. Com base em considerações eletrônicas e espaciais, uma molécula divinílica que já esteja unida à rede de cadeias cruzadas, apresenta, para o grupamento vinílico pendente, uma reatividade menor do que a molécula livre. Isso porque estes grupos pendentes reagem por último durante polimerização em virtude de uma série de fatores. Entre tais fatores está presente a diminuição na taxa de difusão dos radicais livres com o aumento da viscosidade, decorrente da conversão do monômero em polímero. Consequentemente, ocorre uma diminuição da terminação e propagação das reações por radicais livres. Assim, um monômero móvel irá polimerizar mais rapidamente do que aquele preso à rede de cadeias cruzadas, este último reagindo em estágios mais posteriores.

As restrições na difusibilidade destes grupamentos vinílicos pendentes pode ser suficiente não apenas para diminuir sua reatividade como até evitá-la. A colisão entre um grupamento vinílico não reagido e um radical é condição necessária para que a reação ocorra. Tais colisões poderão ser imprevisíveis se a taxa de difusão entre os reagentes for muito baixa, ou seja, se o sistema polimérico chega ao seu estado vítreo (ou viscosidade de

10^{13} poise) durante a polimerização, ou se a distância entre tais grupamentos não reagidos se torna muito grande. O primeiro efeito citado será importante se a temperatura de polimerização estiver abaixo da temperatura de transição vítrea T_g no sistema completamente polimerizado, limitando sua eficiência. Nestes casos a eficiência do agente pode ser aumentada, aumentando a temperatura de polimerização. Quando a T_g é maior que a temperatura de polimerização (como no caso do EGDMA) o fator limitante será então, a limitação geométrica na movimentação dos grupamentos pendentes unidos à rede de cadeias cruzadas. Acredita-se que estes grupamentos pendentes falham em reagir devido ao volume dos elementos ou domínios aos quais, os grupos vizinhos não conseguem sobrepor-se. O volume ou domínio disponível de um grupo particular dependerá de magnitude da movimentação térmica de ambas cadeias pendentes e da porção da rede à qual ela está unida. Os autores verificaram que a eficiência de um agente de ligação cruzada divinílico poderá ser aumentada, utilizando agentes com cadeias longas e flexíveis e aumentando a temperatura de polimerização até que ela exceda a T_g do copolímero. Como a maioria dos copolímeros divinílicos estudados possuía uma T_g em torno de 60°C, os autores recomendaram a elevação da temperatura de polimerização até 150°C.

Ruyter & Svendsen (1980) também concordaram na opinião de que o agente de ligação cruzada nas resinas acrílicas para base de dentaduras possui ação limitada. Para eles, a reatividade de cada grupo metacrílico do EGDMA parece ser bastante similar ao MMA. No entanto, após a reação do primeiro grupo, o segundo fica pendente, com uma reatividade reduzida na ordem de 7,5 a 10 vezes. A conversão final da copolimerização entre MMA e EGDMA diminui de tal maneira com o conteúdo de agente de ligação cruzada, que algum monômero residual resta após a polimerização, sendo sua quantidade, uma função da temperatura de polimerização. Na presença de EGDMA é provável que para uma conversão incompleta, a relação do MMA remanescente com os grupos metacrílicos pendentes diminui com o aumento do agente de ligação cruzada no líquido. Assim, a presença dos grupos metacrílicos pendentes resultantes do excesso do agente não reagido na matriz pode agir como plastificante. Este efeito é devido à separação causada entre cadeias, pelos grupos metacrílicos pendentes. Os autores observaram que principalmente para as resinas autopolimerizadas, a estrutura do agente de ligação cruzada tem um efeito marcante sobre a resistência flexural do material. Para os materiais testados, aqueles que possuíam um agente de ligação cruzada com cadeia mais longa (1,4 butildimetacrilato ou 1,4 BDMA) foram mais resistentes do que aqueles com EGDMA, possivelmente pela maior reatividade do segundo grupo metacrílico do 1,4 BDMA em relação ao mesmo grupo no EGDMA. Isto pode ser explicado pelo fato da distância entre os 2 grupos metacrílicos do 1,4 BDMA ser maior do que no EGDMA, facilitando assim a reação. Para os autores não há relação direta entre a resistência flexural e o conteúdo inicial de EGDMA nos materiais autopolimerizados.

Wolff (1962) descreveu a ação dos agentes de ligação cruzada afirmando que a estrutura molecular da resina acrílica comum é uma cadeia longa com vários radicais combinados. Os átomos nas cadeias são mantidos juntos através de ligações químicas, mas as forças coesivas entre as cadeias das resinas acrílicas sem agente de ligação cruzada são apenas de origem elétrica conhecidas como ligações secundárias. Geralmente a resina possui alguma resistência mecânica apenas quando seu grau de polimerização é relativamente alto, (em torno de 150 a 200 unidades monoméricas). Os agentes de ligação cruzada, possuem pelo menos dois grupos bifuncionais, proporcionando uma ligação covalente entre as cadeias poliméricas. No entanto, apenas cerca de um terço das duplas ligações do agente reagem a fim de formar ligações cruzadas durante a sua copolimerização com o MMA. Assim, o agente de ligação cruzada leva a duas reações possíveis: o enrijecimento pelas ligações cruzadas e o efeito plastificador dos grupamentos metacrílicos não reagidos.

Lamb *et al.* (1982) avaliaram a perda de monômero em solução aquosa de uma marca de resina acrílica autopolimerizável. Os autores observaram que esta remoção obedecia dois processos: difusão do monômero através do polímero e sob forma de macrorradicais livres que polimerizariam no interior da matriz, melhorando inclusive as propriedades mecânicas da RAAQ (confrontar Harrison *et al.*, 1977).

Baker *et al.* (1988) sugeriram que a redução na concentração de MMA se deve provavelmente a mecanismos de hidrólise do MMA, resultando em metanol e ácido metacrílico. Uma parcela muito pequena poderia ser perdida por evaporação. Além disto, os

níveis de monômero nas RAAQ continuam a decrescer com o tempo devido à contínua polimerização do material e pela lixiviação de monômero para o meio.

3

A influência do agente de ligação cruzada na sorção de água é assunto um tanto controverso. Para Rose *et al.* (1955) a adição de EGDMA ao MMA não alterou significativamente a sorção de água da resina. Corroborando estes autores, Jagger & Huggett (1990) também não encontraram uma diminuição significativa na sorção de água com o aumento na concentração de agente de ligação cruzada. No entanto para Arima *et al.* (1995) e Arima *et al.* (1996), a sorção de água foi significativamente diminuída quando se aumentava a concentração deste componente. Este fenômeno segundo os autores parece ser também dependente da estrutura química do agente e não apenas da concentração do agente de ligação cruzada.

7. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos e dentro das condições do experimento é lícito concluir que:

1. A presença de eugenol durante a polimerização das RAAQ sem aditivos provocou:
 - 1.1 Queda significativa de módulo flexural com 30 minutos e apenas uma tendência de diminuição com 50 horas
 - 1.2 Diminuição significativa da sorção de água
 - 1.3 Aumento significativo da solubilidade
2. Os tratamentos superficiais P10D e P20D aplicados durante a polimerização conseguem reverter os efeitos negativos da presença do eugenol sobre o módulo flexural, independentemente da presença ou não do EGDMA adicional no monômero da mistura. Nesses casos, nem a sorção de água nem a solubilidade são afetadas significativamente quando comparados com a resina em condições controle.

3. O tratamento com vaselina, visando diminuir os efeitos negativos do eugenol é altamente contra-indicado devido a:

3.1 diminuição significativa acentuada do módulo flexural independentemente da idade considerada e da presença ou não de EGDMA adicional no monômero, embora não tenha conduzido à alteração significativa da sorção de água nem da solubilidade (só quando o monômero da mistura continha EGDMA adicional)

3.2 provocar piora significativa da solubilidade quando o monômero de mistura não continha EGDMA adicional

4. O tratamento P10 teve um comportamento pouco seguro por não ter anulado os efeitos da presença do eugenol em todas as propriedades e situações estudadas, provocando queda significativa do módulo flexural nas 50 horas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS *

1. AMERICAN DENTAL ASSOCIATION. Revised American Dental Association Specification nº12 for denture base polymers. **J Am Dent Assoc**, v.90, n.2, p.39-50, Feb. 1975.
2. ANBAR, M.; MEYERSTEIN, D.; NETA, P. The reactivity of aromatic compounds toward hydroxyl radicals. **The Journal of Physical Chemistry**. v.70, n.8, p.2660-2661, Aug. 1966.
3. ANUSAVICE, K.J. **Phillips' science of dental materials**, 10. ed. Philadelphia: Saunders, 1996. p.211-284.
4. ARIMA, T.; MURATA, H.; HAMADA, T. Properties of highly cross-linked autopolymerizing relined acrylic resins. **J Prosthet Dent**, v.73, n.1, p.56-59, Jan. 1995.

* De acordo com NBR-6023 da Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1989. Abreviatura de periódicos segundo "Index to Dental Literature".

5. 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**, v.23, n.7, p.476–480, Jul. 1996.
6. BACHMANN, M.; PAUL, S.J.; LÜTHY, H.; SCHÄRER, P. Effect of cleaning dentine with soap and pumice on shear bond strength of dentine-bonding agents. **J Oral Rehabil**, v.24, n.6 ; p.433-438, 1997
7. 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**, v.67, n.10, p.1295 - 1299, Oct. 1988.
8. BALDISSARA, P.; COMIN, G.; MARTONE, F.; SCOTTI, R. Comparative study of the marginal microleakage of cements in fixed provisional crowns. **J Prosthet Dent**, v.80, n.4, p.417-422, Oct. 1998.
9. BATES, J.F.; STAFFORD, G.D.; HUGGETT, R.; HANDLEY, R.W. Current status of pour type denture base resins. **J Dent**, v.5, n.3, p.177-189, 1977.
10. BECKER, R.M.; HUME, W.R; WOLINSKY, L.E. Release of eugenol from mixtures of ZOE “In Vitro”. **The Journal of Pedodontics.**, v.8, n.57, p.71-77, 1983.

11. BEHREND, D.A. Temporary protective restoration in crown and bridge work. **Aust Dent J**, v.12, n.5, p.411-416, Oct. 1967.
12. BEVAN, E.M.; EARNSHAW, R. The role of water sorption in the solvent crazing of a acrylic resins. Part I: **Aust Dent J** , v.13, n.4, p.265-273, 1968.
13. BEVAN, E.M.; EARNSHAW, R. The role of water sorption in the solvent crazing of acrylic resins: Part II. **Aust Dent J**, v.14, n.3, p.190–196, 1969.
14. DENISOV, E.T.; DROSDOVA, T.I. Reactivity of phenoxy radicals. factors determining the activity of oxygen-centered radicals in reactions with C-H and O-H bonds. **Kinetics and Catalysis.**, v.38, n.1, p.35-43, 1997.
15. DeWALD, J.P.; MOODY, C.R.; FERRACANE, J.L. Softening of composite resin by moisture and cements. **Quintessence Int**, v.19, n.9, p.619-621, 1988.
16. FISHER, D.W.; SHILLINGBURG Jr., H.T; DEWHIRST, R.B. Indirect temporary restorations. **J Am Dent Assoc**, v.82, n.1, p.160-163, Jan. 1971.

17. FRITTS, K.W.; THAYER, K.E. Fabrication of temporary crowns and fixed partial dentures. **J Prosthet Dent**, v.30, n.2, p.151-155, Aug. 1973.
18. GANSS, C.; JUNG, M. Effect of eugenol - containing temporary cements on bond strength of composite to dentin. **Oper Dent**, v.23, n.2, p.55-62, 1998.
19. GEGAUFF, A.G.; ROSENTIEL, S.F. Effect of provisional luting agents on provisional resin additions. **Quintessence Int**, v.18, n.12, p.841-845, 1987.
20. HARRISON, A.; BELTON, E.L.; MEADES, K. Do self-curing acrylic resin repairs gain strength with age? **J Dent**, v. 5, n. 4, p.334–338, 1977.
21. HARRISON, A.; HUGGETT, R.; JAGGER, R. The effect of a cross – linking agent on the abrasion resistance and impact strength of an acrylic resin denture base material. **J Dent**, v .6, n.4, p.299-304, 1978.
22. HORNER, L.Von; SCHWENK, E. Über die polymerisation von vinilverbindungen durch das system: Diacylperoxyd-tertiäres amin. **Justus Liebigs Annalen der Chemie**. v.566, n.69, p.69-80, 1950.

23. HOSHIAI, K.; TANAKA, Y.; HIRANUMA, K. Comparison of a new autocuring temporary acrylic resin with some existing products. **J Prosthet Dent** , v .79, n. 3, p.273–277, Mar. 1998.
24. HOTZ, P.; SCHLATTER, D.; LUSSI, A. The modification of the polymerization of composite materials by eugenol-containing temporary fillings. **Schweiz Monatsschr Zahnmed**, v.102, n.12, p.1461-1466, 1992. [abs].
25. HUME, W.R. An Analysis of the release and the diffusion through dentin of eugenol from Zinc oxide-eugenol mixtures. **J Dent Res**, v.63, n.3, p.881-884, Jun. 1984.
26. ILBAY, S.G; GÜVERNER, S.; ALKUMURU, H.N. Processing dentures using microwave technique. **J Oral Rehabil**, v.21, n.1 , p.103-109, 1984.
27. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. Dentistry-denture base polymers. Switzerland: ISO, 1988. 8p.(ISO n° 1567).
28. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. Dentistry-resin based filling materials. Switzerland: ISO, 1988. p.8.(ISO n° 4049) [Technical corrigendum 1].

29. JAGGER, R.G.; HUGGETT, R. The effect of cross – linking on sorption properties of a denture-base material. **Dent Mater**, v.6,n. 4 p.276–278, Oct. 1990.
30. JEROLIMOV, V.; BROOKS, S.C.; HUGGETT, R.; BATES, J.F. Rapid curing of acrylic denture-base materials. **Dent Mater**, v.5, n.1, p.18–22, Jan. 1989.
31. KNIGHT, R.M. Temporary restorations in restorative dentistry. **J Tenn S Dent Assn**, v.47, n.4, p.346-349, 1968.
32. LAL, J.; GREEN, R. Effect of amine acceleration on the polymerization of methyl methacrylate with benzoyl peroxide. **J Polymer Sci**, v.17, p.403-409, 1955.
33. LAL, J.; GREEN, R. Polymerization of methyl methacrylate by salts of n,n-dialkyl aryl amines and o-benzoil sulfimide. **J Polymer Sci**, v.18, p.430-431, 1955.
34. LAMB, D.J.; ELLIS, B.; PRIESTLEY, D. Loss into water of residual monomer from autopolymerizing dental acrylic resin. **Biomaterials**, v.3, n.3, p.155-159, 1982.

35. LINGARD, G.L.; DAVIES, E.H.; VON FRAUNHOFER The interaction between lining materials and composite restorative materials. **J Oral Rehabil**, v.8 n.2, p.121-129, 1981.
36. LOSHAEK, S.; FOX, T.G. Cross-linked polymers. I. Factors influencing the efficiency of cross-linking in copolymers of methyl methacrylate and glycol dimethacrylates. **Am Chem Soc** , v.73, p.3544–3550, 1953.
37. MACCHI, R.L.; CAPURRO, M.A.; HERRERA, C.L.; CEBADA, F.R.; KOHEN, S. Influence of endodontic materials on the bonding of composite resin to dentin. **Endod Dent Traum**. v.8, n.1 ,p.26-29, Feb. 1992.
38. MERYON, S.D.; JOHNSON, S.G.; SMITH, A.J. Eugenol release and the cytotoxicity of different zinc oxide-eugenol combinations. **J Dent**, v.16, n.2, p.66-70, 1988.
39. MOJON, P.; HAWBOTT, E.B.; MacENTEE, M.I. A comparison of two methods for removing zinc oxide-eugenol provisional cement. **Int J Prosthodont**, v.5, n.1, p.78-84, 1992.
40. MOLNAR, E.J. Residual eugenol from zinc oxide-eugenol compounds. **J Dent Res**, v 46, n.4, p.645-649, Aug. 1967.

41. MUMFORD, J.D.; FERGUSON, H.W. Temporary restorations and dressings. **The dental practitioner.**, v.9, n.5, p.121-124, Jan.1959.
42. NESMEYANOV, A.N.; NESMEYANOV, N.A. **Fundamentals of organic chemistry**. 2. ed. Moscow: 1974a. v.1. 454 p.
43. NESMEYANOV, A.N.; NESMEYANOV, N.A. **Fundamentals of organic chemistry**. 2. ed. Moscow: 1974b. v.3. 439 p.
44. NESMEYANOV, A.N.; NESMEYANOV, N.A. **Fundamentals of organic chemistry**. 2. ed. Moscow: 1974c. v. 4. 476 p.
45. PARKER, S.; MARTIN, D.; BRADEN, M. Soft acrylic resin materials containing a polymerisable plasticiser I: mechanical properties. **Biomaterials** , v.19, n.18; p.1695-1701, 1998.
46. PHILLIPS, R.W. **Materiais dentários de Skinner**. 8. ed. Editora Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 1982. p.113-137.
47. POWELL, T.L.; HUGET, E.F. Effects of cements and eugenol on properties of a visible light cured composite. **Ped Dent**, v.16, n.2, p.104-107, 1993.

48. REINHARDT, J.W.; CHALKLEY, Y. Softening Effects of Bases on Composite Resins. **Clinical Prev Dent**, v. 5, n. 2, p.9-12, Mar. 1983.
49. ROSE, E.E.; LAL, J.; GREEN, R.; CORNELL, J. Direct resin filling materials: Coefficient of thermal expansion and water sorption of polymethyl methacrylate. **J Dent Res**, v.34, n.4, p.589–596, Aug 1955.
50. ROSE, E.E.; LAL, J.; GREEN, R. Effects of peroxide, amine and hidroquinone in varying concentration on the polymerization rate of polymethyl methacrylate slurries. **J Am Dent Assoc**, v.56, p.375-381, 1958.
51. ROTBERG, S.J.; deSHAZER, D.O. The complexing action of eugenol on dentin. **J Dent Res**, v.45, n.2, p.307-310, Mar-Apr. 1966.
52. RUYTER, N.; SVENDSEN, S. Flexural properties of denture base polymers. **J Prosthet Dent**, v.43, n.1, p.95-104, Jan. 1980.
53. SKINNER, E.W.; PHILLIPS, R.W. **A ciência dos materiais odontológicos**. 2. ed. Livraria Atheneu Editora São Paulo, 1962. p.255 - 257.

54. SMITH, L.T.; POWERS, J.M.; LAAD, D. Mechanical properties of new denture resins polymerized by visible light, heat and microwave energy. **Int J Prosthodont**, v.5,n.4, p.315-320, 1992.
55. STAFFORD, G.D.; SMITH, D.C. Some studies of the properties of denture base polymers. **Br Dent J**, v.125, n.15, p.337-342, Oct. 1968.
56. STAFFORD, G.D.; HUGETT, R. Creep and hardness testing of some denture base polymers. **J Prosthet Dent**, v.39, n.6, p.682-687, Jun. 1978.
57. STAFFORD, G.D.; BATES, J.F.; HUGETT, R.; HANDLEY, R.W. A review of the properties of some denture base polymers. **J Dent**, v.8, n.4, p.292–306, 1980.
58. TAGER, A. **Physical chemistry of polymers**, 2. ed. MIR Publishers, Moscow, 1978. 642 p.
59. TAIRA, J.; IKEMOTO, T.; YONEYA, T.; HAGI, A.; MURAKAMI, A.; MAKINO, K. Essential OH phenyl propanoids. Useful as •OH scavengers? **Free Rad Res Comms**, v.16, n.3, p.197–204, 1992.

60. TERATA, R.; NAKASHIMA, K.; OBARA, M.; KUBOTA, M.
Characterization of enamel and dentine surfaces after removal of temporary cement - effect of temporary cement on tensile bond strength of resin luting cement. **Dent Mater J**, v.13, n.2, p.148-154, 1994.
61. THORPE, J.F.;WHITELEY, M.A. **Thorpe's dictionary of applied chemistry**. v.4, 4. ed. Longman's Green and Co. 1944. p.394-397
62. TJAN, A.H. L.; NEMETZ, H. Effect of eugenol-containing endodontic sealer on retention of prefabricated posts luted with an adhesive composite resin cement. **Quintessence Int** v.23, n.12, p.839-844, Dec. 1992.
63. VALLITTU, P.K.; Unpolymerized surface layer of autopolymerizing polymethyl methacrylate resin. **J Oral Rehabil**, v.26, n.3, p. 208–212, Mar. 1999.
64. WILSON, A.D.; BATCHELOR, R.F. Zinc oxide-eugenol cements: II. Study of erosion and disintegration. **J Dent Res**, v.49, n.3, p.593-598, 1970.
65. WOLLFF, E.M. The effect of cross linking agents on acrylic resins. **Aust Dent J**, v.7, p.439-444, Dec. 1962.

66. WOODY, T.L.; DAVIS, R.D. The effect of eugenol-containing and eugenol-free temporary cements on microleakage in resin bonded restorations. **Oper Dent**, v.17, n.5 ; 175-180, Sept. 1992.
67. YUNUS, N.; HARRISON, A.; HUGETT, R. Effect of microwave irradiation on the flexural strength and residual monomer levels on acrylic resin repair material. **J Oral Rehabil**, v.21, n.6, p.641-648, 1994.

SUMMARY

EFFECT OF EUGENOL ON THE HARDENING OF CHEMICALLY- ACTIVATED ACRYLIC RESINS AND EFFECTS OF A POSSIBLE PALLIATIVE TREATMENT

Specimens for flexural strength test (FS), water sorption test (W_{sp}) and soluble matter test (W_s) were built using a chemically-activated acrylic resin, according to ADA's n° 12 and ISO 1567 specifications. Using a metallic mould under room temperature of $37\pm 1^\circ\text{C}$, specimens were prepared with the mould placed on contaminated paper slab or not by 20 mg of eugenol. Five experimental conditions were tested: control (C), petrolatum (P), PanOxyl 10% (P10), PanOxyl 10% + DMT (P10D), PanOxyl 20% + DMT (P20D). Two types of monomer were tested: MMA as supplied by manufacturer and MMA + EGDMA. Flexural test was performed at 30 minutes or at 50 hours, after resin manipulation start. The W_{sp} and W_s analyses were performed after 7 days.

The results showed that eugenol significantly reduced the FS at 30 minutes. At 50 hours, only a trend of decrease was found. The presence of eugenol reduced the water sorption and increased the solubility of the specimens. P10D and P20D applied during polymerization reverted the

negative effect of eugenol on FS, regardless of the presence of the crosslinking agent. W_{sp} and W_s were not significantly altered. Petrolatum application reduced FS significantly, regardless of the storage time or the presence of EGDMA. Nevertheless when EGDMA was present, the petrolatum did not interfere with W_{sp} and W_s . In the absence of EGDMA, petrolatum increased resin solubility.

Treatment with P10 was not reliable, because it was not effective for all the properties studied and, moreover, it led to a significant decrease in FS at 50 hours.

APÊNDICE

A tabela A.1 apresenta 40 médias de módulo flexural (MPa) dos espécimes em resina acrílica para a interação *eugenol x idade x monômero x tratamento*. Os valores das células indicam a probabilidade de que a diferença entre a média da condição da linha e da coluna seja significativa (o que é indicado pela presença dos asteriscos). Os fatores e seus respectivos códigos, com os devidos níveis estudados foram:

Eugenol:

Ausente (1)

Presente (2)

Idade:

30 minutos (1)

50 horas (2)

Monômero:

EGDMA ausente (1)

EGDMA presente (2)

Tratamento superficial:

Tratamento controle (1)

Tratamento com vaselina (2)

Tratamento com PanOxyl 10 (3)

Tratamento com PanOxyl 10 e DMT (4)

Tratamento com PanOxyl 20 e DMT (5)

Tabela A.1 - Médias de módulo flexural para a interação *eugenol x idade x monômero x tratamento*

IDADE	MONOMERO	EUGENOL	TRATAMEN		{1} 2209,842	{2} 1813,260	{3} 2283,157	{4} 2208,193
1	1	1	1	{1}		,039578*	1,000000	1,000000
1	1	1	2	{2}	,039578*		,001905*	,041987*
1	1	1	3	{3}	1,000000	,001905*		1,000000
1	1	1	4	{4}	1,000000	,041987*	1,000000	
1	1	1	5	{5}	1,000000	,770295	,996085	1,000000
1	1	2	1	{6}	,000039*	,904221	,000039*	,000039*
1	1	2	2	{7}	,000039*	,973286	,000039*	,000039*
1	1	2	3	{8}	,017480*	1,000000	,000688*	,018644*
1	1	2	4	{9}	,999086	,989242	,848748	,999240
1	1	2	5	{10}	,987197	,999292	,637783	,988707
1	2	1	1	{11}	1,000000	,039578*	1,000000	1,000000
1	2	1	2	{12}	,026057*	1,000000	,001123*	,027724*
1	2	1	3	{13}	1,000000	,000112*	1,000000	,999999
1	2	1	4	{14}	1,000000	,062501	1,000000	1,000000
1	2	1	5	{15}	,210713	,000039*	,775061	,201789
1	2	2	1	{16}	,000039*	,403403	,000039*	,000039*
1	2	2	2	{17}	,000039*	,957595	,000039*	,000039*
1	2	2	3	{18}	,432492	1,000000	,060375	,446091
1	2	2	4	{19}	,809903	1,000000	,239779	,820613
1	2	2	5	{20}	,999969	,942389	,955573	,999976
2	1	1	1	{21}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
2	1	1	2	{22}	,122217	,000039*	,620378	,116301
2	1	1	3	{23}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
2	1	1	4	{24}	,004561*	,000039*	,076867	,004244*
2	1	1	5	{25}	,023226*	,000039*	,241793	,021804*
2	1	2	1	{26}	,023575*	,000039*	,244150	,022133*
2	1	2	2	{27}	1,000000	,046071*	1,000000	1,000000
2	1	2	3	{28}	1,000000	,000195*	1,000000	1,000000
2	1	2	4	{29}	,002852*	,000039*	,053748	,002650*
2	1	2	5	{30}	,000198*	,000039*	,005741*	,000185*
2	2	1	1	{31}	,000039*	,000039*	,000044*	,000039*
2	2	1	2	{32}	,283807	,000039*	,852804	,272948
2	2	1	3	{33}	,000297*	,000039*	,008424*	,000275*
2	2	1	4	{34}	,000069*	,000039*	,001531*	,000066*
2	2	1	5	{35}	,000040*	,000039*	,000105*	,000039*
2	2	2	1	{36}	,030373*	,000039*	,287166	,028563*
2	2	2	2	{37}	1,000000	,000179*	1,000000	1,000000
2	2	2	3	{38}	,999982	,000062*	1,000000	,999977
2	2	2	4	{39}	,000039*	,000039*	,000045*	,000039*
2	2	2	5	{40}	,001258*	,000039*	,028515*	,001164*

continua

IDADE	MONOMERO	EUGENOL	TRATAMEN		{5} 2083,634	{6} 1565,725	{7} 1588,976	{8} 1791,560
1	1	1	1	{1}	1,000000	,000039*	,000039*	,017480*
1	1	1	2	{2}	,770295	,904221	,973286	1,000000
1	1	1	3	{3}	,996085	,000039*	,000039*	,000688*
1	1	1	4	{4}	1,000000	,000039*	,000039*	,018644*
1	1	1	5	{5}		,000204*	,000595*	,595276
1	1	2	1	{6}	,000204*		1,000000	,970491
1	1	2	2	{7}	,000595*	1,000000		,994849
1	1	2	3	{8}	,595276	,970491	,994849	
1	1	2	4	{9}	1,000000	,003143*	,008582*	,954047
1	1	2	5	{10}	1,000000	,010753*	,026881*	,993916
1	2	1	1	{11}	1,000000	,000039*	,000039*	,017480*
1	2	1	2	{12}	,682539	,945686	,987973	1,000000
1	2	1	3	{13}	,826332	,000039*	,000039*	,000060*
1	2	1	4	{14}	1,000000	,000039*	,000040*	,028873*
1	2	1	5	{15}	,001964*	,000039*	,000039*	,000039*
1	2	2	1	{16}	,000042*	1,000000	1,000000	,586609
1	2	2	2	{17}	,000417*	1,000000	1,000000	,990358
1	2	2	3	{18}	,999096	,271227	,445007	1,000000
1	2	2	4	{19}	,999999	,071482	,146775	,999987
1	2	2	5	{20}	1,000000	,000949*	,002807*	,845288
2	1	1	1	{21}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
2	1	1	2	{22}	,000791*	,000039*	,000039*	,000039*
2	1	1	3	{23}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
2	1	1	4	{24}	,000044*	,000039*	,000039*	,000039*
2	1	1	5	{25}	,000095*	,000039*	,000039*	,000039*
2	1	2	1	{26}	,000097*	,000039*	,000039*	,000039*
2	1	2	2	{27}	1,000000	,000039*	,000039*	,020635*
2	1	2	3	{28}	,899653	,000039*	,000039*	,000085*
2	1	2	4	{29}	,000042*	,000039*	,000039*	,000039*
2	1	2	5	{30}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
2	2	1	1	{31}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
2	2	1	2	{32}	,003406*	,000039*	,000039*	,000039*
2	2	1	3	{33}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
2	2	1	4	{34}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
2	2	1	5	{35}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
2	2	2	1	{36}	,000124*	,000039*	,000039*	,000039*
2	2	2	2	{37}	,890685	,000039*	,000039*	,000080*
2	2	2	3	{38}	,680829	,000039*	,000039*	,000045*
2	2	2	4	{39}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
2	2	2	5	{40}	,000040*	,000039*	,000039*	,000039*

continua

IDADE	MONOMERO	EUGENOL	TRATAMEN		{9} 2024,758	{10} 1996,068	{11} 2209,842	{12} 1801,924
1	1	1	1	{1}	,999086	,987197	1,000000	,026057*
1	1	1	2	{2}	,989242	,999292	,039578*	1,000000
1	1	1	3	{3}	,848748	,637783	1,000000	,001123*
1	1	1	4	{4}	,999240	,988707	1,000000	,027724*
1	1	1	5	{5}	1,000000	1,000000	1,000000	,682539
1	1	2	1	{6}	,003143*	,010753*	,000039*	,945686
1	1	2	2	{7}	,008582*	,026881*	,000039*	,987973
1	1	2	3	{8}	,954047	,993916	,017480*	1,000000
1	1	2	4	{9}		1,000000	,999086	,975708
1	1	2	5	{10}	1,000000		,987197	,997648
1	2	1	1	{11}	,999086	,987197		,026057*
1	2	1	2	{12}	,975708	,997648	,026057*	
1	2	1	3	{13}	,355241	,176417	1,000000	,000078*
1	2	1	4	{14}	,999811	,995652	1,000000	,042154*
1	2	1	5	{15}	,000133*	,000057*	,210713	,000039*
1	2	2	1	{16}	,000143*	,000519*	,000039*	,497444
1	2	2	2	{17}	,006245*	,020172*	,000039*	,979293
1	2	2	3	{18}	1,000000	1,000000	,432492	1,000000
1	2	2	4	{19}	1,000000	1,000000	,809903	,999998
1	2	2	5	{20}	1,000000	1,000000	,999969	,899359
2	1	1	1	{21}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
2	1	1	2	{22}	,000070*	,000044*	,122217	,000039*
2	1	1	3	{23}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
2	1	1	4	{24}	,000039*	,000039*	,004561*	,000039*
2	1	1	5	{25}	,000040*	,000039*	,023226*	,000039*
2	1	2	1	{26}	,000040*	,000039*	,023575*	,000039*
2	1	2	2	{27}	,999436	,990797	1,000000	,030559*
2	1	2	3	{28}	,463662	,250956	1,000000	,000123*
2	1	2	4	{29}	,000039*	,000039*	,002852*	,000039*
2	1	2	5	{30}	,000039*	,000039*	,000198*	,000039*
2	2	1	1	{31}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
2	2	1	2	{32}	,000221*	,000076*	,283807	,000039*
2	2	1	3	{33}	,000039*	,000039*	,000297*	,000039*
2	2	1	4	{34}	,000039*	,000039*	,000069*	,000039*
2	2	1	5	{35}	,000039*	,000039*	,000040*	,000039*
2	2	2	1	{36}	,000041*	,000039*	,030373*	,000039*
2	2	2	2	{37}	,447566	,239232	1,000000	,000113*
2	2	2	3	{38}	,223211	,098547	,999982	,000051*
2	2	2	4	{39}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
2	2	2	5	{40}	,000039*	,000039*	,001258*	,000039*

continua

IDADE	MONOMERO	EUGENOL	TRATAMEN		{13} 2345,734	{14} 2196,745	{15} 2552,868	{16} 1498,479
1	1	1	1	{1}	1,000000	1,000000	,210713	,000039*
1	1	1	2	{2}	,000112*	,062501	,000039*	,403403
1	1	1	3	{3}	1,000000	1,000000	,775061	,000039*
1	1	1	4	{4}	,999999	1,000000	,201789	,000039*
1	1	1	5	{5}	,826332	1,000000	,001964*	,000042*
1	1	2	1	{6}	,000039*	,000039*	,000039*	1,000000
1	1	2	2	{7}	,000039*	,000040*	,000039*	1,000000
1	1	2	3	{8}	,000060*	,028873*	,000039*	,586609
1	1	2	4	{9}	,355241	,999811	,000133*	,000143*
1	1	2	5	{10}	,176417	,995652	,000057*	,000519*
1	2	1	1	{11}	1,000000	1,000000	,210713	,000039*
1	2	1	2	{12}	,000078*	,042154*	,000039*	,497444
1	2	1	3	{13}		,999994	,992415	,000039*
1	2	1	4	{14}	,999994		,147166	,000039*
1	2	1	5	{15}	,992415	,147166		,000039*
1	2	2	1	{16}	,000039*	,000039*	,000039*	
1	2	2	2	{17}	,000039*	,000039*	,000039*	1,000000
1	2	2	3	{18}	,005307*	,543378	,000039*	,034748*
1	2	2	4	{19}	,034279*	,885527	,000040*	,005392*
1	2	2	5	{20}	,568486	,999996	,000414*	,000063*
2	1	1	1	{21}	,000039*	,000039*	,015789*	,000039*
2	1	1	2	{22}	,969104	,081248	1,000000	,000039*
2	1	1	3	{23}	,000044*	,000039*	,099428	,000039*
2	1	1	4	{24}	,404222	,002557*	1,000000	,000039*
2	1	1	5	{25}	,735399	,013892*	1,000000	,000039*
2	1	2	1	{26}	,738386	,014111*	1,000000	,000039*
2	1	2	2	{27}	,999999	1,000000	,188219	,000039*
2	1	2	3	{28}	1,000000	1,000000	,978996	,000039*
2	1	2	4	{29}	,323185	,001553*	1,000000	,000039*
2	1	2	5	{30}	,064218	,000116*	,999702	,000039*
2	2	1	1	{31}	,000220*	,000039*	,450368	,000039*
2	2	1	2	{32}	,997414	,204834	1,000000	,000039*
2	2	1	3	{33}	,086385	,000166*	,999910	,000039*
2	2	1	4	{34}	,022280*	,000053*	,993711	,000039*
2	2	1	5	{35}	,001743*	,000039*	,809609	,000039*
2	2	2	1	{36}	,787635	,018436*	1,000000	,000039*
2	2	2	2	{37}	1,000000	,999999	,981622	,000039*
2	2	2	3	{38}	1,000000	,999876	,998834	,000039*
2	2	2	4	{39}	,000254*	,000039*	,477295	,000039*
2	2	2	5	{40}	,211184	,000678*	1,000000	,000039*

continua

IDADE	MONOMERO	EUGENOL	TRATAMEN		{17} 1581,459	{18} 1898,650	{19} 1945,192	{20} 2050,550
1	1	1	1	{1}	,000039*	,432492	,809903	,999969
1	1	1	2	{2}	,957595	1,000000	1,000000	,942389
1	1	1	3	{3}	,000039*	,060375	,239779	,955573
1	1	1	4	{4}	,000039*	,446091	,820613	,999976
1	1	1	5	{5}	,000417*	,999096	,999999	1,000000
1	1	2	1	{6}	1,000000	,271227	,071482	,000949*
1	1	2	2	{7}	1,000000	,445007	,146775	,002807*
1	1	2	3	{8}	,990358	1,000000	,999987	,845288
1	1	2	4	{9}	,006245*	1,000000	1,000000	1,000000
1	1	2	5	{10}	,020172*	1,000000	1,000000	1,000000
1	2	1	1	{11}	,000039*	,432492	,809903	,999969
1	2	1	2	{12}	,979293	1,000000	,999998	,899359
1	2	1	3	{13}	,000039*	,005307*	,034279*	,568486
1	2	1	4	{14}	,000039*	,543378	,885527	,999996
1	2	1	5	{15}	,000039*	,000039*	,000040*	,000414*
1	2	2	1	{16}	1,000000	,034748*	,005392*	,000063*
1	2	2	2	{17}		,384341	,117613	,001977*
1	2	2	3	{18}	,384341		1,000000	,999990
1	2	2	4	{19}	,117613	1,000000		1,000000
1	2	2	5	{20}	,001977*	,999990	1,000000	
2	1	1	1	{21}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
2	1	1	2	{22}	,000039*	,000039*	,000039*	,000173*
2	1	1	3	{23}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
2	1	1	4	{24}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
2	1	1	5	{25}	,000039*	,000039*	,000039*	,000047*
2	1	2	1	{26}	,000039*	,000039*	,000039*	,000047*
2	1	2	2	{27}	,000039*	,467888	,836892	,999984
2	1	2	3	{28}	,000039*	,009421*	,055442	,683071
2	1	2	4	{29}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
2	1	2	5	{30}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
2	2	1	1	{31}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
2	2	1	2	{32}	,000039*	,000039*	,000040*	,000732*
2	2	1	3	{33}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
2	2	1	4	{34}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
2	2	1	5	{35}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
2	2	2	1	{36}	,000039*	,000039*	,000039*	,000051*
2	2	2	2	{37}	,000039*	,008693*	,051870	,667202
2	2	2	3	{38}	,000039*	,002186*	,016102*	,401624
2	2	2	4	{39}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
2	2	2	5	{40}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*

continua

IDADE	MONOMERO	EUGENOL	TRATAMEN		{21} 2973,727	{22} 2572,298	{23} 2922,071	{24} 2660,414
1	1	1	1	{1}	,000039*	,122217	,000039*	,004561*
1	1	1	2	{2}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
1	1	1	3	{3}	,000039*	,620378	,000039*	,076867
1	1	1	4	{4}	,000039*	,116301	,000039*	,004244*
1	1	1	5	{5}	,000039*	,000791*	,000039*	,000044*
1	1	2	1	{6}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
1	1	2	2	{7}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
1	1	2	3	{8}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
1	1	2	4	{9}	,000039*	,000070*	,000039*	,000039*
1	1	2	5	{10}	,000039*	,000044*	,000039*	,000039*
1	2	1	1	{11}	,000039*	,122217	,000039*	,004561*
1	2	1	2	{12}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
1	2	1	3	{13}	,000039*	,969104	,000044*	,404222
1	2	1	4	{14}	,000039*	,081248	,000039*	,002557*
1	2	1	5	{15}	,015789*	1,000000	,099428	1,000000
1	2	2	1	{16}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
1	2	2	2	{17}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
1	2	2	3	{18}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
1	2	2	4	{19}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
1	2	2	5	{20}	,000039*	,000173*	,000039*	,000039*
2	1	1	1	{21}		,033182*	1,000000	,415207
2	1	1	2	{22}	,033182*		,175903	1,000000
2	1	1	3	{23}	1,000000	,175903		,829105
2	1	1	4	{24}	,415207	1,000000	,829105	
2	1	1	5	{25}	,161091	1,000000	,515939	1,000000
2	1	2	1	{26}	,159334	1,000000	,512594	1,000000
2	1	2	2	{27}	,000039*	,107404	,000039*	,003785*
2	1	2	3	{28}	,000039*	,933226	,000041*	,302787
2	1	2	4	{29}	,504097	1,000000	,888183	1,000000
2	1	2	5	{30}	,913643	,999981	,997759	1,000000
2	2	1	1	{31}	1,000000	,616470	1,000000	,995327
2	2	1	2	{32}	,009687*	1,000000	,067443	1,000000
2	2	1	3	{33}	,871276	,999996	,994803	1,000000
2	2	1	4	{34}	,984942	,999046	,999934	1,000000
2	2	1	5	{35}	,999981	,913837	1,000000	,999978
2	2	2	1	{36}	,131231	1,000000	,455565	1,000000
2	2	2	2	{37}	,000039*	,939611	,000041*	,316310
2	2	2	3	{38}	,000039*	,992656	,000057*	,571291
2	2	2	4	{39}	1,000000	,643693	1,000000	,996511
2	2	2	5	{40}	,654907	1,000000	,953528	1,000000

continua

IDADE	MONOMERO	EUGENOL	TRATAMEN		{25} 2620,787	{26} 2620,397	{27} 2205,583	{28} 2332,195
1	1	1	1	{1}	,023226*	,023575*	1,000000	1,000000
1	1	1	2	{2}	,000039*	,000039*	,046071*	,000195*
1	1	1	3	{3}	,241793	,244150	1,000000	1,000000
1	1	1	4	{4}	,021804*	,022133*	1,000000	1,000000
1	1	1	5	{5}	,000095*	,000097*	1,000000	,899653
1	1	2	1	{6}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
1	1	2	2	{7}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
1	1	2	3	{8}	,000039*	,000039*	,020635*	,000085*
1	1	2	4	{9}	,000040*	,000040*	,999436	,463662
1	1	2	5	{10}	,000039*	,000039*	,990797	,250956
1	2	1	1	{11}	,023226*	,023575*	1,000000	1,000000
1	2	1	2	{12}	,000039*	,000039*	,030559*	,000123*
1	2	1	3	{13}	,735399	,738386	,999999	1,000000
1	2	1	4	{14}	,013892*	,014111*	1,000000	1,000000
1	2	1	5	{15}	1,000000	1,000000	,188219	,978996
1	2	2	1	{16}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
1	2	2	2	{17}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
1	2	2	3	{18}	,000039*	,000039*	,467888	,009421*
1	2	2	4	{19}	,000039*	,000039*	,836892	,055442
1	2	2	5	{20}	,000047*	,000047*	,999984	,683071
2	1	1	1	{21}	,161091	,159334	,000039*	,000039*
2	1	1	2	{22}	1,000000	1,000000	,107404	,933226
2	1	1	3	{23}	,515939	,512594	,000039*	,000041*
2	1	1	4	{24}	1,000000	1,000000	,003785*	,302787
2	1	1	5	{25}		1,000000	,019712*	,625051
2	1	2	1	{26}	1,000000		,020012*	,628364
2	1	2	2	{27}	,019712*	,020012*		1,000000
2	1	2	3	{28}	,625051	,628364	1,000000	
2	1	2	4	{29}	1,000000	1,000000	,002334*	,234419
2	1	2	5	{30}	1,000000	1,000000	,000165*	,040097*
2	2	1	1	{31}	,929708	,928312	,000039*	,000126*
2	2	1	2	{32}	1,000000	1,000000	,256289	,991410
2	2	1	3	{33}	1,000000	1,000000	,000245*	,055091
2	2	1	4	{34}	,999999	,999999	,000063*	,013061*
2	2	1	5	{35}	,996968	,996854	,000039*	,000924*
2	2	2	1	{36}	1,000000	1,000000	,025896*	,684496
2	2	2	2	{37}	,641382	,644666	1,000000	1,000000
2	2	2	3	{38}	,866525	,868624	,999965	1,000000
2	2	2	4	{39}	,940483	,939241	,000039*	,000142*
2	2	2	5	{40}	1,000000	1,000000	,001030*	,145663

continua

IDADE	MONOMERO	EUGENOL	TRATAMEN		{29} 2671,061	{30} 2728,414	{31} 2861,897	{32} 2540,853
1	1	1	1	{1}	,002852*	,000198*	,000039*	,283807
1	1	1	2	{2}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
1	1	1	3	{3}	,053748	,005741*	,000044*	,852804
1	1	1	4	{4}	,002650*	,000185*	,000039*	,272948
1	1	1	5	{5}	,000042*	,000039*	,000039*	,003406*
1	1	2	1	{6}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
1	1	2	2	{7}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
1	1	2	3	{8}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
1	1	2	4	{9}	,000039*	,000039*	,000039*	,000221*
1	1	2	5	{10}	,000039*	,000039*	,000039*	,000076*
1	2	1	1	{11}	,002852*	,000198*	,000039*	,283807
1	2	1	2	{12}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
1	2	1	3	{13}	,323185	,064218	,000220*	,997414
1	2	1	4	{14}	,001553*	,000116*	,000039*	,204834
1	2	1	5	{15}	1,000000	,999702	,450368	1,000000
1	2	2	1	{16}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
1	2	2	2	{17}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
1	2	2	3	{18}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
1	2	2	4	{19}	,000039*	,000039*	,000039*	,000040*
1	2	2	5	{20}	,000039*	,000039*	,000039*	,000732*
2	1	1	1	{21}	,504097	,913643	1,000000	,009687*
2	1	1	2	{22}	1,000000	,999981	,616470	1,000000
2	1	1	3	{23}	,888183	,997759	1,000000	,067443
2	1	1	4	{24}	1,000000	1,000000	,995327	1,000000
2	1	1	5	{25}	1,000000	1,000000	,929708	1,000000
2	1	2	1	{26}	1,000000	1,000000	,928312	1,000000
2	1	2	2	{27}	,002334*	,000165*	,000039*	,256289
2	1	2	3	{28}	,234419	,040097*	,000126*	,991410
2	1	2	4	{29}		1,000000	,998313	1,000000
2	1	2	5	{30}	1,000000		1,000000	,998803
2	2	1	1	{31}	,998313	1,000000		,354730
2	2	1	2	{32}	1,000000	,998803	,354730	
2	2	1	3	{33}	1,000000	1,000000	,999998	,999571
2	2	1	4	{34}	1,000000	1,000000	1,000000	,983868
2	2	1	5	{35}	,999996	1,000000	1,000000	,722562
2	2	2	1	{36}	1,000000	1,000000	,901139	1,000000
2	2	2	2	{37}	,245989	,042959*	,000135*	,992664
2	2	2	3	{38}	,479923	,120745	,000550*	,999711
2	2	2	4	{39}	,998795	1,000000	1,000000	,379331
2	2	2	5	{40}	1,000000	1,000000	,999778	,999995

continua

IDADE	MONOMERO	EUGENOL	TRATAMEN		{33} 2719,383	{34} 2757,765	{35} 2817,563	{36} 2613,666
1	1	1	1	{1}	,000297*	,000069*	,000040*	,030373*
1	1	1	2	{2}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
1	1	1	3	{3}	,008424*	,001531*	,000105*	,287166
1	1	1	4	{4}	,000275*	,000066*	,000039*	,028563*
1	1	1	5	{5}	,000039*	,000039*	,000039*	,000124*
1	1	2	1	{6}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
1	1	2	2	{7}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
1	1	2	3	{8}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
1	1	2	4	{9}	,000039*	,000039*	,000039*	,000041*
1	1	2	5	{10}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
1	2	1	1	{11}	,000297*	,000069*	,000040*	,030373*
1	2	1	2	{12}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
1	2	1	3	{13}	,086385	,022280*	,001743*	,787635
1	2	1	4	{14}	,000166*	,000053*	,000039*	,018436*
1	2	1	5	{15}	,999910	,993711	,809609	1,000000
1	2	2	1	{16}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
1	2	2	2	{17}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
1	2	2	3	{18}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
1	2	2	4	{19}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
1	2	2	5	{20}	,000039*	,000039*	,000039*	,000051*
2	1	1	1	{21}	,871276	,984942	,999981	,131231
2	1	1	2	{22}	,999996	,999046	,913837	1,000000
2	1	1	3	{23}	,994803	,999934	1,000000	,455565
2	1	1	4	{24}	1,000000	1,000000	,999978	1,000000
2	1	1	5	{25}	1,000000	,999999	,996968	1,000000
2	1	2	1	{26}	1,000000	,999999	,996854	1,000000
2	1	2	2	{27}	,000245*	,000063*	,000039*	,025896*
2	1	2	3	{28}	,055091	,013061*	,000924*	,684496
2	1	2	4	{29}	1,000000	1,000000	,999996	1,000000
2	1	2	5	{30}	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
2	2	1	1	{31}	,999998	1,000000	1,000000	,901139
2	2	1	2	{32}	,999571	,983868	,722562	1,000000
2	2	1	3	{33}		1,000000	1,000000	1,000000
2	2	1	4	{34}	1,000000		1,000000	,999998
2	2	1	5	{35}	1,000000	1,000000		,994227
2	2	2	1	{36}	1,000000	,999998	,994227	
2	2	2	2	{37}	,058851	,014116*	,001013*	,700111
2	2	2	3	{38}	,157110	,046253*	,004284*	,901669
2	2	2	4	{39}	,999999	1,000000	1,000000	,914836
2	2	2	5	{40}	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000

continua

IDADE	MONOMERO	EUGENOL	TRATAMEN		{37} 2334,124	{38} 2365,554	{39} 2858,686	{40} 2688,675
1	1	1	1	{1}	1,000000	,999982	,000039*	,001258*
1	1	1	2	{2}	,000179*	,000062*	,000039*	,000039*
1	1	1	3	{3}	1,000000	1,000000	,000045*	,028515*
1	1	1	4	{4}	1,000000	,999977	,000039*	,001164*
1	1	1	5	{5}	,890685	,680829	,000039*	,000040*
1	1	2	1	{6}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
1	1	2	2	{7}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
1	1	2	3	{8}	,000080*	,000045*	,000039*	,000039*
1	1	2	4	{9}	,447566	,223211	,000039*	,000039*
1	1	2	5	{10}	,239232	,098547	,000039*	,000039*
1	2	1	1	{11}	1,000000	,999982	,000039*	,001258*
1	2	1	2	{12}	,000113*	,000051*	,000039*	,000039*
1	2	1	3	{13}	1,000000	1,000000	,000254*	,211184
1	2	1	4	{14}	,999999	,999876	,000039*	,000678*
1	2	1	5	{15}	,981622	,998834	,477295	1,000000
1	2	2	1	{16}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
1	2	2	2	{17}	,000039*	,000039*	,000039*	,000039*
1	2	2	3	{18}	,008693*	,002186*	,000039*	,000039*
1	2	2	4	{19}	,051870	,016102*	,000039*	,000039*
1	2	2	5	{20}	,667202	,401624	,000039*	,000039*
2	1	1	1	{21}	,000039*	,000039*	1,000000	,654907
2	1	1	2	{22}	,939611	,992656	,643693	1,000000
2	1	1	3	{23}	,000041*	,000057*	1,000000	,953528
2	1	1	4	{24}	,316310	,571291	,996511	1,000000
2	1	1	5	{25}	,641382	,866525	,940483	1,000000
2	1	2	1	{26}	,644666	,868624	,939241	1,000000
2	1	2	2	{27}	1,000000	,999965	,000039*	,001030*
2	1	2	3	{28}	1,000000	1,000000	,000142*	,145663
2	1	2	4	{29}	,245989	,479923	,998795	1,000000
2	1	2	5	{30}	,042959*	,120745	1,000000	1,000000
2	2	1	1	{31}	,000135*	,000550*	1,000000	,999778
2	2	1	2	{32}	,992664	,999711	,379331	,999995
2	2	1	3	{33}	,058851	,157110	,999999	1,000000
2	2	1	4	{34}	,014116*	,046253*	1,000000	1,000000
2	2	1	5	{35}	,001013*	,004284*	1,000000	1,000000
2	2	2	1	{36}	,700111	,901669	,914836	1,000000
2	2	2	2	{37}		1,000000	,000154*	,153924
2	2	2	3	{38}	1,000000		,000640*	,339236
2	2	2	4	{39}	,000154*	,000640*		,999855
2	2	2	5	{40}	,153924	,339236	,999855	

Autorizo a reprodução pelos interessados

MILTON LÁZARO FILHO

São Paulo, 22 de agosto de 2000