**Análise termodinâmica e físico - química de duas
resinas acrílicas termopolimerizadas em água
aquecida e por microondas.**

José Henrique Bachiega Martins

Dissertação apresentada a Faculdade de Odontologia de Bauru, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para o título de Mestre em Odontologia, área de Dentística, opção Materiais Dentários.

(Edição Revisada)

Bauru

2004

**Análise termodinâmica e físico - química de duas
resinas acrílicas termopolimerizadas em água
aquecida e por microondas.**

José Henrique Bachiega Martins

Dissertação apresentada a Faculdade de Odontologia de Bauru, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para o título de Mestre em Odontologia, área de Dentística, opção Materiais Dentários.

(Edição Revisada)

Orientador: Prof. Dr. César Antunes de Freitas.

Bauru

2004

Martins, José Henrique Bachiega.

M366a Análise termodinâmica e físico – química de duas resinas acrílicas termopolimerizadas em água aquecida e por microondas.

José Henrique Bachiega Martins – Bauru, 2004.

160p.:il.,30 cm.

Dissertação. (mestrado) – Faculdade de Odontologia de Bauru. USP.

Orientador: Prof. Dr. César Antunes de Freitas.

Autorizo, exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, por processos fotocopiadores e / ou meios eletrônicos.

Assinatura do autor:

José Henrique Bachiega Martins

7 de Setembro de 1972, Jaú – SP. Nascimento.

José Martins e Delma Luzia Bachiega Martins Filiação.

1992 – 1995 Curso de Graduação em Odontologia na Universidade Estadual Paulista – “Júlio de Mesquita Filho” – Unesp, Araçatuba - SP.

1986 – 1988 Curso de Especialização em Dentística Restauradora HRAC – USP (Centrinho – Bauru).

1998 – 2003 Cirurgião Dentista da Fundação Véritas, Universidade do Sagrado Coração, USC – Bauru.

2000 – 2004 Curso de Pós – Graduação em nível de Mestrado, área Dentística Restauradora, opção Materiais Dentários, na Faculdade de Odontologia de Bauru da Universidade de São Paulo.

2004 Cirurgião Dentista da Clínica Odontológica Dentale, Bauru – São Paulo.

Associações: APCD; ABO – SP; GBMD e GRUBE – Bauru.

Dedicatória.

Dedico este trabalho a minha querida esposa Daniela Castilho pelo nosso amor, pela vida e felicidade compartilhada, pela grande dedicação, incentivo e plena confiança depositados em mim.

Agradecimentos.

Agradeço ao *Deus da Vida* que é Amor.

Agradeço a fé em *Jesus Cristo* e no *Espírito Santo*.

Agradeço pela bênção recebida dos *Santos* de minha devoção.

Agradeço pelo despertar através dos ensinamentos de *Buda*.

Agradeço a minha esposa *Daniela Castilio* pelo auxílio e incentivo constantes.

Agradeço a minha mãe *Delma Luzia Bachiega Martins* pelo amor incondicional.

Agradeço ao meu pai *José Martins* pelo alicerce moral e pela bondade.

Agradeço ao meu irmão *Rodrigo Bachiega Martins* pelos momentos de alegria.

Agradeço aos meus avós maternos *Jacomina Cúrcio Bachiega* e *Névio Cesarino Bachiega* (*in memorian*) e paternos *Clementina Sacramento Aguera* (*in memorian*) e *Pedro Martins Sanches* (*in memorian*) pelo exemplo de vida em família.

Agradeço a minha segunda família *Celso Castilio*, *Sueli Castilio* e *Regis Castilio*.

Agradeço ao meu orientador *Prof. Dr. César Antunes de Freitas* pela sapiência e amizade.

Agradeço aos professores do Departamento de Materiais Dentários da FOB – USP, *Prof. Dr. Paulo Amarante do Araújo* e *Prof. Dr. Paulo Afonso Silveira Franciscone*, pela amizade e exemplos didáticos e científicos.

Agradeço aos meus amigos da turma de mestrado pelo incentivo e companheirismo.

Agradeço aos funcionários do Departamento de Materiais Dentários da FOB – USP pela cordialidade.

Agradeço aos professores e funcionários do Departamento de Bioquímica da FOB – USP pela cooperação científica.

Agradeço aos funcionários da Biblioteca da FOB – USP pelo respaldo técnico e científico.

Agradeço aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia Mecânica da FEB – Unesp pela cooperação científica

Agradeço aos professores, funcionários e Irmãos da Universidade do Sagrado Coração de Jesus – Bauru pela cooperação científica, amizade e boa convivência.

Agradeço ao *Prof. Dr. Eduardo Carlos Bianchi* pela cooperação científica.

Agradeço a professora de Bioquímica da UNIP – Bauru e técnica do Departamento de Bioquímica da FOB – USP, a *Profa. Ms. Thelma Lopes da Silva* pela cooperação científica.

Agradeço ao professor de Bioestatística da FOB – USP, o *Prof. Dr. José Roberto Lauris* pela análise estatística.

Agradeço o doutorando da FEB – Unesp *Rodrigo Daun* pela engenharia de suporte.

Agradeço aos professores, funcionários e amigos do HRAC – USP (Centrinho de Bauru), na pessoa do *Prof. Dr. João Henrique Nogueira Pinto*, pela amizade, formação profissional, pessoal e apoio constante.

Agradeço aos profissionais e funcionários da Clínica Odontológica Dentale, pelo interesse e incentivo.

Agradeço a Faculdade de Odontologia de Bauru – USP pela oportunidade.

Sumário.

página

Lista de Figuras.....	vi
Lista de Gráficos.....	ix
Lista de Tabelas.....	xiv
Lista de Unidades, Medidas e Abreviaturas.....	xvi
Resumo.....	xix
1 – Introdução.....	1.
2 – Revisão da Literatura.....	3.
3 – Proposição.....	76.
4 – Material e Método.....	77.
4.1 – Material.....	77.
4.2 – Método.....	78.
5 – Resultados.....	94.
6 – Discussão.....	118.
7- Conclusões.....	142.
Referências Bibliográficas.....	143.
Anexos.....	148.
Abstract.....	160.

Lista de Figuras.

	página
Figura 1 – Escala para análise do grau de porosidade ⁴⁸ .	3
Figura 2 – Resultado do grau de porosidade das resinas acrílicas Crystolex e Lucitone segundo elevação máxima de temperatura. ⁴⁸	8
Figura 3 – Fórmula do MMA. ⁵⁸	9
Figura 4 - Ponta ativa e moessa impressa pela dureza Knoop. ⁷⁰	13
Figura 5 – Representação esquemática do ensaio termodinâmico. ¹⁸	20
Figura 6 – Sistema de autocontrole da temperatura instalado no forno microondas. ¹⁶	30
Figura 7 – Corpos - de - prova isentos de porosidade. ¹⁶	30
Figura 8 – Escala do grau de porosidade (notas de 0 – 6). ⁵⁴	31
Figura 9 – Menor grau de porosidade (Urban Denture Acrylic). ⁵⁴	31
Figura 10 – Maior grau de porosidade (Teets Denture Material). ⁵⁴	31
Figura 11 – Representação esquemática do forno de microondas. ¹	33
Figura 12 – Variação na emissão da energia eletromagnética pelo magnetron do forno microondas. ¹	34
Figura 13 – Representação esquemática do banco de ensaio termodinâmico. ²⁶	36
Figura 14 – Sensor de temperatura instalado no interior da resina acrílica. ²⁶	36
Figura 15 - Escala de porosidade: ausente, discreta e severa. ³²	39
Figura 16 - MMA residual para cada solvente orgânico. ⁵¹	46
Figura 17 – Divisão do espécime em 5 áreas. ⁵³	53
Figura 18 – Calorímetros e diodos de silício. ¹²	56
Figura 19 – Registro gráfico do monitoramento. ¹²	56
Figura 20 – Tipos de porosidades das resinas termopolimerizáveis. ⁵	66
Figura 21 – Escala de porosidade utilizada no estudo. ⁴⁶	70
Figura 22 - Resina acrílica Clássico®.	77

Figura 23 - Resina acrílica Onda Cryl®.	77
Figura 24 - Matriz plástica pré – fabricada.	79
Figura 25 – Padrão de silicone de condensação.	79
Figura 26 – Padrão de silicone incluído em mufla metálica.	79
Figura 27 – Padrão de silicone incluído em mufla plástica.	79
Figura 28 – Termopar e conexão (plug – in).	80
Figura 29 – Termopar de cobre / constantan.	80
Figura 30 – Termopar na superfície do gesso, no interior da mufla metálica.	81
Figura 31 – Termopar na superfície do gesso, no interior da mufla plástica.	81
Figura 32 – Cavidade no gesso deixada pelo padrão de silicone, no interior da mufla metálica.	81
Figura 33 – Resina acrílica inserida na cavidade, no interior da mufla metálica.	81
Figura 34 – Cavidade no gesso deixada pelo padrão de silicone, no interior da mufla plástica.	81
Figura 35 – Resina acrílica inserida na cavidade, no interior da mufla plástica.	81
Figura 36 - Resina acrílica Clássico® inserida na cavidade do gesso, dentro da mufla metálica.	82
Figura 37 - Resina acrílica Onda Cryl® inserida na cavidade do gesso, dentro da mufla plástica.	82
Figura 38 - Cuba metálica revestida por isopor e borracha E V A e aquecedor elétrico Strüers.	84
Figura 39 - Prensa e mufla metálica contendo: 1 corpo - de - prova, 2 termopares e cabos de conexão.	84
Figura 40 - Mufla plástica contendo 1 único corpo - de - prova, 2 termopares e respectivos cabos de conexão.	85
Figura 41 - Forno de microondas doméstico Sansung SMW 6700 W, mufla plástica e cuba de água (200ml) contendo o terceiro termopar,	85

Figura 42 – Banco de ensaios utilizado para o monitoramento termodinâmico das termopolimerizações TWG e MW.	86
Figura 43 – Fonte fria eletrônica, amplificador e condicionador de sinais e distribuidor eletrônico.	87
Figura 44 – Microcomputador Pentium 166 MHz.	87
Figura 45 – Interface do programa Lab View 5.0.1.	88
Figura 46 - Escala contendo os espécimes com as respectivas notas.	89
Figura 47 – Corpo - de - prova virtualmente dividido em 4 quadrantes e os cinco locais de penetração da dureza Knoop.	90
Figura 48 - Durômetro modelo Testor, da Otto Wolpert – Werke.	91
Figura 49 – Espectrofotômetro da marca Ultrospec 2000 – U.V. Pharmacia Biotech (Departamento de Bioquímica FOB – USP).	93
Figura 50 – Fotografia dos 11 espécimes termopolimerizados através do método TWG.	106
Figura 51 – Fotografia dos 11 espécimes termopolimerizados através do método MW.	107
Figura 52 – Representação esquemática do forno de microondas, segundo Al Doori et al. ¹	128
Figura 53 – Variação na emissão da energia eletromagnética pelo magnetron do forno microondas, segundo Al Doori et al. ¹	129
Figura 54 – Representação esquemática do ensaio termodinâmico. ¹⁸	149
Figura 55 – Sistema de controle da temperatura do microondas. ¹⁶	149
Figura 56 – Representação esquemática do banco de ensaio termodinâmico. ²⁶	150
Figura 57 – Calorímetros e diodos de silício. ¹²	150
Figura 58 – Registro gráfico do monitoramento. ¹²	150
Figura 59 – Esquema do monitoramento termodinâmico do método TWG.	151
Figura 60 – Esquema do monitoramento termodinâmico do método MW.	151

Lista de Gráficos.

	página
Gráfico 1 - Comportamento termodinâmico da resina acrílica quando submetida a diferentes taxas de aquecimento. ⁶⁴	3
Gráfico 2 - Comportamento termodinâmico durante termopolimerização. ⁶⁴	4
Gráfico 3 - Comportamento termodinâmico da resina acrílica com diferentes espessuras segundo método 1. ²⁴	6
Gráfico 4 - Comportamento termodinâmico da resina acrílica em diferentes regiões, segundo método 1. ²⁴	6
Gráfico 5 - Comportamento termodinâmico da resina acrílica em diferentes regiões, segundo o método 2. ²⁴	6
Gráfico 6 - Percentual de monômero residual (70° C). ⁵⁹	10
Gráfico 7 - Percentual de monômero residual (100° C). ⁵⁹	10
Gráfico 8 - Comportamento termodinâmico em 3 regiões do espécime de resina acrílica, segundo o método 1. ⁶	14
Gráfico 9 - Comportamento termodinâmico em 3 regiões do espécime de resina acrílica, segundo método 3. ⁶	15
Gráfico 10 - Variações na temperatura durante reação exotérmica da resina acrílica durante termopolimerização. ¹⁸	21
Gráfico 11 - Variação na temperatura durante termopolimerização da resina acrílica Stellon. ¹⁸	21
Gráfico 12 - Variação da temperatura durante termopolimerização da resina acrílica Stellon a 100° C. ¹⁸	21
Gráfico 13 - Calibração da cromatografia. ⁷	24
Gráfico 14 - Comportamento termodinâmico de 4 resinas acrílicas termopolimerizadas por microondas. ¹	32
Gráfico 15 - Temperatura da resina acrílica durante termopolimerização 1. ²⁶	37
Gráfico 16 - Temperatura da resina acrílica durante termopolimerização 2. ²⁶	37

Gráfico 17 - Temperatura da resina acrílica e da água durante termopolimerização (método 3). ²⁶	37
Gráfico 18 - Quantidade de monômero residual (MMA) ao longo do tempo de uso da prótese. ⁵²	55
Gráfico 19 - Temp – Plus. ⁶⁷	62
Gráfico 20 - Dentalon Plus. ⁶⁷	62
Gráfico 21 - Palavit G. ⁶⁷	62
Gráfico 22 – Palapress. ⁶⁷	63
Gráfico 23 - Pro Base Cold. ⁶⁷	63
Gráfico 24 - Pro Base Hot. ⁶⁷	63
Gráfico 25 - Quantidade de monômero residual. ¹⁰	70
Gráfico 26 - Quantidade de monômero residual pela área. ⁵⁵	72
Gráfico 27 - Média dos valores de dureza Knoop. ⁶²	73
Gráfico 28 - Termopolimerização T W G - ensaio 1.	94
Gráfico 29 - Termopolimerização T W G - ensaio 2.	95
Gráfico 30 - Termopolimerização T W G - ensaio 3.	95
Gráfico 31 - Termopolimerização T W G - ensaio 4.	96
Gráfico 32 - Termopolimerização T W G - ensaio 5.	96
Gráfico 33 - Termopolimerização T W G - ensaio 6.	97
Gráfico 34 - Termopolimerização T W G - ensaio 7.	97
Gráfico 35 - Termopolimerização T W G - ensaio 8.	98
Gráfico 36 - Termopolimerização T W G - ensaio 9.	98
Gráfico 37 - Termopolimerização T W G - ensaio 10.	99

Gráfico 38 - Termopolimerização T W G - ensaio 11.	99
Gráfico 39 - Termopolimerização M W - ensaio 1.	100
Gráfico 40 - Termopolimerização M W - ensaio 2.	100
Gráfico 41 - Termopolimerização M W - ensaio 3.	101
Gráfico 42 - Termopolimerização M W - ensaio 4.	101
Gráfico 43 - Termopolimerização M W - ensaio 5.	102
Gráfico 44 - Termopolimerização M W - ensaio 6.	102
Gráfico 45 - Termopolimerização M W - ensaio 7.	103
Gráfico 46 - Termopolimerização M W - ensaio 8.	103
Gráfico 47 - Termopolimerização M W - ensaio 9.	104
Gráfico 48 - Termopolimerização M W - ensaio 10.	104
Gráfico 49 - Termopolimerização M W - ensaio 11.	105
Gráfico 50 - Grau de porosidade da resina acrílica Clássico®.	109
Gráfico 51 - Grau de porosidade da resina acrílica Onda Ceryl®.	109
Gráfico 52 - Análise estatística do grau de porosidade TWG (Mann - Whitney).	110
Gráfico 53 - Análise estatística do grau de porosidade MW (Mann - Whitney).	110
Gráfico 54 - Análise estatística da dureza Knoop TWG ("t" de Student).	111
Gráfico 55 - Distribuição das médias da dureza Knoop TWG ("t" de Student).	112
Gráfico 56 - Distribuição dos valores da dureza Knoop (método TWG).	112
Gráfico 57 - Análise estatística da dureza Knoop MW ("t" de Student).	113
Gráfico 58 - Distribuição dos valores da dureza Knoop (método MW).	114

Gráfico 59 - Distribuição dos valores da dureza Knoop (método MW).	114
Gráfico 60 - Massa de monômero residual em solução aquosa.	115
Gráfico 61 - Percentual em massa de monômero residual segundo espectrofotometria	115
Gráfico 62 - Percentual de conversão do MMA em PMMA	116
Gráfico 63 - Comportamento termodinâmico da resina acrílica durante termopolimerização TWG.	120
Gráfico 64 - Monitoramento da termopolimerização ⁶ .	122
Gráfico 65 - Monitoramento da termopolimerização 1. ¹⁸	122
Gráfico 66 - Monitoramento da termopolimerização 2. ¹⁸	123
Gráfico 67 - Comportamento termodinâmico da termopolimerização (Tuckfield et al. em 1943). ⁶⁴	123
Gráfico 68 - Comportamento termodinâmico da termopolimerização proposta por Harman em 1949. ²⁴	124
Gráfico 69 - Monitoramento da termopolimerização 1, segundo Honorez et al. em 1989. ²⁶	124
Gráfico 70 - Monitoramento da termopolimerização 2, segundo Honorez et al. em 1989. ²⁶	125
Gráfico 71 - Monitoramento da termopolimerização 3, segundo Honorez et al. em 1989. ²⁶	125
Gráfico 72 - Termopolimerização em água aquecida, variando o volume da resina acrílica Pro Base Hot. ⁶⁷	126
Gráfico 73 – Comportamento termodinâmico da resina acrílica quando termopolimerizada em microondas MW.	127
Gráfico 74 - Comportamento termodinâmico de 4 resinas acrílicas termopolimerizadas por microondas (70 W). ¹	131
Gráfico 75 - Distribuição dos valores da dureza Knoop dos espécimes termopolimerizados pelo método TWG e MW.	137

Gráfico 76 - Equação de reta temperatura (o C) / tensão elétrica (milivolts) obtida durante calibração.	152
Gráfico 77 - Calibração da cromatografia, segundo Austin e Basker em 1980. ⁷	153
Gráfico 78 - Calibração da cromatografia segundo e Shim e Watts em 1999. ⁵⁵	154
Gráfico 79 - Curva de calibração durante espectrofotometria (resina Clássico®).	156
Gráfico 80 - Curva de calibração durante espectrofotometria (resina Onda Cyl®).	156

Lista de Tabelas.

	página
Tabela 1: Resultado da análise do grau de porosidade em relação às temperaturas máximas. ⁴⁸	7
Tabela 2: Resultados da análise da dureza Knoop. ⁴⁸	8
Tabela 3: Quantificação do MMA residual segundo métodos de espectrofotometria e titulação. ⁵⁸	9
Tabela 4: Direção da reação de polimerização e porosidade de acordo com os métodos de termopolimerização. ⁶	15
Tabela 5: Histórico dos materiais utilizados na confecção de próteses totais. ⁴²	41
Tabela 6: Distribuição dos grupos experimentais, materiais utilizados e métodos de termopolimerização. ⁸	47
Tabela 7: Percentual de monômero residual das resinas acrílicas A e B, frente aos 11 métodos de termopolimerização. ²⁵	50
Tabela 8: Percentual de monômero residual das resinas acrílicas termopolimerizadas durante 7 horas a 70° C, mais 1 hora a 100° C. ²⁵	50
Tabela 9: Métodos de termopolimerização. ⁶⁰	51
Tabela 10: Métodos de termopolimerização através da energia de microondas. ²⁷	52
Tabela 11: Média percentual da quantidade de monômero residual de acordo com os métodos de termopolimerização. ⁵³	54
Tabela 12: Quantificação do MMA residual em função do tempo, segundo cromatografia a gás. ⁷¹	56
Tabela 13: Resultado do monitoramento termodinâmico de acordo com os grupos e resinas acrílicas. ¹²	57

Tabela 14: Percentual de monômero residual em função do material, método e tempo de termopolimerização. ¹⁷	58
Tabela 15: Métodos de termopolimerização, grupos e as resinas acrílicas utilizadas. ⁴³	75
Tabela 16: Grau de porosidade dos espécimes determinado pelos examinadores.	108
Tabela 17: Valores numéricos, médias e desvio padrão da dureza knoop (método TWG).	111
Tabela 18: Valores numéricos, médias e desvio padrão da dureza knoop (método MW).	113
Tabela 19: Análise estatística das variáveis do teste “t” de Student.	117
Tabela 20: Análise estatística das variáveis do teste Mann Whitney.	117
Tabela 21: Potência real em Watts e potência equivalente registrada pelo forno de microondas Sansung SMW 6700 W.	130
Tabela 22: Dados da execução da calibração da espectrofotometria.	157
Tabela 23: Dados da execução da espectrofotometria.	158
Tabela 24: Modo de apresentação dos resultados aos testes estatísticos.	159

Lista de Abreviaturas, Medidas e Unidades.

% - porcentagem.

% Wt – percentual em massa.

μl – microlitro.

μL / g – microlitros por grama.

μm – micrometro.

ΔT – variação de temperatura.

A / D – aquisição de dados.

ADA – American Dental Association.

ANOVA – análise de variância.

ASTM – American Society for Testing Materials.

C – constante = 0,07028.

cm – centímetro.

CNTP – condições normais de temperatura e pressão.

Et Oac – etil acetato.

FEB – Faculdade de Engenharia de Bauru.

FID – espectômetro de massa.

FOB – Faculdade de Odontologia de Bauru.

g – grama.

g / cm³ – grama por centímetro cúbico.

Gb – gigabites.

GLC – cromatografia a gás.

h – hora.

HKN – número da dureza Knoop.

HV – dureza Vickers.

ICI – Imperial Chemical Industries.

IR – infravermelho.

ISO – International Standards Organization.

IV – infravermelho.

J / m – joule por metro.

K – Kelvin.

K cal / g – quilocaloria por grama.

Kg – quilograma.

Kg / cm – quilograma por centímetro.

Kg / cm² – quilograma por centímetro quadrado.

Kg / mm² – quilograma por milímetro quadrado.

Kg f / cm² - quilograma força por centímetro quadrado.

L – comprimento da área projetada (dureza Knoop).

l – litro.

Ltda – limitada.

m – metro.

m – minuto.

m / s² – metros por segundos ao quadrado.

Mb – megabites.

MEK – metil etilcetona.

MeOH – hidroximetil.

mg / cm² – miligrama por centímetro quadrado.

MHz – megahertz.

ml – mililitro.

mm – milímetro.

mm² – milímetro quadrado.

mm³ – milímetro cúbico.

MMA – metacrilato de metila.

Mpa – megapascal.

ms – milissegundo.

mv – milivolts.

MW – termopolimerização em microondas.

N – Newton.

nm – nanômetro.

Nº – número.

° C – graus Celsius.

° F – graus Fahrenheit.

P – carga aplicada.

PC – computador pessoal.

PMMA – poli metacrilato de metila.

s – segundos.

S / A – sociedade anônima.

T_m – temperatura máxima.

T_p – temperatura da termopolimerização.

T_s – temperatura do sistema.

TWG – termopolimerização em água aquecida.

U. K. – Reino Unido.

Unesp – Universidade Estadual Paulista.

USA – Estados Unidos da América.

USC – Universidade do Sagrado Coração.

USP – Universidade de São Paulo.

UV – ultravioleta.

v – volts.

VIS – visível.

W – watts.

W / m – watts por metro.

Resumo

O comportamento termodinâmico, assim como as propriedades físicas e químicas da resina acrílica, podem ser diferentes quando termopolimerizadas por diferentes métodos, podendo ser analisado através do monitoramento da temperatura em função do tempo de termopolimerização, do grau de porosidade, dureza Knoop (0,015 Kg) e quantidade de monômero residual. No presente trabalho foram avaliados o comportamento termodinâmico e algumas propriedades físicas e químicas de duas resinas acrílicas, termopolimerizadas em água aquecida e por energia de microondas. As resinas acrílicas Clássico® e Onda Cryl® foram termopolimerizadas em água aquecida pelo método clássico de Tuckfield, Worner e Guerin⁶⁴ em 1943 (TWG) e através da energia de microondas a 520 W – 10 minutos, segundo Nishi⁴⁴ em 1968 (MW). A temperatura da termopolimerização em função do tempo foi monitorada por termopares de cobre / constantan conectados a aparelhos eletrônicos e computacionais. Os termopares foram instalados dentro da massa de resina acrílica, da água e do revestimento de gesso. Os 22 espécimes de resina acrílica, medindo 65 / 49 / 5 mm, foram analisados sobre o grau de porosidade, dureza Knoop e quantidade de monômero residual. Os resultados foram submetidos a análise estatística através dos testes Mann – Whitney e “t” de Student. Houve diferença significativa na temperatura máxima das termopolimerizações TWG e MW, na incidência de porosidade e na quantidade de monômero residual, já a dureza Knoop não apresentou diferença significativa. A resina acrílica quando termopolimerizada pelas microondas sofreu um rápido aquecimento, alcançando temperaturas de 155° C, com alta incidência de porosidade, enquanto na termopolimerização em água aquecida, a temperatura máxima foi de 101,2° C, com isenção de porosidade. A maior quantidade de monômero residual foi detectada nos espécimes termopolimerizados pelo método MW. O comportamento termodinâmico da resina acrílica no método MW foi inadequado, caracterizado pela alta incidência de porosidade, menor dureza Knoop e maior quantidade de monômero residual.

1 – Introdução.

A partir de 1935, a resina acrílica à base de metacrilato de metila começou a ser utilizada na confecção de bases de próteses totais e parciais. A primeira resina acrílica odontológica foi a Kallodent, produzida pela empresa ICI (Imperial Chemical Industries). Em 1940 cerca de 95% das próteses totais eram confeccionadas com resina acrílica, substituindo com sucesso o vulcanite e o baquelite (Mutlu et al.⁴² em 1989). O metacrilato de metila é um éster derivado do ácido metacrílico, composta pelo líquido monomérico de metacrilato de metila e pelo pó de poli - metacrilato de metila, quando misturados adquirem consistência plástica e após polimerização converte - se em uma resina sólida e homogênea, com propriedades físicas e químicas estáveis. A polimerização é uma reação exotérmica de adição, consistindo na união entre monômeros resultando em uma única macromolécula polimérica, caracterizada por alto peso molecular. A reação química de polimerização da resina acrílica é exotérmica. A termopolimerização utiliza calor fornecido através de água aquecida ou energia das microondas como agente iniciador da reação de polimerização (Skinner⁵⁷ em 1962) e são os métodos rotineiramente utilizados nos laboratórios de prótese na atualidade (Anusavice⁵. em 1998).

Tradicionalmente a resina acrílica é termopolimerizada sob pressão no interior de muflas metálicas, imersas em água, à temperatura controlada por determinado período de tempo. Entretanto segundo Takamata & Setcos⁶¹ em 1992, esse método requer longo período de tempo e possui limitações como as porosidades, que são causadas pela volatilização de monômero à temperaturas superiores a 100,8° C. As porosidades reduzem as propriedades mecânicas da base da prótese (Bafle et al.⁸ em 1991). A termopolimerização em água aquecida foi estudada por Tuckfield, Worner e Guerin⁶⁴ em 1943 e Harman em 1949, os quais incentivaram o controle do tempo e temperatura e da taxa de aquecimento durante sua execução, obtendo um polímero final com boas características físicas e químicas. Segundo Levin et al.³⁷ em 1989 e Takamata & Setcos⁶¹, em 1992, foram desenvolvidos diferentes métodos de termopolimerização, na tentativa de

simplificar e melhorar as propriedades físicas e químicas da resina acrílica; como calor seco, vapor, radiação infravermelha e microondas. Nishi⁴⁴ em 1968, executou pela primeira vez a termopolimerização da resina acrílica através de microondas, o aquecimento provocado pelas microondas produzem fricção molecular e rápido aquecimento. O método elimina o tempo necessário na condução do calor da água aquecida até a resina acrílica, pois a energia é transferida diretamente sobre a resina acrílica, tornando o método rápido e fácil. (Levin et al.³⁷, em 1989 e De Clerk¹⁶, em 1987).

As propriedades físicas como o grau de porosidade e a dureza superficial, assim como as propriedades químicas da resina acrílica, como quantidade de monômero residual estão diretamente relacionados com os respectivos métodos de termopolimerização, seja através da água aquecida ou por microondas⁴⁹. A análise da temperatura em função do tempo da termopolimerização, a análise do grau de porosidade, da dureza Knoop e da quantificação do monômero residual da resina acrílica podem revelar a eficiência dos métodos de termopolimerização.^{30, 20, 16, 54, 32, 47, 35, 11 e 46} Com base nesses estudos, o presente trabalho se propôs avaliar o comportamento termodinâmico e algumas propriedades físicas e químicas da resina acrílica, quando termopolimerizada em água aquecida e microondas.

2 – Revisão da Literatura.

Em 1943, Tuckfield, Worner e Guerin⁶⁴, estudaram a relação entre a velocidade de aquecimento da termopolimerização e a elevação de temperatura da resina acrílica. O gráfico 1, ilustra 3 ciclos diferentes de termopolimerização, representados pelas letras A, B e C, executados no estudo. A temperatura da resina acrílica foi monitorada durante a execução dos 3 ciclos de termopolimerização. O ciclo de termopolimerização C apresentou – se insatisfatório, devido ao aumento excessivo da temperatura no início do processo, excedendo o ponto de ebulição do monômero de 100,8° C, provocando porosidade na resina acrílica. O ciclo de termopolimerização A apresentou grande quantidade de monômero residual, pois a temperatura da resina acrílica não foi suficiente para que a reação de polimerização fosse completa. Os autores concluíram que o ciclo de termopolimerização B ficou próximo do ideal, com baixa incidência de porosidade e pequena quantidade de monômero residual.

O comportamento termodinâmico da água, gesso e resina acrílica foi monitorado durante o ciclo de termopolimerização eleito (gráfico 2), onde foram termopolimerizados espécimes resina acrílica na forma de cubos, com 22,4 mm de aresta. A curva de aquecimento do gesso foi paralela à água. A elevação da temperatura da resina acrílica apresentou um

discreto atraso em relação aos outros componentes do sistema causado pelo sentido da condução térmica: fonte de calor; água; gesso e resina acrílica. Como o metacrilato de metila e o revestimento de gesso são pobres condutores térmicos o calor da termopolimerização somado ao calor da reação exotérmica não foi dissipado com eficácia, assim a temperatura da resina acrílica elevou - se em relação aos outros componentes (água e gesso). Quando a temperatura da resina acrílica ultrapassou a temperatura de ebulição do monômero ($100,8^{\circ}\text{C}$) provocou vaporização dos monômeros livres, causando porosidades. Os autores citados desenvolveram um método de termopolimerização da resina acrílica em água aquecida, no período total de 3 horas. O aquecimento do sistema ocorreu a partir da temperatura ambiente até 65°C , permanecendo nessa temperatura por 60 minutos. A termopolimerização segue com elevação gradativa da temperatura da água durante 30 minutos, de 65 a 100°C . A temperatura permaneceu à 100°C por 60 minutos. O resfriamento foi espontâneo, minimizando distorções do polímero, freqüentes no resfriamento rápido.

Em 1949, Harman²⁴, analisou os efeitos do tempo e da temperatura durante a termopolimerização de resinas acrílicas a base de metacrilato de metila. O autor executou 3 métodos de termopolimerização diferentes, analisando o grau de porosidade, as alterações dimensionais e resistência transversal. Foram confeccionados espécimes de resina acrílica (VernoniteTM) na forma de placas, medindo 65 mm de comprimento por 60 mm de largura e

espessuras de 3,0 e 12,7 mm. Os métodos de termopolimerização executados foram: 1 - água aquecida a 71° C durante 150 minutos; 2 - água aquecida a 71° C durante 75 minutos + 15 minutos 100° C e 3 - água aquecida a 71° C durante 9 horas. As termopolimerizações foram monitoradas através de sensores de temperatura denominados de termopares (ferro – constantan), que foram instalados na água e nos espécimes de resina acrílica. Os termopares foram associados a um potenciômetro portátil (Leeds and Northrup) durante o monitoramento da temperatura. A termopolimerização 1 foi executada com espécimes de espessuras de 3 e 12,5 mm e as variações na temperatura foram monitoradas segundo o gráfico 3. No gráfico 4 estão representadas as variações na temperatura registradas pelos termopares instalados nas áreas A (maior espessura) e B (menor espessura) dos espécimes. Durante a execução do método 2, a temperatura máxima registrada foi de 116° C, na área de maior espessura representado no gráfico 5. A temperatura máxima registrada foi de 138° C, nos espécimes de maior espessura e de 100 a 115° C para os de menor espessura, alcançado aos 50 minutos, indicando maior velocidade da reação exotérmica de polimerização. O método 3 apresentou comportamento termodinâmico semelhante ao método 1. Foi constatado que quanto maiores os picos de temperatura, maiores foram as distorções e porosidades da resina acrílica. Concluiu que as porosidades, as alterações dimensionais e o grau de polimerização dependeram do tempo, da temperatura e da taxa de aquecimento, impostos pelo método de termopolimerização.

Gráfico 3 - Comportamento termodinâmico da resina acrílica com diferentes espessuras, segundo Harman (24) - método 1.

Gráfico 4 - Comportamento termodinâmico da resina acrílica em diferentes regiões, segundo Harman (24) - método 1.

Gráfico 5 - Comportamento termodinâmico da resina acrílica em diferentes regiões, segundo Harman (24) - método 2.

Em 1950, Peyton & Arbor⁴⁸ estudaram os efeitos de 3 métodos de termopolimerização sobre as propriedades de 4 resinas acrílicas, a base de metacrilato de metila, indicadas para confecção de próteses totais. As resinas acrílicas utilizadas foram Crystolex 102; Densene 33; Lang e Lucitone. Os métodos de termopolimerização utilizados foram: 1 - água aquecida a 73° C durante 1 hora e meia, seguido por 1 hora a 100° C; 2 - radiação infravermelha a 80° C (lâmpada infravermelha de 250 W, General Electric); 3 - calor induzido por um gerador de corrente alternada, à baixa capacidade. Os espécimes foram analisados segundo o grau de porosidade tendo como parâmetro uma escala previamente confeccionada a partir de espécimes de resina acrílica onde: E - severo (100° C durante 1 hora); F - moderado (25 à 100° C durante 75 minutos) e G - isento (70° C durante 3 horas). Os resultados entre os métodos de termopolimerização e o grau de porosidade mostraram que independente da resina acrílica, quanto maior a temperatura maior foi o grau de porosidade (figura 1 e tabela 1).

Figura 1 – Escala para análise do grau de porosidade.⁴⁸

Material	Temperatura ° C					
	71	76	82	87	93	100
Crystolex 102	_____	_____	_____	_____	Isento	Moderado
Densene 33	_____	_____	Isento	Moderado	Moderado	Severo
Lang	Isento	Moderado	Moderado	Moderado	Severo	Severo
Lucitone	_____	Isento	Isento	Moderado	Moderado	Severo

Tabela 1 – Resultado da análise do grau de porosidade em relação às temperaturas máximas.⁴⁸

As resinas acrílicas Crystolex™ (A) e Lucitone™ (B) foram submetidas aos 3 métodos de termopolimerização e analisadas visualmente quanto ao grau de porosidade, segundo a figura 2. A resina acrílica A apresentou isenção de porosidade a 165 e 180° F (73 e 82° C); grau moderado de porosidades foi alcançado a 212° C (100° C). A resina acrílica B apresentou porosidade pouco evidente a 165° F (73° C); grau moderado a 180° F (82° C) e severo a 212° F (100° C). Os autores citados realizaram ensaios de dureza Knoop em um durômetro Tukon, relacionando a dureza dos espécimes com o método de termopolimerização executado. Os resultados apresentados na tabela 2 não apresentaram diferenças significantes. Concluíram que os 3 métodos de termopolimerização apresentam resultados similares na dureza Knoop do polímero e durante a execução dos métodos houve necessidade de um controle rigoroso da temperatura, pois a elevação demasiada gerou porosidade na resina acrílica.

Material	Método de termopolimerização		
Resinas acrílicas	Água aquecida (1)	Radiação infravermelha (2)	Calor induzido (3)
Crystolex 102	16,1	_____	17,4
Densene 33	14,3	_____	15,0
Lang	13,2	14,3	14,3
Lucitone	15,0	13,9	13,0
Vernonite	15,4	14,3	_____

Tabela 2 – Resultados da análise da dureza Knoop.⁴⁸

Em 1956, Smith & Bains⁵⁸ analisaram os métodos quantitativos de determinação do monômero residual (MMA) das resinas acrílicas a base de metacrilato de metila, classificado como um éster insaturado, cuja fórmula química está representada na figura 3.

Figura 3 – Fórmula do MMA.⁵⁸

Os ensaios mecânicos de dureza, resistência transversal, flexibilidade e densidade podem expressar de forma qualitativa o monômero residual, embora sem precisão. Os métodos químicos apresentam precisão o suficiente na detecção qualitativa e quantitativa do monômero residual. A extração do MMA residual pode ser feita através de solventes orgânicos como o metanol, clorofórmio e água deionizada. A solubilidade do MMA em água deionizada é de 1,5% a 20° C e 1,59% a 30° C. Os autores citados afirmaram que a absorbância a radiação infravermelha, apresentada pelo MMA durante espectrofotometria, demonstrou melhores resultados na quantificação do monômero residual, em relação à análise química através de titulação, demonstrado pela tabela 3.

Método de absorção infravermelho (%)	Método químico (%)
0,64	0,50
2,0	2,1
3,0	2,8
5,0	4,9
Tabela 3 – Quantificação do MMA residual segundo métodos de espectrofotometria e titulação. ⁵⁸	

Smith⁵⁹, em 1958, analisou a quantidade de monômero residual em resinas acrílicas (incolors), a base de metacrilato de metila, termopolimerizadas em água aquecida, segundo os métodos: 1 - 70° C durante 1 hora e meia; 2 - 70° C durante 1 hora e meia, até alcançar 100° C e 3 - 70° C durante 8, 24, 36 e 48 horas. Foram confeccionados corpos – de – prova, na forma de placas retangulares, medindo 20 / 20 / 2 mm, incluídos em muflas metálicas, contendo dois

termopares de cobre – constantan, localizados na superfície e no centro do espécime. Os termopares registraram a variação de temperatura do espécime durante a termopolimerização. O percentual de monômero residual foi determinado através da espectrofotometria. Os resultados mostraram que quanto maior o tempo e temperatura de termopolimerização, menores os percentuais de monômero residual (MMA). O decaimento ou meia vida do MMA foi registrado na forma de curva exponencial, segundo os gráficos 6 e 7.

O método 3 de termopolimerização (8 horas a 70° C) apresentou maior percentual de monômero residual, com valores significantes. Os métodos que apresentaram maior grau de conversão foram executados por longos períodos de tempo, seguidos por 1 hora a 100° C. As curvas exponenciais de decaimento foram semelhantes, apesar da diferença quantitativa de MMA residual. O autor concluiu que a quantidade de MMA residual dependeu do método de

termopolimerização (tempo / temperatura), da taxa de aquecimento e da condução do calor através do sistema.

Em 1962, Skinner⁵⁷, afirmou que as resinas acrílicas são derivadas do etileno (C_2H_4), onde o metacrilato de metila é um éster derivado do ácido metacrílico. O poli - metacrilato de metila é uma resina acrílica transparente e estável física e quimicamente. Na temperatura de $200^\circ C$ ocorre despolimerização e a $450^\circ C$ cerca de 90% do polímero voltará na forma de monômero. O metacrilato de metila é um polímero linear que está sujeito a ação de solventes orgânicos como o clorofórmio e acetona. As propriedades físicas do metacrilato de metila são: ponto de solidificação - $48^\circ C$; ponto de ebulição de $100,8^\circ C$; densidade de $1,19 g / cm^3$; calor de polimerização de $12,9 Kcal / mol$; contração volumétrica de polimerização de 21%; contração linear de 0,69%; resistência à tração de 52 - 60 MPa; dureza Knoop de 18 a 20; sorção de água de 0,4 - 0,5 % (após 1 semana); módulo de elasticidade de 2350 - 2400 MPa; solubilidade de $0,04 mg / cm^2$; coeficiente de difusão de $1,08 \times 10^{-12} m / s^2$ e baixa condutividade térmica. As resinas acrílicas a base de metacrilato de metila são usadas na Odontologia para a confecção de bases de próteses totais e parciais. O líquido monomérico de metacrilato de metila é misturado ao pó de polímero, plastificando – o; então o conjunto adquire consistência de massa plástica, de fácil modelagem. Após polimerização, o material converte -se em uma resina sólida e homogênea, com propriedades físicas e químicas estáveis, sob condições normais de pressão e temperatura (CNPT). A polimerização pode ocorrer por métodos físicos e químicos, através da ativação química à temperatura ambiente; imersão em água aquecida e através de microondas. A proporção entre polímero e monômero é de 3 / 1 em volume ou 2 / 1 em peso, no caso de erro poderá haver depreciação das propriedades físicas e químicas do material. A composição química das resinas acrílicas termopolimerizáveis envolve a presença de vários monômeros, comonômeros (polímeros e copolímeros); um inibidor de polimerização durante armazenagem (hidroquinona - 0,06%); o iniciador peróxido de benzoíla; o agente de ligação cruzada etileno glicol dimetacrilato (10%). Entretanto pela maior quantidade de metacrilato de metila padronizou – se como se fosse o único monômero existente. O polímero é um pó

composto por partículas esféricas pequenas, chamadas de pérolas, obtidas a partir da polimerização do monômero aquecido em líquido inerte sob agitação. A reação de polimerização inicia com a quebra da molécula de peróxido de benzoíla pelo calor, à temperatura de 50 a 100° C (aproximadamente 67° C), formando radicais livres, que por sua vez, quebram as duplas ligações entre os carbonos da molécula de metacrilato de metila propiciando união molecular intensa, numa reação em cadeia. A reação de polimerização é uma reação química de adição, didaticamente dividida em quatro estágios: Estágio 1 - indução ou iniciação; ocorre com a presença de um radical livre (componente que possui um elétron livre) proveniente da quebra da molécula do peróxido de benzoíla (iniciador) através da decomposição térmica a partir de 67° C. A molécula de peróxido de benzoíla sofre decomposição térmica, gerando dois radicais livres extremamente reativos que desestabilizam a dupla ligação entre os carbonos da molécula de metacrilato de metila, resultando em moléculas monoméricas instáveis. Estágio 2 - propagação; ocorre a copolimerização, caracterizado pelo aumento do tamanho e do peso molecular do polímero. Estágio 3 - terminação; ocorre a combinação e desativação entre duas moléculas de monômero, através da troca de energia ou pela transferência de um átomo de hidrogênio de uma cadeia em crescimento para outra. Estágio 4 - transferência de cadeias; caracterizado pela formação de novos núcleos de crescimento, onde monômeros supostamente desativados podem ser ativados pela macromolécula em crescimento. Durante a manipulação laboratorial, a interação pó de polímero e líquido monomérico pode ser macroscopicamente observadas cinco fases distintas: arenosa, fibrosa ou fibrilar, plástica ou de trabalho, borrachóide e denso (após polimerização). A velocidade da reação química do metacrilato de metila aumenta com a elevação da temperatura.

Em 1965, Vieira⁷⁰ descreveu que o ensaio de dureza Knoop superou alguns inconvenientes do ensaio de dureza Brinell, como fratura de materiais frágeis ou libertação de tensões nos materiais dúcteis. A ponta ativa possui forma piramidal, de base rômica como na figura 4. A impressão ou moosa deixada na superfície do corpo - de - prova tem a forma de um

losango, a libertação de tensões acontece segundo a menor diagonal desse losango e a maior diagonal (parâmetro) permanece inalterada, não comprometendo os valores da dureza Knoop, demonstrado na figura 4. Nos ensaios de dureza Vickers a libertação de tensões altera o comprimento das diagonais (parâmetros). O número da dureza Knoop (HKN), expressa em Kg / mm^2 , pode ser calculado dividindo a carga aplicada (Q) pelo quadrado da área da impressão projetada (L^2) e multiplicada pela constante que relaciona o comprimento da maior diagonal do losango com a área projetada ($C = 0,07028$), de acordo com a seguinte fórmula: **HKN = Q / L^2 x C**. O valor da constante é indexado pela ASTM⁴, método E – 384.

Em 1966, Atkinson & Grant⁶, estudaram a reação exotérmica da resina acrílica a base de metacrilato de metila e o objetivo foi avaliar o sentido da reação de polimerização, de acordo com diferentes métodos de termopolimerização. Os métodos de termopolimerização executados foram: 1 - água aquecida a 70° C durante 100 minutos; 2 - água aquecida a 75° C durante 100 minutos e 3 - água aquecida a 90° C durante 60 minutos. Foram instalados 3 termopares em diferentes áreas dos corpos - de - prova, onde registraram as variações de temperatura. Foram confeccionados espécimes de resina acrílica incolor (Perspex™ – ICI), na forma de discos, esferas e simulações de próteses totais. Nos discos e nas esferas de 50 mm de diâmetro, os termopares foram instalados na região central, intermediária e periférica. Quando executados os métodos de termopolimerização 1 e 2, com menores taxas de aquecimento, os termopares registraram as maiores temperaturas no centro do espécime,

seguido pela região intermediária e periférica, descrito no gráfico 8. Quando utilizado o método 3, com maior aquecimento, foi registrado maior temperatura na periferia, seguida pela região intermediária e central, descrito pelo gráfico 9. A ocorrência de porosidades também variou de acordo com a taxa de aquecimento do sistema, na tabela 4. Nos espécimes na forma de próteses totais o mesmo comportamento foi registrado. Através do ensaio de dureza (microdurômetro G.K.N.) os autores avaliaram o grau de polimerização ocorrido nas áreas centrais, intermediárias e periféricas. Notaram um aumento na dureza em função do aumento no tempo e temperatura da termopolimerização. Os autores concluíram que a resina acrílica quando termopolimerizada a uma taxa de aquecimento baixa e constante, a reação exotérmica iniciou na área central do material e o calor foi dissipado através das regiões intermediárias e periféricas, sem ocorrência de porosidade. No entanto quando a taxa de aquecimento foi alta, a reação exotérmica iniciou na área periférica do material e o calor gerado posteriormente nas regiões intermediárias e centrais não foi dissipado, ocorrendo uma elevação na temperatura, que acabou gerando volatilização do monômero e aparecimento de porosidade interna no material.

Termopares	Ordem no aumento de temperatura			Porosidade
Temperatura (° C)	1ª	2ª	3ª	(100 psi)
65 – 70	central	intermediária	periférica	Ausente
75 – 80	intermediária	central	periférica	Ausente
85 – 100	periférica	intermediária	central	presente

Tabela 4 – Direção da reação de polimerização e porosidade de acordo com os métodos de termopolimerização.⁶

Em 1968, Nishi⁴⁴ utilizou a energia de ondas eletromagnéticas ou microondas, para polimerizar resinas acrílicas a base de metacrilato de metila. As microondas fazem com que as moléculas vibrem 2 a 3 bilhões de vezes por segundo, produzindo fricção molecular, resultando em rápido aquecimento. O aquecimento por energia de microondas foi chamado de “método dielétrico”. O autor utilizou espécimes de resina acrílica na forma de placas retangulares, com dimensões de 65 x 13 x 9 mm, termopolimerizadas através de microondas, utilizando diferentes períodos de tempo de 09, 10, 11 e 12 minutos. Foram avaliadas as propriedades físicas da dureza; porosidade; absorção de água; resistência à tração e deflexão transversal. Os resultados demonstraram presença de porosidade em alta potência do forno de microondas, não havendo constando diferenças significantes entre as propriedades físicas do material, quando irradiados durante 11 minutos. Após a análise dos resultados o autor concluiu que: a diminuição da porosidade ocorreu com a diminuição da potência do forno de microondas; as propriedades físicas das resinas acrílicas processadas em microondas durante 11 minutos,

foram semelhantes aquelas processadas em água aquecida e muflas metálicas não devem ser usadas, pois refletem as microondas.

Em 1972, Davenport ¹⁴ analisou o grau de porosidade das resinas acrílicas, a base de metacrilato de metila, termopolimerizadas em água aquecida, partindo da temperatura ambiente até alcançar 100° C, permanecendo nessa temperatura por 3 horas. Os espécimes de resina acrílica da marca Lumacryl™ foram confeccionados na forma de discos, medindo 8 mm de diâmetro por 50 mm de espessura. O grau de porosidade foi determinado através de análise visual do espécime corado com rodamina B, fluorescente à luz ultravioleta. Não foram encontradas porosidades internas, o corante ficou retido apenas em áreas superficiais rugosas que não sofreram acabamento e polimento. O autor concluiu que o método proporcionou uma polimerização eficiente, sem a presença de porosidade, dificultando a penetração de agentes através dos defeitos, favorecendo as propriedades mecânicas.

Em 1975, a American Dental Association (ADA)³, através da especificação de número 12, regulamentou o polímero a base de metacrilato de metila indicado para confecção de bases de próteses totais. A especificação 12 descreveu os tipos de polímeros, classificações, requisitos técnicos (estabilidade e embalagem); modo de polimerização, características físicas e químicas após polimerização como: superfície, polimento, cor, translucidez, porosidade, toxicidade e solubilidade. Especificou condições experimentais para determinar as características físicas e químicas do material, assim como dimensão, número e forma dos espécimes.

No mesmo ano, Beech⁹ estudou o efeito de dois métodos de termopolimerização sobre o percentual de monômero residual, peso molecular e resistência transversal de duas resinas acrílicas utilizadas na confecção de bases de próteses totais. As resinas acrílicas utilizadas foram a Kallodent™ incolor (Dental Manufact. Co.) e a Stellan™ rosa (Amalgamated Dental Co.),

ambas a base de metacrilato de metila. Os métodos de termopolimerização executados foram: 1 - água aquecida a 70° C, durante 14 horas e 2 - água aquecida a 70° C durante 2 horas, seguido por 2 horas a 100° C. Foram confeccionados corpos – de – prova na forma de placas retangulares, medindo 50 / 70 / 4 mm. O exame de cromatografia foi utilizado para determinar a concentração de monômero residual em solução e o peso molecular do polímero. Foram executados ensaios mecânicos de resistência transversal, pelo método dos 3 pontos, em uma máquina de ensaios (Instron), a uma velocidade de deslocamento de 1 mm por minuto (ADA). Os resultados da cromatografia, embora sem diferença significativa, registraram menores quantidades de monômero residual na resina acrílica termopolimerizada através do método 1, apresentando peso molecular ligeiramente maior em relação ao método 2. Os ensaios mecânicos não apresentaram diferenças significantes. O método 1, mais longo, converteu o mesmo número de monômeros em polímero, quando comparado ao método 2, que apesar de curto, alcançou uma temperatura mais elevada (100° C). Concluiu que a quantidade de monômero residual variou de acordo com o método de termopolimerização podendo determinar variações nas propriedades físicas do polímero.

Ainda em 1975, Jagger & Huggett²⁹, estudaram a dureza superficial, *creep* e recuperação elástica da resina acrílica da marca Kallodent 333™ (Dental Manufact. Co – Londres) acrescida ou não de um agente de ligação cruzada, o etileno glicol dimetacrilato. Foram confeccionados espécimes na forma de placas retangulares, medindo 38 / 38 / 1,6 mm, incluídos em muflas metálicas e termopolimerizados a temperatura de 70° C durante 7 horas , seguido por 1 hora a 100° C. Após a execução dos ensaios e análise dos resultados não houve diferença significativa na dureza superficial, no *creep* e na recuperação elástica do polímero. Concluíram que o agente de ligação cruzada não incrementou as propriedades mecânicas da resina acrílica.

Em 1976, McCabe & Basker³⁸ realizaram um estudo sobre a sensibilidade tecidual frente à resina acrílica de próteses totais, através da quantificação do monômero residual. Utilizaram a cromatografia a gás para determinar o percentual de monômero residual contido em próteses totais, de pacientes que apresentaram sinais de sensibilidade. Os autores usaram a resina acrílica termopolimerizável da marca Stellon™ e a resina acrílica autopolimerizável da marca De Trey Self Cure™, ambas produzidas pela A. D. Int., Londres. Foram confeccionando corpos - de - prova na forma de placas, medindo 50 / 50 / 3 mm. Os métodos de termopolimerização utilizados foram: 1 - água aquecida a 70° C durante 7 horas; seguido por 3 horas a 100° C; 2 - forno aquecido a 70° C durante 7 horas; seguido por 3 horas a 100° C; 3 - água fervente a 100° C durante 60 minutos e 4 - água fervente a 100° C durante 20 minutos. Cerca de 6,0 gramas de polímero foram fragmentados, lavados em água deionizada, diluídos em 10 ml de metanol, mantido sob agitação durante 4 horas. Foi retirado 1 microlitro de cada solução e submetido ao cromatógrafo Pye – Unicam 104, determinando 5 valores de monômero residual para cada solução. O ensaio passou por calibração prévia onde soluções padronizadas de metacrilato de metila em metanol foram confeccionadas e aferidas no cromatógrafo para estabelecer os parâmetros do método. A concentração de monômero residual foi calculada a partir da massa total de monômero em solução, dividida pela massa original de polímero. A concentração de monômero residual (MMA) variou de acordo com a resina acrílica e método de termopolimerização utilizado: método 1 – 0,095%; método 2 – 0,045%; método 3 – 0,106% e método 4 - 0,103%. de MMA residual da resina acrílica Stellon™. A autopolimerização da resina acrílica De Trey Self Cure™ apresentou 0,185% de MMA residual. Os resultados demonstraram que a autopolimerização apresentou quatro vezes mais monômero residual em relação a termopolimerização 1. O método 2 de termopolimerização converteu a maior quantidade de monômero, seguido pelos métodos 1, 3 e 4. Os autores concluíram que monômero residual acima de 0,186 % pode causar injúria à mucosa bucal e os métodos de termopolimerização estudados estão dentro da margem de segurança.

Em 1978, Jagger³⁰ estudou diferentes métodos de termopolimerização de resina acrílica a base de metacrilato de metila e as variações nas propriedades do material de acordo com o grau de polimerização. Foram realizadas análises do monômero residual, dureza, estrutura, viscosidade, resistência à tensão e absorção de água. Os ensaios utilizaram espécimes da resina acrílica incolor, da marca Kallodent™, na forma de placas retangulares, medindo 38 / 38 / 1,6 mm. Os métodos de termopolimerização executados foram: 1 - água aquecida a 70° C durante 7 horas; 2 - água aquecida a 70° C durante 14 horas; 3 - água aquecida a 100° C durante 1 hora e 4 - água aquecida a 70° C durante 7 horas, seguido por 1 hora a 100° C. A estrutura do polímero não apresentou diferenças significantes. O método 4 produziu um polímero com maior dureza e resistência à tensão. Houve uma correlação significativa entre a quantidade de monômero residual, dureza, resistência à tensão e absorção de água. O autor afirmou que o monômero residual afetou as propriedades mecânicas do material, atuando como plastificante, reduzindo as forças entre as cadeias poliméricas, deformando mais facilmente sobre uma carga. A temperatura inicial abaixo de 70° C reduziu a ocorrência de porosidade e o período onde a temperatura alcançou 100° C reduziu a quantidade de monômero residual de 2,08 para 0,69%. Concluíram que a quantificação do monômero residual foi o parâmetro mais importante na determinação das propriedades da resina acrílica.

Em 1979, Faraj & Ellis¹⁸ estudaram as temperaturas máximas alcançadas durante a termopolimerização das resinas acrílicas associadas à reação exotérmica de polimerização, analisando o efeito da temperatura sobre algumas propriedades físicas e químicas. Utilizaram duas resinas acrílicas, uma termopolimerizável, indicadas para confecção de bases de próteses totais, das marcas, Stellan™ (Amalgamated Dental – London) e uma segunda resina acrílica autopolimerizável da marca Simplon™. Foram confeccionados 18 corpos - de - prova de cada resina acrílica, na forma de discos cilíndricos com 50 mm de diâmetro e 8 mm de espessura, que após termopolimerização monitorada, passaram pela análise do grau de porosidade, módulo de elasticidade de Young, densidade, contração de polimerização, absorção de água e

solubilidade. O monitoramento da termopolimerização foi realizado com o auxílio de três termopares conectados a um milivoltímetro digital. A temperatura foi obtida fazendo a conversão dos valores da voltagem (milivolts) oriunda dos termopares e aferida no milivoltímetro, por meio de equação matemática obtida por calibração. Os termopares foram instalados no interior da resina acrílica e no interior do gesso, sendo um a 1,3 mm e outro a 22,2 mm da superfície do disco de resina acrílica, de acordo com a figura 5. O resultado do monitoramento da termopolimerização foi apresentado na forma de curva de temperatura / tempo nos gráficos 10, 11 e 12. Constataram que durante a termopolimerização em água aquecida, foi necessário um grande período de tempo para que o calor fosse conduzido até a resina acrílica, causada pela baixa condução térmica do sistema. A temperatura máxima da reação exotérmica (88°C) foi atingida depois de 195 minutos, em água aquecida a 72°C . A temperatura máxima da reação exotérmica (136°C) foi atingida depois de 20 minutos, em água aquecida a 100°C .

Gráfico 10 - Variações na temperatura durante reação exotérmica da resina acrílica durante termopolimerização (18).

Gráfico 11 - Variação na temperatura durante termopolimerização da resina acrílica Stellon (18).

Gráfico 12 - Variação da temperatura durante termopolimerização da resina acrílica Stellon a 100 o C (18).

Durante a termopolimerização, antes do início da reação exotérmica da resina acrílica, o termopar instalado a 1,3 mm da superfície do disco (C) registrou as maiores temperaturas, indicando rápida polimerização na superfície do disco. Depois de iniciada a reação exotérmica da resina acrílica, o termopar B, incluído no interior da resina acrílica, apresentou maior temperatura, representando rápida polimerização. Concluíram que a temperatura máxima atingida pela resina acrílica durante a termopolimerização dependeu do método de termopolimerização, da taxa de aquecimento e condutibilidade térmica da resina acrílica e do gesso. Não foi detectada porosidade nos corpos - de - prova da resina acrílica Stellon™ termopolimerizada a 70° C durante 120 minutos, com temperatura máxima de 88° C. Entretanto foi registrada porosidade nos espécimes da resina acrílica Stellon™ à 100° C durante 50 minutos, com temperatura máxima de 136° C. As porosidades mediram em média 0,029 mm, concentrando - se na região central dos espécimes e pouco incidentes na periferia. Os autores concluíam que a temperatura de 136° C alcançada no centro do corpo - de - prova provocou porosidade, com a vaporização dos monômeros livres.

Ainda em 1979, Gay & King²⁰ estudaram métodos de termopolimerização de resinas acrílicas incolores, usadas na confecção de próteses. Os autores analisaram o grau de porosidade da resina acrílica quando processada em prensa térmica e em água aquecida a 75° C durante 9 horas. A análise do grau de porosidade foi baseada em uma escala: Zero - isento de porosidade; 1 - porosidade discreta e 2 - porosidade intensa. Os grupos foram divididos de acordo com o método de termopolimerização, cada qual composto por quatro corpos - de - prova na forma de placas retangulares, de 20 mm de comprimento por 10 mm de largura e espessuras variáveis de 10, 5, 3, 2, 1 e 0,5 mm. Os métodos de termopolimerização executados foram: 1 - prensa térmica a 100° C durante 10 minutos; 2 - prensa térmica a 75° C durante 15 minutos; 3 - prensa térmica a 70° C durante 20 minutos; 4 - prensa térmica a 60° C durante 30 minutos (com pressão); 5 - calor seco a 60° C durante 30 minutos, 6 - calor seco a 100° C durante 30 minutos; 7 - calor seco a 100° C durante 45 minutos; 8 - calor seco a 100° C

durante 60 minutos e 9 - água aquecida a 75° C durante 9 horas, como grupo controle. Os resultados mostraram que todos os espécimes termopolimerizados em aquecida a 75° C durante 9 horas, obtiveram isenção de porosidade. Os espécimes medindo 20 / 10 / 3 mm obtiveram isenção de porosidade em todos os métodos. Os espécimes medindo 20 / 10 / 5 mm apresentaram porosidade discreta em todos os métodos, exceto no grupo controle. Os espécimes medindo 20 / 10 / 10 mm apresentaram porosidade intensa em todos os métodos, exceto no grupo controle. Concluíram que as resinas acrílicas de 0,5 a 3,0 mm de espessura, quando termopolimerizadas em prensa térmica, não apresentaram porosidade segundo os métodos 1 e 4. Para espessuras acima de 3,0 mm a termopolimerização em prensa térmica, apresentou discreta porosidade e quando submetidas a 100° C durante 30, 45 e 60 minutos apresentaram intensa porosidade. Para corpos - de - prova acima de 10,0 mm de espessura, a isenção de porosidades foi obtida somente pelo método em água aquecida a 75° C durante 9 horas.

Em 1980, Austin & Basker⁷ descreveram um método de quantificação de monômero residual através de cromatografia a gás, verificando a precisão do método e os efeitos da manipulação e processamento laboratorial das resinas acrílicas sobre a quantidade de monômero residual. Foram utilizadas duas resinas acrílicas a base de metacrilato de metila das marcas Trevalon™ (A. D. Int. - Londres) e Perspex™ (I.C.I.). Os espécimes da resina acrílica Trevalon™ foram confeccionados na forma de 8 placas, medindo 65 mm de comprimento por 55 mm de largura, as espessuras variaram de 2 mm e 4 mm, com 4 espécimes cada. Os 12 espécimes confeccionados com a resina acrílica Perspex™ tiveram espessuras variáveis de 3 mm à 5 mm. O método de análise de monômero residual utilizado foi a cromatografia a gás através do cromatógrafo modelo Pye Unicam GCD Gas Chromatograph (Jones Chromatography Ltd). As concentrações de monômero residual em solução de metanol foram determinadas durante ensaio de calibração. O exame de cromatografia das soluções padronizadas gerou uma equação linear de calibração (gráfico13).

Realizaram dois ciclos diferentes de termopolimerização: 1 - água aquecida a 75° C durante 7 horas, seguido de 3 horas a 100° C (ciclo longo); 2 - água fervente a 100° C durante 20 minutos, seguido pela interrupção do aquecimento e novo aquecimento até 100° C em 10 minutos; (ciclo curto). Os autores quantificaram o monômero residual nas seguintes condições experimentais: 1 - diferentes ciclos de termopolimerização; 2 - variação na espessura dos corpos - de - prova (2,0 e 4,0 mm); 3 - diferentes métodos de armazenamento (em água e a seco); 4 - diferentes velocidades de extração das amostras de polímero (brocas de aço segundo 340, 640, 1040 e 1700 por minuto); 5 - diferentes tempos de extração (1, 2 e 4 horas); 6 - comparação entre os métodos da cromatografia G.L.C. com o método de espectroscopia de absorção infravermelho (I. R.) e 7 - considerações clínicas das injúrias aos tecidos bucais causados pelo monômero residual. As termopolimerizações de ciclo longo registraram quantidades de monômero residual 7 vezes menores em relação ao ciclo curto. Os espécimes medindo 4,0 mm de espessura registraram menores quantidades de monômero residual em relação aos espécimes de 2,0 mm. A maior elevação da temperatura, alcançada pelos espécimes de maior volume de resina acrílica (4 mm), reduziu a quantidade de monômero residual. O armazenamento a seco demonstrou maior segurança e precisão, pois quando os espécimes foram armazenados em água, os valores de monômero residual apresentaram – se ligeiramente inferiores, ocorrendo diluição do monômero residual. A extração do polímero dos corpos - de - prova através de brocas de aço mostrou – se segura, não interferindo na quantidade de monômero residual das amostras. Não houve acréscimo significativo na

quantidade de monômero residual, quando extraído através de brocas de aço, nas diferentes velocidades de rotação. Os autores adotaram a velocidade de 340 rotações por minuto durante a extração de amostras subseqüentes. O tempo de extração de 1, 2 e 4 horas, do monômero residual do polímero triturado, em 10 ml de metanol a 66° C não apresentou diferença significativa. Os autores avaliaram a eficácia do método de quantificação de monômero através do método da cromatografia G.L.C comparando com o método de espectroscopia de absorção infravermelho (I. R.). A principal característica da espectroscopia é a manutenção da integridade física do corpo - de - prova, porém não é aplicável em materiais opacos. Os doze espécimes da resina acrílica Perpex™ (metacrilato de metila) foram submetidos aos dois métodos de análise cujos resultados não apresentaram diferenças significantes, demonstrando a eficácia e precisão do método da cromatografia G.L.C. Injúrias na mucosa bucal provocadas pelo monômero residual foram detectadas clinicamente em pacientes cuja prótese total apresentou 3,2% de monômero residual (cromatografia G.L.C). O laboratório responsável pela confecção da prótese afirmou ter executado a termopolimerização a 73° C durante 90 minutos seguidos por 30 minutos a 100° C. Uma nova prótese foi confeccionada sendo termopolimerizada a 70° C durante 7 horas, seguido por 3 horas a 100° C. A quantidade de monômero residual apresentada pela nova prótese foi de 0,28 %, não causando problemas para a mucosa do paciente. Os autores concluíram que o método de cromatografia G.L.C foi preciso e de fácil execução.

Em 1983, Firtel & Harman¹⁹ analisaram o grau de porosidade das resinas acrílicas para bases de próteses. Os métodos de termopolimerização utilizados no estudo foram: 1 - água aquecida a 73° C durante 9 horas (convencional) e 2 - água aquecida a 100° C durante 20 minutos. As resinas acrílicas Coe Permacryl™ (Coe Labs., Inc.) e Coe 20™ (Coe Labs., Inc.) foram termopolimerizadas segundo os método 1 e 2 respectivamente. Os corpos - de - prova foram confeccionados a partir de padrões de cera medindo 19,5 mm de comprimento e 19,5 mm de largura, as espessuras variaram de 1,5 mm a 19,5 mm, aumentando em incrementos de

1,5 mm de espessura, num total de 13 diferentes espessuras: 1,5 / 3,0 / 4,5 / 6,0 / 7,5 / 9,0 / 10,5 / 12,0 / 13,5 / 15,0 / 16,5 / 18,0 e 19,5 mm. Foram confeccionados no total 78 corpos - de - prova, divididos em 2 grupos de 39 espécimes (3 espécimes por espessura): Grupo 1 ou grupo controle - resina Coe permacryl™, termopolimerização a 73° C durante 9 horas (método 1) e Grupo 2 - resina Coe 20™, termopolimerização a 100° C durante 20 minutos (método 2). Os padrões de cera foram incluídos em gesso, no interior de muflas metálicas de maneira tradicional. As resinas acrílicas foram inseridas nas cavidades do gesso, impressas pelos padrões de cera. As termopolimerizações tiveram início imediatamente a inserção das resinas acrílicas. Após as termopolimerizações os corpos - de - prova foram divididos segundo respectivos grupos, passando por acabamento e polimento. Primeiramente foi feito um exame da superfície dos corpos - de - prova, em seguida foram seccionados ao meio, as novas superfícies expostas foram polidas e então avaliadas quanto ao grau de porosidade interna através de uma lente de aumento de 10 vezes. Houve tratamento estatístico dos resultados através do teste de Pearson's. Os resultados indicaram que não houve porosidade superficial nos dois grupos e não foram encontradas porosidades internas no grupo 1. Houve registro de porosidade interna somente no grupo 2, nos espécimes a partir de 6 mm de espessura. Os autores visualizaram bolhas internas pequenas e esféricas, causadas pelo rápido aquecimento e alta temperatura alcançada pelo método 2. Concluíram que houve uma relação entre a espessura do corpo - de - prova e o grau de porosidade, onde o aumento da espessura agravou o grau de porosidade. Os autores afirmaram que o método 2 pode ser executado desde que a base da prótese possua no máximo 6 mm de espessura.

Ainda em 1983, Kimura, Teraoka e Saito³⁴ analisaram a termopolimerização das resinas acrílicas através da energia de microondas e água aquecida, verificando o comportamento térmico e a adaptação do material. Os métodos de termopolimerização executados foram: 1 - água aquecida a 65° C durante 40 minutos, seguido por 30 minutos a 100° C; 2 - energia de microondas a potência de 200 e 500 W, durante 2 a 3 minutos. O monitoramento da

temperatura dos espécimes de resina acrílica foi realizado através de termopares conectados a um banco de ensaio termodinâmico. Houve diferença significativa na adaptação dos espécimes de resina acrílica, onde os termopolimerizados por microondas apresentaram melhor adaptação. Constataram um aquecimento discrepante no interior e a periferia do gesso de revestimento, na área central o aquecimento foi maior e mais rápido. As microondas elevaram a temperatura da resina acrílica a 65° C em 20 segundos, na termopolimerização em água aquecida o gesso alcançou 65° C em 20 minutos. Os autores concluíram que o método em água aquecida a temperatura elevou – se primeiramente nas áreas periféricas e as microondas promoveram aquecimento interno mais rapidamente. Os diferentes padrões de aquecimento justificaram – se nos princípios físicos da geração e transmissão de calor; no método em água aquecida o calor foi transmitido por condução; já as microondas promoveram aquecimento por irradiação e fricção molecular.

Em 1984, a American Society Testing Materials (ASTM)⁴, segundo especificação E – 384, classificou a dureza Knoop com um ensaio de dureza por penetração, executado em uma máquina calibrada (durômetro) contendo um diamante romboédrico de base piramidal com ângulos e dimensões padronizadas de 172° 30' e 130°. A penetração ou moosa deixada na superfície do material possui a forma de um losango, cujo comprimento da maior diagonal é medido logo após a remoção da carga. A dureza Knoop (HK), expressa em Kg / mm², é obtida dividindo a carga aplicada (P), pelo quadrado da área projetada na superfície do material (d²), multiplicada pela constante (0,07028) que relaciona o comprimento da maior diagonal e área da moosa feita pelo diamante, segundo a equação: **HK = P / 0,07028 x d²**

Em 1985, Reitz, Sanders e Levin⁴⁹ analisaram as propriedades físicas das resinas acrílicas através dos ensaios de dureza Rockwell, porosidade e resistência transversal. As resinas acrílicas foram termopolimerizadas através dos métodos: 1 - água aquecida a 74° C durante 8 horas e 2 - energia de microondas a 400 W por 5 minutos. Foram confeccionados 20 corpos - de - prova, na forma de placas retangulares, medindo de 25 / 12 / 2,5 mm. Os

resultados dos ensaios passaram por tratamento estatístico através do teste “t” de Student, não havendo diferença significativa entre os grupos. Os autores realizaram testes adicionais de porosidade, confeccionando mais 20 espécimes de 30 / 10 / 10 mm. Metade deles termopolimerizados em água aquecida e outra metade através de microondas. Nenhum espécime termopolimerizado em água aquecida apresentou porosidade, enquanto sete dos dez espécimes termopolimerizados em microondas apresentaram porosidades. Um ensaio adicional foi executado com redução da potência do forno microondas de 400 W para 90 W e aumento no tempo de 5 para 13 minutos. Observaram uma redução no percentual de porosidades na amostra de 70% para 30%, otimizando o processamento em microondas. O método em forno de microondas requereu cuidados especiais, como muflas de poliéster reforçado com fibras, pois muflas metálicas refletem as microondas. O método de polimerização em microondas é muito mais rápido e limpo, quando comparado com o método convencional em água aquecida. Concluíram que baixa potência durante longo período de tempo pode ser usada durante a termopolimerização de bases de próteses totais em microondas, desde que a secção transversal não ultrapasse 2,5 mm.

Em 1986, Hayden²³ avaliou métodos de termopolimerização da resina acrílica a base de metacrilato de metila. Os corpos - de - provas foram confeccionados na forma de base de prótese total com espessura uniforme de 2 mm, sem dentes artificiais. Os métodos avaliados foram: 1 - água aquecida a 73 ° C durante 9 horas (ciclo longo); 2 - água aquecida a 73° C durante 1 hora e 30 minutos (ciclo curto); 3 - energia de microondas a 700 W por 2 minutos, de cada lado do corpo - de - prova e 4 - energia de microondas a 90 W durante 6 minutos e 30 segundos, de cada lado dos espécimes. As microondas aparentemente excitaram as moléculas da água no interior do gesso de revestimento, gerando rápido e intenso calor; acelerando a polimerização da resina acrílica. Os resultados indicaram que o método 4 não foi satisfatório, pois apenas um a cada três espécimes foi totalmente polimerizado. O método 3 produziu espécimes isentos de porosidade e monômero residual, resultados semelhantes foram obtidos nos métodos 1 e 2.

Em 1987, De Clerk¹⁶ desenvolveu e patenteou um método de termopolimerização da resina acrílica, a base de metacrilato de metila, utilizada na confecção de próteses totais, através da energia de microondas. A dissipação de calor (A) foi mensurada através da razão entre a condutibilidade térmica do material de revestimento (C); área superficial do revestimento (S); tempo T e gradiente térmico entre a área quente e fria do revestimento (G), pela espessura do revestimento (t); através da seguinte fórmula: $A = C.S.T.G / t$. A hipótese das microondas induzirem calor apenas dentro da resina acrílica e com a mufla fria, o calor gerado pela termopolimerização poderia ser dissipado com maior eficiência e rapidez, diminuindo o risco de porosidade. A técnica economizou o tempo da condução do calor, da fonte de calor, para a água, mufla, gesso e resina acrílica. As ondas eletromagnéticas geradas pelo magnetron dos fornos de microondas domésticos possuem comprimento de onda de 12 cm e frequência de 2450 MHz. As moléculas do metacrilato de metila são orientadas pelo do campo eletromagnético, mudando de direção cinco bilhões de vezes por segundo, gerando rápido aquecimento. Muflas metálicas refletem as microondas, sendo necessário uso de muflas plásticas. Foi usado um forno de microondas doméstico de 1200 W de potência, com resina acrílica indicada para confecção de próteses totais, incolor, de acordo com a International Standards Organization (especificação nº 1567). Após ter executado vários ensaios o autor verificou que o monômero reage como um dipolo, sofrendo interferência do campo eletromagnético. Esse fato pode reduzir a quantidade de monômero residual, aumentando o grau de conversão. Um pedaço de metal inserido dentro da resina acrílica não interferiu na polimerização. A termopolimerização por microondas foi influenciada pelo volume e proporção pó / líquido da resina acrílica, condutibilidade térmica da mufla e do revestimento de gesso e ainda pela quantidade de água presente no gesso. A resina acrílica que absorveu maior quantidade de energia no início da termopolimerização apresentou alta incidência de porosidade. Quando o forno microondas foi equipado com sistema de controle da temperatura, os espécimes submetidos ao método apresentaram ausência de porosidades, apresentados na figura 6 e 7. O autor afirmou que durante a termopolimerização por microondas a temperatura deve ser controlada precisamente, porque alguns Watts de potência a mais podem causar

porosidades severas. Concluiu que as resinas acrílicas processadas em microondas possuem propriedades físicas semelhantes as termopolimerizadas em água aquecida.

Figura 7 – Corpos - de - prova isentos de porosidade¹⁶.

Ainda em 1987, Sanders, Levin e Reitz⁵⁴ avaliaram o grau de porosidade de 5 resinas acrílicas a base de metacrilato de metila, indicadas na confecção de próteses totais: 1 - Lucitone Denture Base Resin™ (Caulk); 2 - Urban Denture Acrylic™ (Shofu); 3 - Justi Denture Base™ (H. D. Justi); 4 - Justi Type B Denture Base Microwave Oven Cure™ (Justi) e 5 – Teets Denture Material™ (Co – Oral Dental Manufacturing). Sabendo que o grau de porosidade foi de 30%, quando processadas em microondas, avaliaram o grau de porosidade entre as 5 resinas acrílicas. Foram confeccionados 40 espécimes, na forma de placas retangulares, medindo 43 / 10 / 10 mm, divididos em 2 grupos de 20 espécimes, sendo 4 espécimes para cada resina acrílica. Os métodos de termopolimerização executados foram: 1 - água aquecida a 76,6° C durante 9 horas e 2 - energia de microondas a 90 W durante 6 minutos e 30 segundos. O resfriamento pós termopolimerização ocorreu de três formas diferentes: 1 - rápido imediato, através de água corrente por 20 minutos; 2 - rápido mediato, através de água corrente por 45 minutos, após 15 minutos da termopolimerização e 3 - lento e espontâneo em temperatura e umidade ambiente. Após acabamento e polimento os espécimes foram cobertos por tinta nanquim e fotografados para verificar o grau de porosidade, quantificado através de uma escala de 0 a 6, representado na figura 8. A resina acrílica Lucitone™ quando termopolimerizada em microondas seguido de resfriamento rápido apresentou o segundo maior grau de porosidade. A resina acrílica Urban Denture Acrylic™ termopolimerizada em microondas seguido de resfriamento rápido apresentou menor grau de porosidade, representado na figura 9. A resina

acrílica Justi Denture Base™ termopolimerizada em água aquecida e microondas, com resfriamento rápido apresentou baixo grau de porosidade, embora tenha ocorrido um aumento significativo no grau de porosidade quando processada por microondas, seguido por resfriamento lento. A resina acrílica Justi Type B™ apresentou baixo grau de porosidade quando termopolimerizada em microondas com resfriamento rápido, no entanto quando processada em água aquecida e microondas com resfriamento lento houve um aumento no grau de porosidade. A resina acrílica Teets Denture Material™ apresentou o maior grau de porosidade quando termopolimerizada em microondas com resfriamento rápido, como mostra a figura 10; entretanto com resfriamento lento houve uma discreta redução no grau de porosidade e quando termopolimerizada em água aquecida apresentou uma redução significativa no grau de porosidade. A termopolimerização em microondas, seguido por resfriamento rápido, apresentou o maior grau de porosidade em duas situações experimentais. O método de termopolimerização, o material e sua espessura podem alterar o grau de porosidade.

Figura 8 – Escala do grau de porosidade (notas de 0 – 6)⁵⁴.

Figura 9 – Menor grau de porosidade - Urban Denture Acrylic⁵⁴.

Figura 10 – Maior grau de porosidade - Teets Denture Material⁵⁴.

Em 1988, Al Doori, Huggett, Bates e Brooks¹ estudaram a termopolimerização de quatro resinas acrílicas através da energia de microondas e água aquecida. Foi avaliado o comportamento termodinâmico, grau de porosidade, percentual de monômero residual, peso molecular e resistência ao impacto das resinas acrílicas, a base de metacrilato de metila: 1 - Trevalon™ (polimetacrilato de metila, polibutilmetacrilato, metacrilato de metila e etilenoglicol - dimetacrilato); 2 - Lucitone 199™ (2% de borracha); 3 - TS 1195™ (homopolímero de

polimetacrilato de metila e metacrilato de metila) e 4 - resina acrílica experimental (TS 1195, 0,025% de agente ativador – dimetil paratoluidina e etilenoglicol - dimetacrilato). Foram confeccionados espécimes na forma de placas retangulares, medindo 60 / 45 / 3 mm e 60 / 45 / 7 mm, termopolimerizados através dos métodos: 1 - energia de microondas a 600 W por 3 minutos; 2 - energia de microondas 70 W por 24 minutos; 3 - água aquecida a 70° C durante 7 horas a 70° C, seguido de 3 horas a 100° C (resinas acrílicas 1, 2 e 3) e 4 - água aquecida 100° C durante 20 minutos (resina 4). O monitoramento da termopolimerização por energia de microondas foi executado através da instalação de termopares de Ni / Cr, no interior da resina acrílica. Foi constatado o final da reação exotérmica em aproximadamente 24 minutos após o início da irradiação pelas microondas, com potência de 70 W, para as quatro resinas acrílicas, segundo o gráfico 14:

Os níveis de monômero residual foram estabelecidos a partir de cromatografia a gás, sendo registrados valores mínimos de monômero residual de 0,3%. Quando termopolimerizados em água aquecida e microondas apresentaram níveis superiores de monômero residual (0,5%). Os espécimes de 3 mm de espessura apresentaram menores níveis de monômero residual em relação aos espécimes de 7 mm, quando termopolimerizados em microondas a 70 W durante 24 minutos (0,51 e 0,79%). Na termopolimerização em água

aquecida não houve diferença significativa. O grau de porosidade foi mensurado com auxílio de microscópio (Carl Zeiss, 63095, FRG), sendo menor na resina 4, termopolimerizada em água aquecida, com 7 mm de espessura e na termopolimerização por microondas os espécimes de 3 mm não apresentaram porosidades. Não houve diferença significativa quanto ao peso molecular das resinas acrílicas em função do método de termopolimerização. Segundo os autores citados as microondas são ondas eletromagnéticas com comprimento de onda entre 1 e 300 mm, são maiores que a radiação infravermelha (porém com menor energia) e menores que as ondas de rádio e televisão. Fornos de microondas domésticos produzem ondas eletromagnéticas de 2450 MHz de frequência, são geradas por um magnetron, semelhante ao usado em radares, distribuídas por um ventilador metálico no interior do compartimento, demonstrado na figura 11.

A frequência de 2450 MHz significa que o campo eletromagnético variou 2450 vezes por segundo e através da ressonância, a onda eletromagnética aumenta a vibração molecular, gerando numerosas colisões intermoleculares, causando rápido aquecimento por fricção molecular. As moléculas de metacrilato de metila são orientadas pelo campo eletromagnético vibrando 5 bilhões de vezes por segundo, promovendo calor intenso e copolimerização monomérica. O calor gerado pela fricção molecular promove uma elevação rápida na

temperatura acelerando a termopolimerização da resina acrílica. Embora a frequência das ondas eletromagnéticas seja constante, a potência dos fornos microondas domésticos pode variar de 500 a 1300 Watts. Os autores citados utilizaram um forno de microondas de 600 W de potência (Panasonic NE – 651). Quando selecionaram o programa de 100%, o magnetron emitiu radiação a 600 W de potência, em ciclos de 30 segundos; já quando selecionaram o programa de 12%, o magnetron emitiu radiação a 600 W de potência, porém durante um período de 5 segundos, não emitindo radiação durante os 25 segundos restantes do ciclo representados na figura 12. As microondas foram emitidas na forma de pulsos, de modo que a resultante de energia foi equivalente a 12% de 600 W ou 70 W. A emissão das microondas não foi constante mas em pulsos, exceto quando o forno microondas foi programado em 100% ou potência máxima de 600 W.

Figura 12 – Variação na emissão da energia eletromagnética pelo magnetron do forno microondas.¹

Control Setting	Output Power	On, Off Time on Variable power switch
High	600W (100%)	ON 30s
Medium	480W (80%)	ON 25s OFF 5s
Low	360W (60%)	ON 19s OFF 11s
Defrost	240W (40%)	ON 13s OFF 17s
Simmer	180W (30%)	ON 10s OFF 20s
Warm	70W (12%)	ON 5s OFF 25s

Ainda em 1988, Truong & Thomasz⁶³ compararam a porosidade, dureza Knoop e quantidade de monômero residual das resinas acrílicas Trevalon, QC 20™ (De Trey – Dentsply); Vertex RS™ (Dentimex) e Ivocril™ (Ivoclar), termopolimerizadas por microondas e água aquecida. Foram confeccionados espécimes na forma de placas, medindo 30 / 14 / 10

mm e submetidos aos seguintes métodos de termopolimerização: 1 - água aquecida à 100° C, (com fonte de calor desligada durante 20 minutos) e reaquecimento por 10 minutos à 100° C e 2 - microondas, polimerização prévia com potência de 90 W por 1 minuto. O método de microondas foi acrescido por ciclos de: 1 - 90 W por 13 minutos, seguidos por 2 minutos a 500 W; 2 - 90 W por 24 minutos, seguidos por 2 minutos a 500 W; 3 - 90 W por 30 minutos, seguidos por 2 minutos a 500 W e 4 - 60 W por 6 minutos, seguidos por 6 minutos a 90 W. O resfriamento ocorreu em água corrente durante 20 minutos. O ensaio da dureza Knoop foi executado em um durômetro, o grau de porosidade foi mensurado com auxílio de um microscópio (aumento de 10 vezes) e a quantificação do monômero residual foi feita através de cromatografia a gás. Não houve diferença significativa entre os métodos de termopolimerização sobre as quatro resinas acrílicas quanto à dureza Knoop (17,0 e 17,13). A quantidade de monômero residual foi maior para o método de água aquecida a 100° C (0,91%) e menor para o método de microondas (0,61%). Entretanto o grau de porosidade foi maior na resina acrílica termopolimerizada em microondas. Os autores concluíram que a termopolimerização através das microondas foi eficiente em todos os aspectos analisados e as porosidades encontradas foram compatíveis em função da grande espessura do material (10 mm).

Em 1989, Honorez, Catalan, Agnes e Grimonster²⁶ estudaram o efeito de três métodos de termopolimerização sobre as propriedades físicas e químicas das resinas acrílicas, utilizadas na confecção de próteses totais. A resina acrílica termopolimerizável utilizada foi a Lucitone 199™ (L. D. Caulk. Co.). Foram confeccionados 66 espécimes, na forma de placas retangulares, medindo de 63,5 / 12,7 / 3,175 mm, divididos em 3 grupos de 22 espécimes, distribuídos de acordo com os métodos de termopolimerização: 1 – água aquecida a 73° C por 9 horas; 2 - água aquecida a 73° C por 1 hora e meia, seguido por 30 minutos a 100° C e 3 - água aquecida a 100° C por 40 minutos. O monitoramento do tempo e temperatura da água e da resina acrílica foi realizado através de sensores do tipo diodo (nº 1N 4148) conectados a um banco de ensaio termodinâmico, representados pelas figuras 13 e 14:

Figura 13 – Representação esquemática do banco de ensaio termodinâmico²⁶.

Figura 14 – Sensor de temperatura, instalado no interior da resina acrílica (seta vermelha)²⁶.

Os autores executaram ensaios de resistência ao impacto na máquina Universal Analogic Pendulum, tipo 6546; dureza Brinell em um durômetro Wolpert 2 RC (Otto Wolpert – Werke da Alemanha), com esfera de 4 mm de diâmetro e carga de 50 N. O grau de porosidade foi mensurado através de microscopia eletrônica e a quantificação do monômero residual através do método de halogenização. O monitoramento da termopolimerização foi registrado na forma de curva de tempo / temperatura, pelos gráficos 15, 16 e 17:

Gráfico 15 - Temperatura da resina acrílica durante termopolimerização pelo método 1. (26)

Gráfico 16 - Temperatura da resina acrílica durante termopolimerização pelo método 2. (26)

Gráfico 17 - Temperatura da resina acrílica e da água durante termopolimerização pelo método 3. (26)

O estudo em microscopia eletrônica registrou pouca incidência de porosidades nos grupos 1 e 2, entretanto no grupo 3 a porosidade e os defeitos superficiais foram expressivamente maiores, apresentando severa porosidade e bolhas de 1 a 2 μm de diâmetro. As deformações superficiais possuíram em média 90 μm de diâmetro. Os autores afirmaram que a alta incidência de porosidade apresentada pelo grupo 3 foi consequência da alta taxa de aquecimento e a alta temperatura alcançada, entretanto reduziu sua quantidade de monômero residual. Os grupos 2 e 3 obtiveram menor quantidade de monômero residual do que o grupo 1. O método 1 de termopolimerização (73° C durante 9 horas) apresentou uma baixa taxa de conversão de monômeros em polímero, justificado pela maior quantidade de monômero residual. A alta concentração de monômero residual interferiu nas propriedades mecânicas do polímero, pois apresentaram baixa dureza Brinell e baixa resistência ao impacto, devido a sua capacidade plastificante (redução nas forças de atração intermolecular). Houve diferença significativa (ANOVA e Neuman – Keuls) entre o grau de porosidade e distorções superficiais do grupo 3 em relação aos grupos 1 e 2, contra indicando o método 3. Nos ensaios de dureza Brinell houve diferença significativa entre os grupos 1 e 2; entre os grupos 2 e 3; entre os grupos 1 e 3. Nos ensaios de resistência ao impacto houve diferença significativa entre os grupos 1 e 2; entre os grupos 1 e 3; não significativa entre os grupos 2 e 3. Os autores concluíram que os métodos de termopolimerização possuem influência direta sobre as propriedades mecânicas do polímero e a alta quantidade de monômero residual pode ter consequências clínicas, perante paciente com sensibilidade, embora o monômero residual seja eliminado em água, em longo prazo.

No mesmo ano Jerolimov, Brooks, Huggett e Bates³² analisaram o processo de termopolimerização das resinas acrílicas, indicadas na confecção de bases de próteses, segundo os métodos: 1 - água aquecida a 100° C durante 20 minutos e 2 - água aquecida a 70° C durante 7 horas, seguido por 3 horas a 100° C. As resinas acrílicas a base de metacrilato de metila foram manipuladas variando as concentrações de peróxido de benzoíla (0,08%, 0,26% e

0,62%) e de dimetil - paratoluidina (0,005%, 0,01%, 0,025%, 0,10% e 1%). Os espécimes foram confeccionados na forma de placas retangulares, medindo 65 mm de comprimento por 50 mm de largura com espessuras variáveis de 3, 6 e 9 mm. Após a termopolimerização, as resinas acrílicas foram analisadas quanto à porosidade, transparência, quantidade de monômero residual, resistência transversal e ao impacto (Charpy). A análise da porosidade foi executada a partir de uma escala descrita na figura 15. A transparência dos espécimes foi feita através de espectrofotometria (Perkin – Elmer 559 UV / VIS) e a quantificação do monômero residual ocorreu através de cromatografia a gás.

Figura 15 - Escala de porosidade: ausente, discreta e severa.³²

O maior grau de porosidade foi registrado nos espécimes de 9 mm de espessura, termopolimerizados através do método 1, quando associado a maiores concentrações de peróxido de benzoíla e dimetil – paratoluidina. O grau de transparência foi reduzido nos espécimes que possuíram maiores concentrações de peróxido de benzoíla e dimetil – paratoluidina, em função da oxidação e formação de subprodutos. As maiores quantidades de monômero residual foram registradas nos espécimes submetidos ao método de termopolimerização 1 e os valores foram ainda maiores quando os espécimes continham maiores concentrações de peróxido de benzoíla e dimetil – paratoluidina. As propriedades mecânicas não foram influenciadas pelos diferentes níveis de monômero residual, mas as porosidades alteraram as propriedades mecânicas por constituírem áreas de concentração de tensão. O método 2 não gerou porosidades nos espécimes de até 9 mm, o método 1 gerou maior quantidade de monômero residual e as baixas concentrações de peróxido de benzoíla e

dimetil – paratoluidina podem eliminar as porosidades da resina acrílica, quando termopolimerizadas através do método 1.

Ainda em 1989, Levin, Sanders e Reitz³⁷ estudaram uso da energia de microondas para termopolimerização de resinas acrílicas. O aspecto investigado foi a influência da termopolimerização em microondas sobre as propriedades físicas do material e a adaptação das bases de próteses totais. As propriedades físicas foram avaliadas através dos ensaios de dureza Rockwell, porosidade e resistência transversal. Os resultados foram comparados a um grupo controle, termopolimerizado em água aquecida a temperatura de 74^o C durante 8 horas, passando por tratamento estatístico através do teste “t” de Student. Constataram que a redução da potência do forno microondas de 400 W para 90 W e o aumento do tempo de 5 para 13 minutos, reduziu o percentual de porosidades na amostra de 70% para 30%, otimizando o processo em microondas. Os autores recomendaram o uso de muflas plásticas com pressão de até 1200 psi e afirmaram que o método de microondas é mais rápido e limpo. Concluíram que o método de microondas não apresenta diferenças significantes, quando comparado com o método em água aquecida, tanto na adaptação das bases de próteses totais quanto nas propriedades físicas da resina acrílica.

No mesmo ano, Mutlu, Harrison e Huggett⁴² revisaram a literatura e encontraram uma grande variedade de materiais utilizados na confecção de bases de próteses totais, descritos na tabela 5. O polímero de metacrilato de metila foi sintetizado e aplicado na Odontologia em 1935, em substituição ao Vulcanite™ e ao Bakelite™. A empresa ICI (Imperial Chemical Industries) introduziu a primeira resina acrílica odontológica – Kallodent™. Em 1940, cerca de 95% das próteses totais continham metacrilato de metila, por apresentarem boa estética, estabilidade dimensional, baixa solubilidade, baixa absorção de água e melhor processamento laboratorial.

Antes de Cristo	Século VIII	Século XVIII	Século XIX	Século XX
Fio de ouro	Madeira	Ouro (1757)	Casca de Tartaruga (1850)	Bakelite (1909)
Banda de ouro		Porcelana (1788)	Vulcanite (1851)	Aço inoxidável (1921)
Osso			Guta-percha (1851)	Cobalto-crômio (1930)
Marfim			Cheoplastic (1856)	Resina Vinílica (1932)
			Collodion (1859)	Resina Acrílica (1935)
			Pérola - rosa (1860)	Acrílico Polivinílico (1939)
			Alumínio (1866)	Resina Acrílica autopolimerizável (1947)
			Celulóide (1870)	Resina Epóxica (1950)
				Poliestireno (1951)
				Nylon (1955)
				Resina Acrílica radiopaca (1964)
				Resina Acrílica Fluida (1967)
				Policarbonatos (1967)
				Resina Acrílica de alto impacto (1967)
				Polissulfetos (1981)
				Resina polimerizada por luz (1985)
				Titânio puro (1988)

TABELA 5 - Histórico dos materiais utilizados na confecção de próteses totais.⁴²

Ainda em 1989, Shlosberg, Goodacre, Munoz, Moore e Schnell⁵⁶ estudaram dois métodos de termopolimerização das resinas acrílicas para base de prótese total. Foi analisada a quantidade de monômero residual, porosidade, dureza Knoop, densidade e resistência transversal da resina acrílica Lucitone™ (LD Caulk), termopolimerizada através da energia de microondas e água aquecida. Foram confeccionadas 10 bases de prótese total, a partir de um modelo mestre de aço, 5 espécimes termopolimerizados em água aquecida a 74° C durante 8 horas, seguido por 1 hora a 100° C e 5 espécimes termopolimerizados através de um forno de microondas (Sharp, Carousel II) programado a 90 W durante 13 minutos, seguido por 90

segundos a 500 W. Para o ensaio da dureza Knoop foram confeccionados 8 espécimes por grupo, na forma de placas, medindo 65 / 10 / 3 mm, submetidos à carga de 200 g, com 6 mossas por espécime. A quantificação do monômero residual foi feita através de espectrofotometria com radiação infravermelho (FX 6250 – Analect Instruments). A análise da porosidade foi realizada através de exame visual, com aumento de 10 vezes, na secção transversal dos espécimes. Não houve porosidade nos espécimes termopolimerizados em água aquecida, mas ocorreram em dois espécimes dos quatro termopolimerizados através das microondas. Não houve diferença significativa (t de Student) entre os resultados da dureza Knoop (15,88 a 16,81), na quantidade de monômero residual (traços), porosidade, dureza Knoop, densidade e resistência transversal. Os autores concluíram que a energia de microondas foi um método eficiente de termopolimerização de resinas acrílicas a base de metacrilato de metila, apesar da ocorrência de porosidade.

No mesmo ano, Undurwade & Sidhaye⁶⁶ estudaram a termopolimerização das resinas acrílicas a base de metacrilato de metila, executada em uma panela de pressão doméstica com capacidade de 6 litros, contendo 250 ml de água aquecida, sob pressão de 760 mm de Hg. Foram confeccionados espécimes na forma de base de prótese, discos medindo 50 mm de diâmetro por 1,5 mm de espessura e placas retangulares com 6 mm de espessura. Os espécimes foram submetidos a três condições experimentais: condição A - água aquecida a 100° C durante 20 minutos, sob pressão de 760 mm Hg; condição B - água aquecida a 100° C durante 30 minutos, sob pressão de 760 mm Hg e condição C - água aquecida a 100° C durante 40 minutos, sob pressão de 760 mm Hg. A quantidade de monômero residual dos espécimes foi determinada através de espectrofotometria com radiação infravermelha (Optics 983). Durante a calibração, a absorbância da radiação I. V. pelo metacrilato de metila foi mensurada. O percentual em massa do monômero residual (MMA (r) % WT) foi obtido através da multiplicação entre as razões da absorbância do espécime (A e) e absorbância padrão (A p) com a concentração do espécime (C e) e a concentração padrão (C p), multiplicado por 100, segundo a equação matemática: **MMA (r) %WT = A e / A p x C e / C p x 100**. Os resultados

mostraram que as condições experimentais A, B e C apresentaram percentuais de monômero residual de 0,820, 0,364 e 0,079% respectivamente. Os espécimes de 6 mm de espessura não apresentaram porosidades quando termopolimerizados segundo a condição B. Os autores concluíram que as condições experimentais B e C apresentaram quantidades de monômero residual apropriadas e isentas de porosidade. A condição experimental A apresentou maior quantidade de monômero residual.

Em 1990, Alkhatib, Goodacre, Swartz, Munoz Viveros e Andrés² estudaram a termopolimerização das resinas acrílicas através da energia de microondas. O objetivo do estudo foi comparar o grau de porosidade, dureza e resistência transversal das resinas acrílicas termopolimerizadas através da energia de microondas e água aquecida. As resinas acrílicas utilizadas foram: 1 - Justi denture base regular fibered™ (Justi Products Division of American Tooth Industries); 2 - Justi denture base micro - liquid™ (Justi Products Division of American Tooth Industries) e 3 - Acron MC™ (GC Dental Industrial Corp). Os grupos foram divididos de acordo com os métodos de termopolimerização: grupo A - água aquecida a 73° C durante 8 horas (resina acrílica 1); grupo B - microondas a 75,9 W durante 15 minutos e 26 segundos, seguidas por 513 W durante 1 minuto e 58 segundos (ciclo longo - resina acrílica 1); grupo C - microondas a 75,9 W durante 15 minutos e 26 segundos, seguidas por 513 W durante 1 minuto e 58 segundos (ciclo longo - resina acrílica 2); grupo D - microondas a 513 W durante 4 minutos e 52 segundos (ciclo curto - resina acrílica 2) e grupo E - microondas a 513 W durante 2 minutos e 55 segundos (resina acrílica 3). Os grupos A, B, C, D e E foram compostos por 20 corpos - de - prova cada, 5 espécimes por espessura, 3.0, 6.0, 11.6 e 17.7 mm. O forno microondas doméstico utilizado foi o modelo NN – 6368 da Panasonic. O grau de porosidade foi visualmente determinado, através de lente de aumento e quantificado através de uma escala: poros com 10 a 100 µm = porosidade insignificante; poros com 100 a 500 µm = porosidade moderada e poros maiores que 500 µm = porosidade severa. Não foram registradas porosidades nos grupos A e E. O grupo B apresentou porosidade severa nos espécimes de 6,

11,6 e 17,7 mm de espessura e nos espécimes de 3 mm de espessura não ocorreram porosidades. O grupo C não apresentou porosidade nos espécimes de 3 e 6 mm de espessura e apresentou porosidade moderada e severa nos espécimes de 11,6 e 17,7 mm de espessura. O grupo D apresentou severa porosidade nos espécimes de 6, 11,6 e 17,7 mm de espessura e nos espécimes de 3 mm de espessura não ocorreram porosidades. Testes adicionais foram realizados com a confecção de 10 espécimes do grupo C, nas espessuras de 8,0; 9,0; 10,0 e 11,6 mm e outros 10 espécimes do grupo D, nas espessuras de 3,5; 4,0; 4,5; 5,0 mm. Os resultados registraram um crescente aumento na quantidade de espécimes com porosidade no grupo D, nas espessuras de 4,0 mm (4); 4,5 mm (7); 5,0 mm (8). No grupo C ocorreu aumento no número de espécimes com porosidade nas espessuras de 9,0 mm (1); 10,0 mm (2) e 11,6 mm (5). Um ensaio complementar foi realizado com a resina acrílica Acron MC, sendo confeccionados 5 corpos - de - prova em cada grupo: 1 - microondas a 513 W durante 1 minuto – espessuras de 3,0; 6,0; 11,6 e 17,7 mm; 2 - microondas a 513 W durante 2 minutos – espessuras de 3,0; 6,0; 11,6 e 17,7 mm; 3 - microondas a 513 W durante 3 minutos – espessuras de 3,0; 6,0; 11,6 e 17,7 mm; 4 - microondas a 513 W durante 6 minutos – espessuras de 3,0; 6,0; 11,6 e 17,7 mm; 5 - microondas a 75,9 W durante 7,43 minutos – espessuras de 3,0; 6,0; 11,6 e 17,7 mm e 6 - água aquecida a 75° C durante 8 horas – espessuras de 3,0; 6,0; 11,6 e 17,7 mm. Os resultados apontaram ausência de porosidade em todos os grupos, entretanto os autores verificaram polimerização incompleta no grupo 1, através da consistência, odor e dureza Knoop. Nos grupos 2 e 3, nas espessuras de 3,0 e 6,0 mm houve a completa polimerização em apenas 2 minutos. Houve diferenças significantes na dureza Knoop entre os grupos 2 e 3, nas espessuras de 11,6 e 17,7 mm, indicando a necessidade de 3 minutos a 513 W para polimerizar completamente os espécimes de maior espessura. O ensaio de dureza Knoop foi realizado em um durômetro Tester modelo M – 400 (Leco Corp) usando uma carga de 200 gramas durante 20 segundos. Os valores da dureza Knoop sofreram tratamento estatístico através do teste de Newman – Keuls. O grupo E apresentou valores numéricos discretamente superiores aos demais grupos, não havendo diferença significativa. O ensaio de resistência transversal foi executado pelo método dos três

pontos em uma máquina de ensaios Instron, modelo 1123 (Instron Corp.). Os grupos D e E apresentaram valores numéricos discretamente superiores aos demais grupos, não havendo diferença significativa. Concluíram que não houve diferença significativa nos valores de resistência transversal entre os espécimes de 3 mm, independente do material ou método de termopolimerização; não houve diferença significativa nos valores de dureza Knoop entre os grupos; a resina Acron MC™ apresentou valor numérico ligeiramente maior em relação aos outros grupos; não houve porosidade na resina acrílica Justi™ (convencional) quando termopolimerizada em água aquecida, entretanto quando termopolimerizada em microondas (ciclo longo a baixa potência) houve porosidade nos corpos - de - prova com espessura acima de 3,0 mm; A resina acrílica Justi™ (microondas) quando termopolimerizada em microondas (ciclo longo a baixa potência) não houve porosidade nos corpos - de - prova com espessura de até 9,0 mm, entretanto no forno microondas com ciclo curto e alta potência houve porosidade nos corpos - de - prova com espessura a partir de 4,0 mm e a resina acrílica Acron MC™ não apresentou porosidade quando termopolimerizada em água aquecida ou microondas nos diferentes tempos de potências executados, no entanto foram necessários 2 minutos a 513 W para ocorrer polimerização completa dos espécimes mais espessos.

Ainda em 1990, Sadamori, Shigeto, Hamada e Okuda⁵¹ quantificaram o monômero residual de resinas acrílicas através da cromatografia a gás, extraído por de diferentes solventes orgânicos. Foram utilizadas as resinas acrílicas das marcas Unifast™ - autopolimerizável (GC – Dental) e Bio Resin™ - termopolimerizável (Shofu Inc.). Foram confeccionados espécimes na forma de placas, medindo 30 / 50 / 3 mm. Após a polimerização foram triturados em fragmentos de 0,2 g e diluídos em 4 solventes orgânicos diferentes, com objetivo de analisar a maior capacidade de extração do monômero residual das amostras. Foram utilizados 2,5 ml dos solventes: MeOH (hidroxometil); N, N – DFA; Et Oac (etil acetato) e MEK (metil – etilcetona). Os tubos de ensaio, contendo resina acrílica mais o solvente, foram armazenados a 4° C durante 96 horas, quando 13 µl de p – dimetilbenzeno (xilol) foi adicionado

a cada tubo. Após centrifugação o sobrenadante foi retirado, com uma pipeta, para análise em um cromatógrafo a gás (Gc – 9A, Shimadzu Co. - Japão) com uma coluna de vidro de 3,5 x 3 mm. As amostras foram aquecidas na coluna de vidro a 80° C e injetadas sob alta pressão e temperatura (190°C / 1,3 Kg / cm²), o resultado é a produção de uma chama (plasma) emitindo radiação, que foi registrada por um espectrômetro de massa (FID). Um programa de computador analisou os dados e a concentração de monômero residual apareceu na forma de picos gráficos (figura 16). Foi constatado que o metil – etilcetona possuiu a maior capacidade de extração de monômero residual (2,5 µL / g) quando comparado com os demais solventes: EtOAc (1,8 µL / g); N, N – DFA (1,0 µL / g) e MeOH (0,35 µL / g). Os autores concluíram que análises quantitativas de monômero residual podem ser diferentes de acordo com o solvente.

Figura 16 - MMA residual para cada solvente orgânico (M) e o xilol como padrão (X).⁵¹

Em 1991, Bafile, Graser, Myers e Li⁸ compararam o grau de porosidade das resinas acrílicas para base de prótese total, quando termopolimerizadas através da energia de microondas e água aquecida. O grupo controle e outros 6 grupos experimentais possuíram 10 espécimes cada. O grupo controle foi termopolimerizado em água aquecida a 74° C durante 9 horas. Dos 6 grupos experimentais, 2 foram compostos por espécimes de resina acrílica convencional (Lucitone™ – Dentsply) e outros 4 grupos foram compostos por espécimes de resina acrílica especial para microondas (H. D. Justi™ Co.); todos termopolimerizados em forno

de microondas Sanyo EM – 1500s, variando a energia irradiada, potência x tempo (W/m), de acordo com a tabela 6:

Grupos	Líquido monomérico	Temperatura / potência	Tempo total
1 – água aquecida	Lucitone™ - Metacrilato de metila (MMA)	74° C	9 horas
2 - microondas	H. D. Justi – Micro™ (MMA)	90 W / 450 W	13 / 2 minutos
3 – microondas	H. D. Justi – Micro™ (MMA)	90 W / 450 W	13 / 2 minutos (lado)
4 – microondas	H. D. Justi – Micro™ (MMA)	225 W	10 minutos
5 – microondas	H. D. Justi – Micro™ (MMA)	405 W	5 minutos (lado)
6 – microondas	Lucitone™ - Metacrilato de metila (MMA)	90 W / 450 W	13 / 2 minutos (lado)
7 – microondas	Lucitone™ - Metacrilato de metila (MMA)	90 W / 450 W	13 / 2 minutos

Tabela 6 – Distribuição dos grupos experimentais, materiais utilizados e métodos de termopolimerização.⁸

A análise do grau de porosidade ocorreu com o cálculo do percentual de porosidade (%P), que foi a razão entre o volume da porosidade interna ($V_{p\ i}$) e o volume do espécime (V_e), multiplicado por 100, de acordo com a expressão matemática: $\% P = V_{p\ i} / V_e \times 100$. Não houve diferença significativa no grau de porosidade entre o grupo controle (1) e os grupos 2, 3, 4 e 5. Os grupos 6 e 7 apresentaram um grau de porosidade significativamente maior em relação aos demais grupos experimentais. Os autores citados concluíram que o método mais eficiente de termopolimerização em forno microondas foi o 225 W por 10 minutos.

Ainda em 1991, Nowlin, Taubert e Boeselt⁴⁵ estudaram a porosidade e resistência de 3 resinas acrílicas para base de prótese total, processadas por microondas (G - C Acron™ e Justi Type B™) e em água aquecida (Paragon Heat Cure™). Foram confeccionados corpos - de - prova na forma de placas retangulares medindo 30 / 10 / 5 mm e distribuídos segundo os grupos: grupo 1 – 5 espécimes de cada resina termopolimerizados por microondas a 70 W durante 14 minutos (polimerização de bancada de 4 horas); grupo 2 - 5 espécimes da resina acrílica G – C Acron™, termopolimerizada por microondas a 490 W durante 3 minutos (sem

polimerização de bancada); grupo 3 - 5 espécimes das resinas acrílicas Justi™ e Paragon™, termopolimerizadas por microondas a 490 W durante 3 minutos (sem polimerização de bancada) e grupo 4 - 5 espécimes das resinas acrílicas Justi™ e Paragon™, termopolimerizadas por microondas a 70 W durante 13 minutos (polimerização de bancada de 30 minutos). Os ensaios de resistência foram executados em uma máquina de ensaios Instron e o grau de porosidade foi determinado por análise visual, com auxílio de uma lente de aumento. Os resultados não mostraram diferenças significantes entre os grupos quanto à resistência. A resina acrílica Paragon™, processada em microondas (70 W ou 490 W), apresentou o maior grau de porosidade e as resinas acrílicas Justi™ e G – C Acron™, apresentaram baixo grau de porosidade quando processadas em microondas. Concluíram que o método de termopolimerização através de microondas apresentou resultados compatíveis quando comparado com a termopolimerização em água aquecida.

No mesmo ano, Kalipçilar, Karaagaçlıoglu e Hasanreisoglu³³ analisaram o nível de monômero residual das resinas acrílicas para base de prótese, das marcas QC 20™ (De Trey), Intopress™ (Kulzer Co) e uma resina acrílica padrão. Foram confeccionados 10 espécimes cúbicos de 10 mm de aresta e termopolimerizados através dos métodos: 1 - água aquecida a 75° C, seguido por 30 minutos a 100° C (ADA) e 2 - termopolimerização sob pressão constante (Preci – Press, Krupp). O percentual em massa do monômero residual foi executado através da cromatografia a gás, mediante prévia calibração. Os resultados não apresentaram diferenças significantes quanto ao percentual de monômero residual, onde o método 1 apresentou média de 0,39% (0,23 a 0,52%) de monômero residual, enquanto o método 2 apresentou média de 0,42% (0,22 a 0,54%). Concluíram que houve similaridade entre os métodos.

Em 1992, Harrison & Huggett²⁵ avaliaram o efeito de 11 diferentes métodos de termopolimerização sobre o nível de monômero residual das resinas acrílicas para base de prótese. A análise do monômero residual foi feita através de cromatografia a gás (Philips PU

4500 – GLC, Pye Unicam Ltd.). Inicialmente foi utilizada uma resina acrílica a base de metacrilato de metila e etila; A - Trevalon™ (A. D. Int. Ltd, De Trey Division) e uma segunda resina acrílica (B), a base de metacrilato de metila (homopolímero) da Bonar Polymers Ltd. Foram confeccionados 10 espécimes de cada resina acrílica, na forma de placas, medindo 65 / 40 / 5 mm, termopolimerizados em água aquecida, segundo os métodos: 1 - 7 horas a 70° C; 2 - 14 horas a 70° C; 3 - 7 horas a 70° C, seguido por 1 hora a 100° C; 4 - 14 horas a 70° C seguido por 1 hora a 100° C; 5 - água a 100° C, desligada a fonte de calor por 20 minutos, seguido por 10 minutos a 100° C; 6 - água a 100° C por 10 minutos; 7 – calor seco a temperatura de 100° C; 8 – água aquecida a 60° C durante 7 horas; 9 - água aquecida a 60° C, durante 7 horas, seguido por 1 hora a 90° C; 10 - água a 100° C, desligada a fonte de calor por 20 minutos, seguido por 5 minutos a 90° C e 11 - água a 100° C, desligada a fonte de calor até 90° C por 5 minutos. Os resultados do percentual de monômero residual (%MMA) das resinas acrílicas A e B, frente aos 11 métodos de termopolimerização estão dispostos na tabela 7. Constataram os menores níveis de monômero residual no método 3 e estenderam o estudo a outras resinas acrílicas, termopolimerizadas pelo método 3, segundo a tabela 8. O método de termopolimerização 3 (água a 70° C durante 7 horas, seguido por 1 hora a 100° C) apresentou conversão máxima. Os demais métodos apresentaram diferenças significantes quanto à quantidade de monômero residual. O percentual de monômero residual das demais resinas acrílicas processadas pelo método 3, ficou entre 0,54 a 1,08%.

Método de Termopolimerização	% MMA residual da resina A	% MMA residual da resina B
1	2,91	3,90
2	2,14	2,79
3	0,79	0,69
4	0,82	0,60
5	1,32	1,21
6	3,97	3,69
7	0,91	0,56
8	15,65	16,03
9	1,39	1,48
10	2,01	3,23
11	17,72	18,46
Tabela 7 - Percentual de monômero residual das resinas acrílicas A e B, frente aos 11 métodos de termopolimerização. ²⁵		

Resinas acrílicas	% de monômero residual	Resinas acrílicas	% de monômero residual
Acron Rapid™	0,80	Metrocyl LWT	0,59
Acron Standard™	0,54	Metrocyl original	0,94
Betacryl II™	0,91	Metrocyl Rapid Cure	1,02
Croform Exten™	0,47	Metrocyl Universal	0,82
Doric™	0,77	Minacryl Universal	0,94
Fast – cure™	0,78	Plastex	0,76
LP – 22™	0,85	QC 20	0,94
Meadway – super - cure™	0,77	Redilon	0,91
Meliodent™	1,08	Stellon 100 Ex	0,74
Trevalon™	0,79	Stellon 100 S	0,99
Trevalon C™	0,82	WHWi	0,74
Trevalon Hi™	0,58		
Tabela 8 - % MMA residual das resinas acrílicas termopolimerizadas durante 7 horas a 70° C, seguido por 1 hora a 100° C. ²⁵			

No mesmo ano, Smith, Powers e Ladd⁶⁰ estudaram as propriedades mecânicas de 7 resinas acrílicas para base de prótese total, termopolimerizadas através de água aquecida e energia de microondas. O objetivo foi determinar a dureza knoop e Rockwell, resistência transversal e ao impacto (Izod) e ainda o módulo de elasticidade da resina acrílica quando termopolimerizada por diferentes métodos (tabela 9):

Códigos	Resinas	Fabricantes	Proporção (g / ml)	Método de polimerização
A	Accelar 20™	Miles Inc. Dental Prod.	100 / 47,6	(A) 100° C – 20 minutos / (B) MW1
AMC	Acron M C™	G – C Industrial Corp.	100 / 43,0	MW - 500 W – 3 minutos
C	Compak 20™	Dentsply Int.	100 / 42,8	(A) 100° C – 20 minutos / (B) MW1
L	Lucitone 199™	Dentsply Int.	100 / 47,6	(A) 74° C – 9 horas / (B) MW2
P20	Perma – Cryl 20™	Coe Labs. Inc.	100 / 45,0	(A) 100° C – 20 minutos / (B) MW1
PF	PERform™	Whaledent Int.	100 / 55,0	45° C – 30 minutos
T	Triad™	Dentsply Int.	monocomponente	VLC – 10 minutos

Tabela 9: Métodos de termopolimerização em microondas; onde: MW – microondas; MW1 – microondas a 90 W durante 13,5 minutos, e 1,5 minutos a 500W; MW2 - microondas a 90 W durante 20 minutos, seguido de 8 minutos a 500W e VLC – fotopolimerização.⁶⁰

Os espécimes submetidos aos ensaios de dureza mediram 70 / 11 / 1,5 mm; para os ensaios de resistência transversal e módulo de elasticidade mediram 70 / 11 / 3 mm e para o ensaio de resistência ao impacto (Izod) mediram 70 / 11 / 6 mm. O ensaio da dureza Knoop foi executado em um microdurômetro modelo DM – 400 Fr (Leco Corp.) a 23° C com 0,98 N de carga durante 10 minutos, com 12 penetrações por espécimes (5). O ensaio da dureza Rockwell foi executado em um microdurômetro modelo 4OUS, (Wilson Instruments) com esfera de 12,5 mm de diâmetro, com carga máxima de 294 N (30 kg) e mínima de 29,4 N (3 Kg), durante 10 minutos. Os valores finais de dureza foram obtidos por média aritmética e os resultados dos ensaios passaram por tratamento estatístico através do teste de Tukey.

Os resultados apontaram diferenças significantes entre a dureza Knoop das resinas C (13,4) e T (17,6). Os métodos de termopolimerização não apresentaram diferenças significantes quanto à dureza do material (Knoop e Rockwell). Os autores concluíram que as resinas

acrílicas apresentaram alta dureza, pouca flexibilidade e baixa resistência ao impacto quando termopolimerizadas em água aquecida. A resina de dimetiluretano (Triad) apresentou maior dureza Knoop e menor flexibilidade. A termopolimerização através da energia de microondas aumentou o módulo de elasticidade em duas resinas (L e P 20), diminuiu a resistência ao impacto da resina L. A resina acrílica Lucitone (modificada por borracha) alcançou a maior resistência ao impacto.

Em 1994, Ilbay, Güvener e Alkumru²⁷ estudaram os métodos de termopolimerização de resinas acrílicas através da energia de microondas. Foi avaliada a dureza Vickers, a resistência transversal, deflexão, absorção de água e solubilidade da resina acrílica Meliodent™ (Bayer), indicada para confecção de próteses totais. Os ensaios experimentais foram divididos duas fases: 1 - termopolimerização e ensaio da dureza Vickers e 2 - ensaio de resistência transversal, deflexão, solubilidade e absorção de água. No total foram programados 21 diferentes métodos de termopolimerização através de microondas de 2450 MHz – 550 W, descritos na tabela 10. Para os ensaios de dureza Vichers os espécimes, na forma de discos, mediram 20 mm de diâmetro por 1 mm de espessura.

Potência (W)	Tempo (minutos)					
110			3	6		10
165			3	6		10
220			3	6		10
275			3	6		10
330			3	6		10
550	1	2	3	6	8	10
Tabela 10 – Métodos de termopolimerização através da energia das microondas. ²⁷						

Houve polimerização em 15 dos 21 métodos de termopolimerização estudados. O tempo mínimo para polimerização foi de 2 minutos a 550 W e 10 minutos para a potência de 110 W. O grau de porosidade foi maior nos espécimes termopolimerizados em alta potência. A média dos resultados da dureza Vickers foi de 22,46. Os autores recomendaram o método de

550 W, durante 3 minutos, onde os espécimes alcançaram o valor médio de dureza. Na segunda fase experimental, os ensaios de resistência transversal e deflexão foram executados contendo 5 corpos - de - prova, confeccionados na forma de placas, medindo 65 / 10 / 2,5 mm (ADA). Os ensaios de solubilidade e absorção de água foram executados em 3 corpos - de - prova em forma de discos, medindo 50 mm de diâmetro por 0,5 mm de espessura (ADA). Todos os espécimes foram termopolimerizados em forno de microondas programado segundo o método recomendado (550 W – 3 minutos). Não houve diferença significativa nos resultados dos ensaios dessa fase experimental, onde a média de resistência transversal foi de 7,60 Kg, deflexão de 1,50 mm a 3500 g e 2,85 a 5000 g. As médias dos valores de absorção de água e solubilidade foram de 0,72 e 0,038 mg / cm² respectivamente. Todos os ensaios apresentaram valores de acordo com a especificação nº 12 da ADA.

Ainda em 1994, Sadamori, Ganefiyanti, Hamada e Arima ⁵³ avaliaram a influência da espessura e da localização sobre a quantidade de monômero residual das resinas acrílicas Bio Resin™ (Shofu), Pour Resin™ (Shofu) e Acron MC™ (GC Dental), termopolimerizadas por diferentes métodos: 1- água aquecida a 70° C durante 90 minutos, seguido por 30 minutos à 100° C; 2 - técnica da resina fluída, 15 minutos a 50° C, sob 3,6 Kgf / cm² de pressão e energia de microondas a 500 W por 3 minutos. Após as termopolimerizações os espécimes de resina acrílica foram divididos em 25 áreas de 10 mm / 10 mm. Na figura 17 estão representadas as 5 áreas submetidas à análise, chamadas de C, P1, P2, P3 e P4.

Não houve diferença significativa na quantidade de monômero residual entre C, P1, P2, P3 e P4. Houve diferença significativa na quantidade de monômero residual de acordo com o método de termopolimerização e espessura do material. Os métodos 1, 2 e 3 apresentaram quantidades de monômero residual decrescentes com o aumento da espessura, descritos na tabela 11. Encontraram concentrações semelhantes de monômero residual nos espécimes termopolimerizados em água aquecida e microondas, mas em quantidade inferior ao encontrado na resina fluída. Os autores concluíram que a quantidade de monômero residual variou com o método de termopolimerização e espessura dos espécimes de resina acrílica.

métodos	0,5 mm	1,5 mm	4,5 mm
1	1,77	1,26	0,72
2	5,44	2,76	3,17
3	1,55	1,42	0,66

Tabela 11 – Média percentual da quantidade de monômero residual de acordo com os métodos de termopolimerização.⁵³

Em 1994, Sadamori, Kotani e Hamada⁵² quantificaram o monômero residual ao longo do tempo de uso de próteses totais. O objetivo do estudo foi estimar a redução na quantidade de monômero residual durante longos períodos. Foram analisadas 24 próteses totais superiores, de 1 a 17 anos de idade, através de cromatografia a gás. Foi extraído 0,2 g de polímero de cada prótese, diluídos em 5 ml de metil etilcetona a temperatura de 4° C durante 96 horas. Após esse período cada solução foi acrescida por 25µl de p – xilol, centrifugados e o sobrenadante foi pipetado e submetido à análise. A cromatografia a gás foi realizada em um cromatógrafo modelo GC – 9 A, produzido pela Shimazu Co. – Japão. As próteses analisadas possuíam de 1,0 a 2,5 mm de espessura (1,7 mm em média), e a quantidade de monômero residual obtida ficou entre 0,12% a 5,0%. Construíram a curva exponencial do percentual em massa de monômero residual (MMA wt %) em função do tempo, descrito pelo gráfico 18. Os resultados mostraram que em cinco anos a maior quantidade de monômero foi liberado. A termopolimerização em água aquecida converteu mais de 99 % do monômero em polímero e o

monômero residual foi lentamente liberado em meio aquoso. Os resultados também apontaram maiores quantidades de monômero residual nas próteses confeccionadas mais recentemente. Concluíram que a maior quantidade do monômero residual foi liberada em cinco anos, entretanto são necessários mais de 17 anos, para que ocorra a liberação do monômero residual na totalidade.

Ainda em 1994, Yunus, Harrison e Hugget⁷¹ quantificaram o monômero residual e a resistência à flexão das resinas acrílicas termopolimerizadas por microondas. Foi utilizada a resina acrílica da marca Meliodent™ (Bayer – U.K.) disposta em 15 corpos – de – prova, na forma de placas retangulares, medindo 20 / 20 / 3 mm e polimerizados através de três métodos diferentes: 1 - autopolimerização à temperatura ambiente de 20° C; 2 - termopolimerização em água aquecida a 35° C durante 20 minutos, pressurizado a 2,2 bar e microondas a 50 W durante 5 minutos. A cromatografia a gás revelou a quantidade de monômero residual do polímero durante os intervalos de tempo de 20 minutos, 1 hora, 1 dia, 1 semana e 1 mês, dispostos na tabela 12. Os ensaios de resistência à flexão foram realizados com a resina acrílica Tervalon™ (Dentsply – U.K.), disposta em 3 grupos com 10 espécimes, na forma de placas retangulares, medindo 65 / 10 / 2,5 mm e termopolimerizados a 70° C durante 7 horas, seguido por 1 hora a 100° C. Após fratura, os espécimes foram reparados com a resina acrílica

Meliident™ e polymerizados segundo os métodos 1, 2 e 3. Os resultados apontaram uma maior resistência flexural no grupo 3. Os autores concluíram que a termopolimerização através de microondas aumentou a resistência à flexão e reduziu a quantidade de monômero residual do polímero.

Método de polimerização	20 minutos	1 hora	1 dia	1 semana	1 mês
1 - autopolimerização	3,6	2,4	1,0	0,8	0,6
2 - termopolimerização	2.2	1,6	0,8	0,7	0,6
3 - Energia de microondas	1,5	1,3	1,1	1,9	0,7

Tabela 12 – Quantificação de MMA residual em função do tempo segundo cromatografia gás.⁷¹

Em 1995, Chirtoc, Bicanic, Hitge e Kalk¹² monitoraram as variações de temperatura durante a polimerização das resinas acrílicas. Foram utilizadas 9 resinas acrílicas autopolimerizáveis, a base e metacrilato de metila, distribuídas em 5 grupos experimentais. O monitoramento foi executado por um calorímetro composto por 2 diodos de silício modelo 1N4148 – Philips, figura 18 e os resultados foram registrados graficamente figura 19.

Os resultados do monitoramento da polimerização das resinas acrílicas estão representados na tabela 13. Concluíram que a variação de temperatura (ΔT) foi inversamente proporcional ao tempo de duração do pico de temperatura máxima (FWHM), onde quanto maior o ΔT , menor o tempo de duração do pico de temperatura (ΔT Max).

Grupos	símbolo	material	t on (s)	t max (s)	t on + t max (s)	FWHM (s)	Δt max (o C)
I	A	Fastacryl	144	352	466	92	49,12
I	B	Palavit G	73	299	372	102	48,9
I	C	Candulor	400	248	648	111	48,34
II	D	Rebaron	191	284	475	144	50,2
II	E	Coerect	200	218	418	152	52,2
III	F	Palavit 55	15	279	290	170	51,0
IV	G	TMJ	130	260	390	148	50,4
IV	H	Special tray	138	181	319	168	50,2
IV	I	Ostron 100	24	196	220	360	51,8

Tabela 13 – Resultados do monitoramento termodinâmico de acordo com os grupos e resinas acrílicas.¹²

No mesmo ano, Dogan, Bek, Cevik e Usanmaz¹⁷ analisaram os níveis de monômero residual e a resistência à tensão das resinas acrílicas a base de metacrilato de metila em função dos diferentes métodos de termopolimerização. As resinas acrílicas e os métodos de termopolimerização utilizados foram: 1 - QC - 20TM (De Trey Division Dentsply), água aquecida a 100° C durante 30, 40 e 50 minutos; 2 - Paladon 65TM (Kulzer), água aquecida a 100° C durante 30, 40 e 50 minutos e 3 - SR – IvocapTM (Ivoclar), água aquecida a 100° C durante 30, 40 e 50 minutos. Foram confeccionados 5 espécimes por grupo, na forma de placas retangulares, medindo 6 / 3 / 0,5 mm. A quantificação do monômero residual foi determinada através de espectrofotometria, com radiação infravermelha (espectrofotômetro Nicolet, modelo FFP – 510 Madison) e através de cromatografia a gás (HP – 5890), onde os resultados obtidos foram dispostos na tabela 14. Foi constatado que a termopolimerização a 100° C associada ao calor da reação exotérmica de polimerização pode gerar porosidades, bolhas internas provocadas pela vaporização dos monômeros, diminuindo a resistência mecânica. Concluíram que o aumento no tempo de termopolimerização diminuiu a concentração de monômero residual e aumentou a resistência à tensão.

Espécimes	Método	Tempo	% de monômero residual
QC – 20	água aquecida a 100° C	30	2,44
QC – 20	água aquecida a 100° C	40	1,51
QC – 20	água aquecida a 100° C	50	0,96
Paladon 65	água aquecida a 100° C	30	3,28
Paladon 65	água aquecida a 100° C	40	2,45
Paladon 65	água aquecida a 100° C	50	0,92
SR – Ivocap	água aquecida a 100° C	30	2,03
SR – Ivocap	água aquecida a 100° C	40	1,16
SR – Ivocap	água aquecida a 100° C	50	0,98
Tabela 14 – Percentual de monômero residual em função do material, método e tempo de termpolimerização. ¹⁷			

Ainda em 1995, Jagger & Okden³¹ avaliaram a quantidade de monômero residual, peso molecular e transmissão de calor e durante o processo de termoplastificação e injeção de resinas acrílicas a base de metacrilato de metila. Foram utilizadas as resinas Biocryl™ (Wright Dental Health); Bioglass XD™ (Panadent); Diakon™ (ICI); Erkocryl™ (E M Natt); Perpex™ (ICI) e RSB – Folicryl™ (Quayle Dental). Os ensaios que quantificaram o monômero residual e o peso molecular foram executados através da cromatografia a gás (Perkin – Elmer 8410 GLC). A transmissão de calor foi determinada através de um analisador termomecânico (790, PL Thermal Sciences Ltd.) conectado a termopares, incluídos no interior de espécimes de resina acrílica, na forma de placas e medindo 3 / 4 / 4 mm. Foi constatado que o peso molecular e a transmissão de calor da resina acrílica Perpex™ foi significativamente maior quando comparado às demais. Os valores percentuais da massa de monômero residual ficaram abaixo de 1% (0,11 à 0,72%), exceto na resina acrílica DiaKon™ (2,02%).

Em 1996, Rodrigues – Garcia & Del Bel Cury⁵⁰ estudaram a adaptação e porosidade de bases de prótese submetidas a duplo método de polimerização. Foram confeccionados 36 modelos em gesso pedra a partir de moldagem de um modelo mestre metálico. Os modelos

foram divididos em 3 grupos de 12 espécimes. Bases de resina acrílica termopolimerizável convencional Clássico™ foram confeccionadas sobre os modelos dos grupos 1 (G1) e 2 (G2) e termopolimerizadas em banho de água aquecida a 73° C durante 9 horas. Com a resina acrílica específica para microondas da marca Onda Cryl™ (Clássico) foram construídas bases sobre os modelos do grupo 3 (G3) e termopolimerizadas em forno de microondas a 500 W durante 3 minutos. A adaptação foi verificada através da massa de uma silicona de adição (média) interposta entre a base de resina acrílica e o modelo mestre, sob a carga de 2,0 Kg. A seguir as bases foram reembasadas pelo método de adição. As bases dos grupos 1 e 3 foram reembasadas com o mesmo material e polimerizadas pelo mesmo método. As bases do grupo 2 foram preenchidas com a mesma resina acrílica, porém termopolimerizadas em forno de microondas a 500 W durante 3 minutos. A adaptação foi reavaliada. A porosidade foi verificada após a imersão das amostras polidas em tinta preta, através da contagem sob aumento de 63 vezes. Quanto à adaptação houve diferença significativa apenas para o G3. As médias e os desvios padrões para obtidos para a porosidade antes e após o reembasamento foram, respectivamente: G1: $8,33 \pm 0,69$ – $9,25 \pm 0,85$; G2: $8,17 \pm 0,98$ – $10,08 \pm 1,63$; G3: $5,42 \pm 0,78$ – $6,58 \pm 1,02$ não havendo diferença significativa entre os grupos após o reembasamento. Concluíram que a resina acrílica convencional quando termopolimerizada em água aquecida e microondas, apresentou adaptação semelhante. Em relação à porosidade, tanto no primeiro como no segundo método de termopolimerização, a resina convencional apresentou maior número de poros.

No mesmo ano, Kimpara & Muench³⁵ estudaram as porosidades das resinas acrílicas em decorrência do processamento e volume de material. Foi utilizada a resina acrílica incolor da marca Clássico™. As variáveis envolvidas foram: iniciar a polimerização imediatamente após a prensagem e 24 horas depois; condensar a resina acrílica nas fases pegajosa, plástica e borrachóide; polimerizar blocos com base de 2,0 por 2,0 cm, com espessuras de 0,5 cm; 1,0 cm; 2,0 cm e ainda um cubo de aresta de 3,0 cm. O método de termopolimerização, em água

aquecida (tradicional) executado foi: elevação da temperatura até 65° C em 30 minutos, mantendo por 60 minutos; elevação da temperatura da água até 100° C em 30 minutos, mantendo por 60 minutos; seguido por resfriamento espontâneo. A presença de porosidade foi verificada por 3 observadores treinados, atribuindo escores de 0 a 5, partindo da ausência de poros (0), passando por quantidades intermediárias (1, 2, 3, 4), até grande presença (5). Na termopolimerização imediata conseguiram isenção de poros nos espécimes de 0,5 e 1,0 cm de espessura. Na termopolimerização após 24 horas de armazenagem, conseguiram isenção de porosidades nos espécimes de 0,5; 1,0 e 2,0 cm. Os autores constataram que a formação de poros dependeu das fases da resina no ato da prensagem, do tempo de armazenagem pré – polimerização e do volume do material utilizado. Concluíram que ao iniciar a termopolimerização imediatamente após a prensagem da resina acrílica, ocorreu maior porosidade, quando comparado com o grupo termopolimerizado após 24 horas da prensagem. A prensagem da resina na fase borrachóide produziu menor porosidade.

No mesmo ano, Vallittu⁶⁷ estudou os picos de temperatura alcançados durante a polimerização de 4 resinas acrílicas autopolimerizáveis: 1 - Temp Plus™ (Ellman Int. – USA); 2 - Dentalon Plus™ (Kulzer GmbH - Germany); 3 - Palavit G™ (Kulzer GmbH - Germany) e 4 - Pro Base Cold™ (Ivoclar), além de 2 resinas acrílicas termopolimerizáveis: 1 - Palapress™ (Kulzer GmbH - Germany) e 2 - Pro Base Hot™ (Ivoclar), todas a base de metacrilato de metila. Para cada resina acrílica foram confeccionados 3 espécimes, com volume total de 750 mm³, 1500 mm³ e 3000 mm³, com espessuras e larguras variáveis, de 3,0 e 6,0 mm e 5,0 e 10,0 mm respectivamente. O comprimento dos corpos - de - prova foi constante de 50,0 mm. A temperatura das resinas acrílicas foi monitorada durante a polimerização através do uso de termopares de ferro – constantan, incluídos no interior dos espécimes e conectados a um termômetro digital. A taxa de aquisição utilizada durante as autopolimerizações foi de 1 ponto a cada 30 segundos. Durante a termopolimerização em água aquecida (98° C – 40 minutos) a taxa de aquisição foi de 1 ponto a cada 120 segundos. As temperaturas mais elevadas foram

registradas nos corpos - de - prova com volume de 3000 mm³, seguidos pelos espécimes de 1500 mm² e 750 mm³ de volume. Os picos de temperatura alcançados pelas resinas acrílicas durante as polimerizações foram dispostos na seguinte em ordem crescente: Temp Plus – 79° C (gráfico 19); Dentalon Plus - 85° C (gráfico 20); Pro Base Cold - 130° C (gráfico 23); Palavit G – 135° C (gráfico 21); Palapress - 140° C (gráfico 22) e Pro Base Hot – 230° C (gráfico 24). A variação de temperatura (ΔT) foi determinada subtraindo a temperatura de polimerização (T_p) da temperatura máxima (T_m), através da seguinte fórmula: $\Delta T = T_m - T_p$. As maiores variações de temperatura foram registradas nos corpos - de - prova de maior volume, entre as resinas acrílicas na crescente ordem: ΔT (Temp Plus) = 40° C; ΔT (Dentalon Plus) = 45° C; ΔT (Pro Base Cold) = 89° C; ΔT (Palavit G) = 94° C; ΔT (Palapress) = 99° C e ΔT (Pro Base Hot) = 101° C. Os autores concluíram que os picos de temperatura alcançados pelas resinas acrílicas podem produzir porosidades, principalmente se a temperatura máxima for maior que 100,8° C. As resinas acrílicas autopolimerizáveis apresentaram menores picos de temperatura quando comparados com as resinas acrílicas termopolimerizáveis.

Ainda em 1996, Ming, Changxi e Weizhou⁴¹ avaliaram a porosidade e a dureza superficial das resinas acrílicas, a base de metacrilato de metila, termopolimerizadas em uma panela de pressão automaticamente controlada (Taili Co. Ltd – China), associando água aquecida e pressão. Foram confeccionados 20 espécimes na forma de placas, medindo 60 / 50 / 6 mm. Dez espécimes foram termopolimerizados na panela de pressão (6,0 Kgf / cm²) a 120° C durante 10 minutos. Outros dez espécimes foram termopolimerizados em água aquecida a 73° C durante 90 minutos, seguidos por 30 minutos a 100° C. O exame de porosidade foi constituído por fotografias dos espécimes corados por tinta azul, com aumento de 20 vezes. Os ensaios de dureza Vickers foram executados em um microdurômetro (HXD – 1000, Shanghai Light Instruments Factory – China). O método de termopolimerização em panela de pressão não apresentou diferenças significantes segundo a dureza (HV = 18,56), quando comparado ao método em água aquecida (HV = 18,27). O grau de porosidade também não apresentou diferença significativa. Concluíram que o método de termopolimerização em panela de pressão apresentou eficiência na polimerização, em menor tempo e não apresentou porosidades em espécimes de 6 mm.

Em 1997, Miettinen & Vallittu⁴⁰ estudaram a perda de monômero residual em água de uma resina acrílica a base de metacrilato de metila reforçada com fibras de vidro (12% em peso). Foram utilizadas também as resinas acrílicas Pro Base™ rosa e termopolimerizável (Ivoclar); Palapress™ incolor e autopolimerizável (Heraus – Kulzer). Os espécimes foram confeccionados na forma de placas retangulares medindo 45 / 5 / 3 mm e termopolimerizados segundo os métodos: 1 - água aquecida a 100° C durante 45 minutos e 2 – calor seco a 45° C, sob pressão de 300 Kpa, durante 10, 30 e 60 minutos. Após a termopolimerização, os espécimes foram armazenados em 10 ml de água deionizada a 37° C, durante 1 semana. A quantificação do monômero residual foi obtida através de cromatografia a gás e os resultados foram submetidos à estatística (ANOVA, 2 critérios). Houve diferença significativa entre os métodos de termopolimerização, onde o método 1 apresentou as menores concentrações de

monômero residual. A resina acrílica com fibras de vidro apresentou maior concentração de monômero residual em relação à resina acrílica isenta de fibras. Não houve diferença significativa nos níveis de monômero residual dentro do método 2. Concluíram que o acréscimo de fibras de vidro a resinas acrílicas a base de metacrilato de metila proporciona um aumento significativo na concentração de monômero residual.

Em 1998, Anusavice⁵ afirmou que as porosidades podem comprometer as propriedades físicas, estéticas de uma base de resina acrílica. As porosidades prevalecem nas porções espessas e centrais da resina acrílica e podem estar distribuídas de forma irregular. As porosidades são resultantes da vaporização do monômero e dos polímeros de baixo peso molecular, quando a temperatura da resina acrílica atingir o ponto de ebulição (100,8 ° C). Como as porções próximas ao centro da resina acrílica estão contidas por gesso e ambos materiais apresentam baixa condução térmica, a temperatura não dissipa com facilidade, provocando sua elevação, vaporização do monômero e formação de porosidade, como na figura 20 (1 e 2). A formulação das resinas acrílicas termicamente ativadas é composta pelo líquido monomérico de metacrilato de metila e o inibidor hidroquinona, enquanto o pó reúne o polímero (polimetacrilato de metila), o plastificador (dibutil - ftalato), o iniciador (peróxido de benzoíla) e pigmentos. A mistura inadequada dos componentes pode fornecer uma quantidade adicional de monômeros, favorecendo a porosidade, como na figura 20 (2). Um terceiro tipo de porosidade pode ser causado pela pressão insuficiente do material no molde durante a polimerização. As lacunas produzidas não são esféricas como nos casos anteriores, assumem formas irregulares e quando em quantidades maiores tornam o material opaco e mais leve, como na figura 20 (3). Um último tipo de porosidade pode aparecer pela incorporação de ar durante os processos de mistura e inserção da resina acrílica, sendo mais comuns no caso do uso resinas acrílicas fluídas, figura 20 (4).

No mesmo ano, Braun, Del Bel Cury e Cury¹¹ analisaram a efetividade das microondas na termopolimerização da resina acrílica próxima ao metal. Confeccionaram 36 espécimes cilíndricos com 30 mm de diâmetro por 4 mm de espessura, divididos em 3 grupos, contendo no seu interior uma sela metálica medindo 28 / 8 / 0,5 mm, submetidos aos métodos de termopolimerização: grupo 1 – resina acrílica Clássico™ termopolimerizada em água aquecida durante 3 horas (método de Tuckfield et al.⁶⁴); grupo 2 – resina acrílica Acron MC™, termopolimerizada por microondas a potência de 500 W durante 3 minutos e grupo 3 - resina acrílica Clássico™ termopolimerizada por microondas à potência de 500W durante 3 minutos. Após termopolimerização cada espécime foi dividido em duas partes iguais, uma parte foi utilizada para avaliação de monômero residual, enquanto outra foi submetida aos ensaios de porosidade e dureza Knoop. A dosagem de monômero residual liberado em água, durante doze dias, foi analisada através do exame de espectrofotometria. A dureza Knoop foi verificada através de 5 penetrações segundo carga de 25 gramas durante 10 segundos, obedecendo as distâncias de 50, 100, 200, 400 e 800 μm da sela metálica. As porosidades foram quantificadas através de exames visuais com auxílio de microscópio com aumento de 100 vezes (área de 24 mm^2). Os escores atribuídos foram: leve (L), abaixo de 30 poros; moderado (M), entre 30 e 70 e pesado (P), acima de 70 poros. A espectrofotometria foi executada em um espectrofotômetro modelo DU – 65 (Beckman), que forneceu valores de absorbância das respectivas soluções contendo 6,0 ml de água deionizada e amostra de polímero, armazenadas por 24 horas a 37° C. A concentração de monômero residual em solução foi calculada através da absorbância,

obtida na espectrofotometria. Os resultados da dureza Knoop entre os grupos 1, 2 e 3 não apresentaram diferenças significantes, indicando que o metal não interferiu na polimerização. A porosidade interna foi detectada nos grupos 1 e 2 no grau moderado / leve, já o grupo 3 apresentou grau pesado. A menor quantidade de monômero residual foi obtida nos grupos 2 e 3, termopolimerizados por microondas. O metal não interferiu na quantidade de poros e monômero residual das amostras. Concluíram que as resinas acrílicas convencionais, quando termopolimerizadas por microondas, apresentaram maior quantidade de porosidades e o método de termopolimerização por microondas é viável mesmo quando a resina acrílica contém sela metálica.

No mesmo ano Vallittu, Ruyter e Buykuilmaz⁶⁸ analisaram o efeito do tempo e da temperatura de polimerização sobre a quantidade de monômero residual das resinas acrílicas para base de prótese total. Foram utilizadas duas resinas autopolimerizáveis: 1 - Pro Base Cold™ (Ivoclar) e Palapress Vario™ (Heraeus – Kulzer) e outras duas termopolimerizáveis: 1 - Pro Base Hot™ (Ivoclar) e Lucitone 199™ (Dentsply). Foram confeccionados 3 espécimes por método, na forma de discos medindo 30 mm de diâmetro por 2 mm de espessura. Além das autopolimerizações, os métodos de termopolimerização utilizados foram: 1 – água aquecida a 70° C, durante 90 minutos, seguido por 30, 60, 120, 180, 360, 720 e 1440 minutos a temperatura de 100° C; 2 – água aquecida a 100° C, durante 15, 20, 30, 40, 60, 90, 120, 180, 360, 720 e 1440 minutos. A quantificação do monômero residual foi feita através da cromatografia a gás, em um cromatógrafo Perkin Elmer 8320. Os resultados passaram pela estatística através do teste de análise de variância a um critério. As resinas acrílicas Lucitone 199™ e Pro base Hot™ apresentaram maior quantidade de monômero residual quando termopolimerizadas a 70° C durante 540 minutos (3,25%). As demais termopolimerizações apresentaram quantidades menores de monômero residual, de 0,25 a 0,30 %. Com o aumento na temperatura de polimerização das resinas acrílicas Pro Base Cold™ e Palapress Vario™, houve uma redução progressiva na quantidade de monômero residual. Concluíram que o

aumento da temperatura contribuiu significativamente para a redução na quantidade de monômero residual e nas termopolimerizações que alcançaram temperatura de 100° C houve uma queda significativa na quantidade de monômero residual.

Ainda em 1998, Messersmith, Obrez e Lindberg³⁹ estudaram uma resina acrílica para base de prótese total (Lucitone 199 – Dentsply) contendo partículas cerâmicas de Al_2O_3 de 3 a 5 μm de diâmetro por 40 a 60 μm de comprimento. O objetivo foi melhorar a difusão térmica do polímero. A condutibilidade térmica do poli – metil metacrilato (PMMA) é baixo, de 0,2 W / m / °K, podendo alterar a experiência sensorial do paciente durante a mastigação. Partículas de Al_2O_3 foram adicionadas a uma resina acrílica a base de metacrilato de metila, numa proporção de 0%; 9,35% e 15% do volume total, respectivamente nos grupos 1, 2, e 3. Os corpos - de - prova cilíndricos, medindo 9,0 mm de diâmetro por 9,0 mm de altura, foram termopolimerizados em água aquecida a 72 °C durante 8 horas, seguido por 1 hora a 100° C. Os espécimes continham em sua região central um termopar que registrou as variações de temperatura em função do tempo, registrando a taxa de condução térmica dos espécimes, dentro da faixa de zero à 70° C. A condutibilidade térmica da resina acrílica contendo Al_2O_3 foi maior quando comparada a resinas acrílicas não modificadas e menor quando comparadas a bases de prótese totais compostas por ligas metálicas. A condutibilidade térmica mostrou – se proporcional à quantidade de Al_2O_3 adicionado, sugerindo que a distribuição radial das partículas de Al_2O_3 , atuou como via de condução térmica entre a trama polimérica.

Em 1999, Blagojevic & Murphy¹⁰ estudaram os métodos de termopolimerização de resinas acrílicas, através da energia de microondas e água aquecida. A análise dos métodos foi executada a partir de ensaios condução de calor, dureza, monômero residual, resistência ao impacto e módulo de elasticidade de Young. Três resinas acrílicas termopolimerizáveis e uma autopolimerizável, à base de metacrilato de metila, foram testadas: 1 - TS 1195™ – homopolímero incolor sem agentes de ligação cruzada (Cole Polymers - U.K.); 2 - Acron MC™ –

resina acrílica especial para microondas (GC Dental Corp. – Japão); 3 - Biocryl NR™ - resina acrílica convencional, água aquecida (Galenika – Iugoslávia); 4 - Croform™ - resina acrílica autopolimerizável para reparos e reembasamentos (Davis – U.K.). Os métodos de termopolimerização executados foram: 1 - microondas a 600 W durante 3 minutos (resinas 1, 2, 3 e 4) e 2 - água aquecida a 70° C durante 14 horas, seguido por 3 horas em água aquecida (resinas 1, 2 e 3). O ensaio de dureza foi executado em uma máquina Wallace, modelo H6B/AS/C. Os resultados demonstraram que para a resina acrílica Biocryl NR™ não houve diferença significativa entre os métodos de termopolimerização, mas as resinas TS 1195™ e Acron MC™ apresentaram discreta redução na dureza quando processadas em microondas. Para a resina Croform™ não houve diferença significativa entre a autopolimerização e a termopolimerização em microondas. A quantificação de monômero residual foi executada usando o exame de cromatografia a gás, cerca de 300 g de polímero foi extraído dos espécimes e dissolvidos em metanol e etil acetato a 1% em um cromatógrafo da marca Pye Unicam 104 machine (U.K.) e expressa em porcentagem em massa. A quantidade de monômero residual das resinas 1, 2 e 3 foi menor quando termopolimerizadas em água aquecida, segundo o gráfico 25. A resina 4 termopolimerizada através de microondas apresentou uma redução na quantidade de monômero residual de 1,60% para 0,48%. Os métodos de termopolimerização apresentaram diferenças significantes em algumas propriedades das resinas. O método em microondas reduziu a dureza das resinas 1 e 2; aumentou a resistência ao impacto da resina 2. A termopolimerização em água aquecida aumentou o módulo de elasticidade de Young das resinas 1 e 2 e reduziu a quantidade de monômero residual das resinas 1, 2 e 3, fato atribuído ao longo período de tempo (14 horas) e principalmente pelas 3 horas em água a 100° C.

No mesmo ano, Paes – Júnior, Marchini e Kimpara⁴⁶ investigaram a ocorrência de porosidade em resinas acrílicas a base de metacrilato de metila, termopolimerizadas em água aquecida e microondas. As resinas acrílicas foram inseridas nas fases fibrilar, plástica e borrachóide, termopolimerizados imediatamente e após 24 horas. As resinas acrílicas incolores das marcas Clássico™ e Onda Cryl™, (Clássico S/A) foram utilizadas na confecção de 36 espécimes, na forma de cubos, com 20 mm de aresta e termopolimerizados segundo os métodos: 1 - água aquecida à de 74^o C durante 8 horas e 2 - energia de microondas a 800 W de potência, 40% durante 3 minutos, pausa de 4 minutos e 90% da potência durante 3 minutos. O grau de porosidade foi obtido por exame visual, através de uma escala demonstrada na figura 21. Os resultados foram submetidos à análise estatística não paramétrica. Concluíram os menores índices de porosidade foram encontrados nos grupos termopolimerizados em água aquecida, com as resinas acrílicas nas fases plásticas e borrachóide, após período de 24 horas.

Ainda em 1999, Shim & Watts⁵⁵ estudaram a concentração de monômero residual em bases de próteses totais, após termopolimerização adicional. Foram utilizadas as resinas acrílicas, divididas em dois grupos, das marcas Lucitone 199™ (grupo 1) e Trevalon™ (grupo 2), produzidas pela Dentsply Int. – USA., totalizando 24 corpos - de - prova. As dimensões dos espécimes seguiram as especificações da ISO - 1567 (1997), dispostos na forma de discos com 50 mm de diâmetro por 3 mm de espessura. A proporção de resina acrílica usada foi de 19 ml de pó para 6 ml de líquido. Os grupos foram termopolimerizados em água aquecida através dos métodos: S – água aquecida a 73° C durante 90 minutos, seguido por 30 minutos a 100° C; L - água aquecida a 73° C durante 9 horas. Os discos foram armazenados a 23° C protegido da luz durante 24 horas, passando por termopolimerizações adicionais, simulando condições de reembasamento com o material Molloplast B (Dentax GmbH), segundo métodos de termopolimerização sugeridos pelo fabricante: método SM = método S somado a 2 horas a 100° C; método LM = método L somados a 2 horas a 100° C. Após os métodos S e L foram extraídos fragmentos dos espécimes para quantificação do monômero residual, procedimento repetido após os métodos SM e LM. O monômero foi extraído pela acetona e submetida à análise de cromatografia líquida de alta performance (HPLC – Waters Instruments, U.K), segundo radiação ultravioleta, comprimento de onda de 205 nm, temperatura de 23° C e líquido de análise composto por 67% de metanol e 33% de água deionizada. Os valores de monômero residual das soluções hidro – alcoólicas foram processadas por um microcomputador, pelo programa Um – Scan – It (Silk Scientific, USA). As concentrações de monômero residual em solução foram determinadas usando uma equação linear do gráfico 26, obtido através da calibração.

A massa de monômero residual em solução (M), expressa em μg , foi calculada a partir da razão entre concentração de monômero em solução (equação de calibração), expressa em $\mu\text{g} / \text{ml}$; multiplicada pela diluição total de 100 ml, pelo volume de solução ; segundo a fórmula: **$M (\text{MMA}) = C (\text{MMA}) \times 10 (\text{ml}) \times 10 (\text{ml}) / 0,2 (\text{ml})$** . O percentual em massa de monômero residual (MMA wt%) foi calculado através da razão entre a massa de monômero residual (Mr) pela massa do corpo - de - prova (M cp), multiplicado por 100, segundo a equação: **$\text{MMA (wt\%)} = \text{Mr} \times 100 / \text{M cp}$** . Os resultados passaram por tratamento estatístico através do teste ANOVA ($p = 0,05$). Houve diferença significativa entre a quantidade de monômero residual dos materiais e dos métodos de termopolimerização. O método L apresentou a maior quantidade de monômero residual quando comparado ao método S. A resina acrílica Lucitone 199™ processada através do método L apresentou o maior percentual em massa de monômero residual do estudo (3%) e quando processada através do método S apresentou 1,98% de monômero residual em massa. As termopolimerizações SM e LM reduziram a quantidade de monômero residual em todos os grupos. A resina acrílica Trevalon™ apresentou uma redução na quantidade de monômero residual de 0,20% do método S para SM e de 0,40% do método L para LM. A resina acrílica Lucitone 199™ apresentou uma redução na quantidade de monômero residual de 0,76% do método S para SM e de 1,59% do método L para LM. Concluíram que o

método de cromatografia HPLC foi satisfatório na quantificação de monômero residual e a termopolimerização adicional reduziu a quantidade de monômero residual das resinas acrílicas.

Em 2000, Tanji, Domitti, Consani e Correr⁶² analisaram a dureza de superfície e a resistência ao impacto das resinas acrílicas termopolimerizáveis das marcas QC – 20™ (Dentsply), Clássico™ e Onda Ceryl™ (Clássico). Foram confeccionados espécimes na forma de placas retangulares, medindo 65 / 10 / 3 mm, termopolimerizados segundo os métodos: 1 - água aquecida a 74° C durante 9 horas (termopolimerizadora Termotron); 2 - água aquecida a 100° C durante 20 minutos (panela termostática) e energia de microondas a 1400 W durante 3 minutos. Após acabamento e polimento os espécimes foram submetidos aos ensaios de dureza de superfície, num microdurômetro Shimadzu, com carga de 25 g por 10 segundos e de resistência ao impacto Charpy, numa máquina Otto Wolpert, com força de impacto de 40 Kg/cm. Os resultados foram submetidos à análise de variância e ao teste de Tukey. A resistência ao impacto das resinas acrílicas não apresentou diferenças significantes, enquanto a dureza apresentou valores com diferença significativa, demonstrado pelo gráfico 27. Os autores concluíram que a dureza superficial variou com o tipo de resina acrílica. Entretanto como as 3 resinas acrílicas são à base de metacrilato de metila, a variação na dureza Knoop pode ter sido causada pelos diferentes métodos de termopolimerização.

Em 2001, Gonçalves, Silva Neto, Neisser e Rode²² analisaram a dureza e resistência ao impacto de resinas acrílicas utilizadas na confecção de esclera de próteses oculares. Foram confeccionados 30 corpos - de - prova, na forma de placas retangulares, medindo 50 / 10 / 2 mm, sendo 15 espécimes confeccionados com resina acrílica termopolimerizável incolor Clássico™ e 15 espécimes confeccionados com uma resina acrílica termopolimerizável específica para próteses oculares, a Clássico nº 3™, ambas produzidas pela Clássico S/A. Os espécimes permaneceram sob pressão de 1,5 tonelada, durante 6 horas e termopolimerizados em água aquecida a 74 °C, durante 9 horas. Após o acabamento e polimento os espécimes foram submetidos ao ensaio de resistência ao impacto Charpy (máquina de ensaio AIC – 1; EMIC), calibrada com a carga de 2,7 J, descontado 0,03 J da resistência do ar. O ensaio de dureza Knoop foi executado em um microdurômetro digital modelo hmv – 2000 da marca Shimadzu, com 3 mossas por espécime e carga de 25 gramas, durante 10 segundos. O valor médio da dureza Knoop da resina para prótese ocular foi de 17,9 Kg / mm² e para a resina acrílica incolor foi de 18,3 Kg / mm². A resistência ao impacto da resina ocular foi de 82 J / m e para a resina incolor foi de 88 J / m. Os resultados passaram por tratamento estatístico através do teste “t” de Student, não havendo diferenças significantes entre a dureza Knoop e a resistência ao impacto Charpy das resinas acrílicas.

No mesmo ano, Neisser & Olivieri⁴³ avaliaram a dureza e a resistência ao impacto e das resinas acrílicas termopolimerizáveis para base de próteses totais. Foram confeccionados 40 corpos - de - prova, na forma de placas retangulares, medindo 50 / 10 / 2,1 mm, divididos em 7 grupos. Foram utilizadas 4 resinas acrílicas a base de metacrilato de metila: Clássico™ (Clássico S/A), Acron MC™ (G. C. Dental), QC – 20™ e Lucitone™ (Dentsply). Os métodos de termopolimerização, os grupos e as resinas acrílicas utilizadas estão descritos na tabela 15:

Grupos	Resinas	Métodos de termopolimerização
1	Clássico™	Água aquecida a 74° C durante 540 minutos
2	Lucitone™	Água aquecida a 74° C durante 540 minutos
3	Clássico™	Água aquecida a 100° C durante 30 minutos
4	Lucitone™	Água aquecida a 100° C durante 30 minutos
5	Clássico™	Água aquecida “fogo baixo” (30 minutos) e “fogo alto” (30 minutos)
6	Lucitone™	Água aquecida “fogo baixo” (30 minutos) e “fogo alto” (30 minutos)
7	Q C – 20™	Água aquecida a 100° C durante 20 minutos
8	Acron M C™	Microondas 800W – 3 minutos

Tabela 15 - Métodos de termopolimerização, grupos e as resinas acrílicas utilizadas.⁴³

Após acabamento e polimento, os espécimes foram submetidos ao ensaio de dureza Knoop (50 gramas / 30 segundos), num total de cinco penetrações por espécime e ao ensaio de resistência ao impacto. Os resultados mostraram que o grupo 8 (Acron M C™ em microondas) apresentou os maiores valores de resistência ao impacto (106,08), enquanto o grupo 7 (Q C - 20™) apresentou os menores valores de resistência ao impacto (38,62) e os demais grupos não mostraram diferenças significantes, apresentando média de 57, 91 a resistência ao impacto. Os grupos 6 e 8 apresentaram os maiores valores da dureza Knoop, 26,24 e 20,04 Kg / mm². O grupo 7 (Q C - 20™) apresentou os menores valores de dureza Knoop, média de 9,52 Kg / mm². Os demais grupos não apresentaram diferenças significantes, onde o valor médio da dureza Knoop foi de 13,88 Kg / mm². Concluíram que a resina acrílica Acron M C™, processada em microondas a 800 W de potência durante 3 minutos, apresentou as melhores propriedades físicas, enquanto a resina Q C – 20™, quando processada em água a 100° C durante 20 minutos apresentou pior desempenho.

3 – Proposição.

Tendo em vista a influência direta dos métodos de termopolimerização sobre as propriedades físicas e químicas das resinas acrílicas, o propósito nesse trabalho foi:

1 – monitorar a temperatura em função do tempo da resina acrílica durante as termopolimerizações em água aquecida e energia de microondas;

2 - avaliar o grau de porosidade, a dureza superficial (Knoop) e a quantidade de monômero residual da resina acrílica termopolimerizada em água aquecida e por microondas.

4 – Material e Método.

4.1 - Material.

Durante os ensaios foram utilizadas resinas acrílicas à base de metacrilato de metila, que segundo Skinner⁵⁷ em 1962 e ADA³ em 1975 é um éster derivado do ácido metacrílico, indicado para confecção de bases de próteses totais e parciais. Foram utilizadas as resinas acrílicas incolores das marcas Clássico® e Onda Cryl®, ambas fabricadas pela Clássico Artigos Odontológicos Ltda. A resina acrílicas Clássico® e Onda – Cryl® foram termopolimerizadas em água aquecida (TWG) e microondas (MW) respectivamente. As resinas acrílicas são apresentadas na forma de pó e líquido. O pó corresponde ao polímero (poli - metacrilato de metila) armazenado em recipiente plástico, contendo 440 g (Clássico®) e 220g (Onda Cryl®). O líquido monomérico é o metacrilato de metila, armazenados em recipiente de vidro âmbar, contendo 250 ml (Clássico® e Onda Cryl®). As resinas acrílicas utilizadas no estudo estão representadas pelas figuras 22 e 23:

Figura 22 - Resina acrílica Clássico® - Clássico Artigos Odontológicos Ltda.

Figura 23 - Resina acrílica Onda Cryl® - Clássico Artigos Odontológicos Ltda.

4.2 - Método.

Os métodos utilizados foram executados na seguinte ordem cronológica:

1. Confeção e inclusão dos padrões de silicona;
2. Seleção, confeção e instalação dos termopares;
3. Manipulação e inserção das resinas acrílicas;
4. Método de termopolimerização TWG;
5. Método de termopolimerização MW;
6. Monitoramento da temperatura / tempo das termopolimerizações TWG e MW;
7. Tratamento dos corpos - de - prova;
8. Quantificação do grau de porosidade;
9. Ensaio de dureza Knoop;
10. Quantificação de monômero residual (espectrofotometria U.V.);
11. Tratamento estatístico.

1 - Confeção e inclusão dos padrões de silicona.

A primeira etapa da obtenção dos corpos - de - prova consistiu na confeção de 22 padrões silicona de condensação (massa azul - densa - 3M), na forma de placas retangulares. Os padrões de silicona foram obtidos comprimindo o elastômero, com uma placa de vidro, dentro de uma matriz plástica pré - fabricada (Perspex - ICI), medindo 65 mm / 49 mm / 5 mm, (figuras 24 e 25). A variação dimensional tolerada dos corpos - de - prova foi de 0,03 mm a 0,08 mm. Após a polimerização da silicona e remoção da matriz plástica foram obtidos 22 padrões de silicona, 11 deles foram individualmente incluídos em gesso, dentro de muflas metálicas da marca Truform de número 6, contidas por prensas metálicas (figura 26). Os demais 11 padrões de silicona foram incluídos, individualmente em gesso, dentro de muflas plásticas modelo BMF1 - Onda Ceryl[®], fabricada pela empresa Clássico Artigos Odontológicos Ltda (figura 27).

O gesso utilizado como material de revestimento das inclusões foi do Tipo III (ADA), da marca comercial Herodent, produzido pela indústria Vigodent S/A, proporcionado segundo instruções do fabricante. Foi respeitado o período de tempo de 60 minutos, após cada inclusão, para que houvesse a cristalização do gesso. Então as muflas foram abertas para remoção do padrão de silicona, deixando impresso no gesso, uma cavidade retangular com 65 mm de comprimento por 49 mm de largura e 5 mm de profundidade, que posteriormente foram preenchidas pelas resinas acrílicas incolores Clássico® e Onda Cryl®, termopolimerizáveis em água aquecida e por microondas, respectivamente (figuras 32, 33, 34 e 35).

Figura 24 - Matriz plástica pré – fabricada.

Figura 25 – Padrão de silicona de condensação.

Figura 26- Padrão de silicona incluído em mufla metálica.

Figura 27 - Padrão de silicona incluído em mufla plástica.

2 – Seleção, confecção e instalação dos termopares.

Assim como nos estudos de Harman²⁴ em 1949; Atkinson & Grant⁶ em 1966; Faraj & Ellis¹⁸ em 1979; De Clerk¹⁶ em 1987; Al Doori et al.¹ em 1988; Vallittu⁶⁷ em 1996 e Messersmith et al.³⁹ em 1998, foram utilizados sensores elétricos denominados por termopares, compostos por cobre e constantan (Termocoax). Na extremidade de um cabo elétrico de cobre / constantan foi confeccionado um termopar e na outra extremidade do cabo foi instalado um conector dual do tipo “plug - in” (Figura 28). Os termopares são sensores compostos por dois metais diferentes que respondem a variações de temperatura, através da geração de uma pequena tensão elétrica (ddp), expressa em milivolts (mv). A diferença no potencial elétrico é gerada a partir da diferença energética entre elétrons das camadas de valência dos átomos dos metais. Esse fenômeno físico foi descrito por Seebeck como força eletromotriz e a American Society for Testing Materials – ASTM⁴, definiu como força térmica eletromotiva. Os termopares esféricos, de 2,0 mm de diâmetro (figura 29), foram fundidos através de um maçarico de oxigênio / acetileno no Laboratório de Materiais Dentários da USC – Bauru. Foram instalados dois termopares por mufla (metálica ou plástica) simultaneamente à inclusão dos padrões de silicona em gesso. O primeiro termopar foi incluído no interior do revestimento de gesso, aferindo a temperatura durante o monitoramento da termopolimerização. O segundo termopar foi instalado sobre a superfície do molde de gesso e com o fechamento da mufla foi inserido automaticamente no interior da massa de resina acrílica, em sua porção central, onde aferiu a temperatura da resina acrílica durante sua termopolimerização (figuras 28 e 29).

Figura 28 – Termopar e conexão (plug – in).

Figura 29 – Termopar de cobre / constantan.

Figura 30 – Termopar na superfície do gesso, no interior da mufla metálica.

Figura 31 – Termopar na superfície do gesso, no interior da mufla plástica.

Figura 32 – Cavidade no gesso deixada pelo padrão de silicone, no interior da mufla metálica.

Figura 33 – Resina acrílica inserida na cavidade no interior da mufla metálica.

Figura 34 – Cavidade no gesso deixada pelo padrão de silicone, no interior da mufla plástica.

Figura 35 – Resina acrílica inserida na cavidade, no interior da mufla plástica.

3 – Manipulação e inserção das resinas acrílicas.

As resinas acrílicas Clássico[®] e Onda Cryl[®] foram inseridas no interior das muflas metálicas e plásticas respectivamente, dentro das cavidades impressas no gesso. Uma película de isolante líquido da marca Cel - lac (SS White) foi aplicada sobre as superfícies de gesso, previamente à inserção da resina acrílica. A manipulação das resinas acrílicas seguiu uma proporção entre o pó e líquido de 2 / 1 em massa. As resinas acrílicas foram proporcionadas utilizando 12 g de pó de polímero para 6 g de líquido monomérico, aferidos em uma balança analítica Sauter - K 1200 (precisão de 0,00g). A agregação do pó ao líquido foi feita com auxílio de espátula nº 36 (Duflex) no interior de um recipiente de vidro devidamente tampado, obtendo uma massa acrílica homogênea. Transcorrida a fase arenosa e fibrilar, a resina atingiu consistência plástica, sendo então inserida no interior da cavidade do gesso (figuras 36 e 37). A primeira prensagem foi interposta por uma película de papel antiaderente, seguida pela abertura da mufla para remoção da película antiaderente e dos excessos de resina acrílica, com auxílio da espátula le cron (Duflex). As muflas metálicas foram colocadas em prensas metálicas individuais, enquanto as muflas plásticas foram parafusadas por quatro parafusos metálicos próprios. O período de armazenagem pré – polimerização foi de 1 hora, para melhorar a difusão do monômero através da massa. Terminado esse período foram executadas as termopolimerizações pelos métodos TWG e MW.

Figura 36 - Resina acrílica Clássico[®] inserida na cavidade do gesso, dentro da mufla metálica.

Figura 37 - Resina acrílica Onda Cryl[®] inserida na cavidade do gesso, dentro da mufla plástica.

4 – Método de termopolimerização TWG.

O método TWG foi descrito por Tuckfield, Worner e Guerin⁶⁴ em 1943 e consistiu na termopolimerização da resina acrílica através da imersão em água aquecida com tempo, temperatura e taxa de aquecimento controlado, realizado no laboratório de Materiais Dentários FOB – USP. A termopolimerização TWG ocorreu mediante aquecimento programado da água e agitação mecânica, em uma cuba metálica com volume de 20 litros, revestida por uma camada de 10 cm de isopor e 1 lâmina de borracha do tipo E.V.A., visando conservação da energia do sistema (figura 38). O aquecimento foi fornecido e controlado por meio de um aquecedor elétrico com hélice metálica para agitação da água (Strüers - Dinamarca). O controle da temperatura foi feito através do termostato associado a um termômetro de mercúrio. Foram executadas 11 termopolimerizações monitoradas por um banco de ensaio termodinâmico, em cada ensaio foi imersa uma mufla metálica em prensa manual, contendo 1 corpo - de - prova, dois termopares e os respectivos cabos de conexão (figura 39). Um terceiro termopar foi imerso diretamente na água da cuba, aferindo sua temperatura durante a termopolimerização. O método de termopolimerização TWG foi executado segundo programa:

1. Aquecimento da água, partindo da temperatura ambiente até 67° C (equilíbrio térmico);
2. Imersão da mufla em água à 67° C e início do monitoramento;
3. Manutenção à temperatura de 67° C durante uma hora e meia;
4. Aquecimento da água de 67° C para 100° C em 30 minutos;
5. Manutenção da temperatura da água a 100° C durante uma hora;
6. Resfriamento espontâneo do sistema até temperatura ambiente.

Figura 38 - Cuba metálica (20 litros) revestida por isopor e borracha do tipo E V A e aquecedor elétrico Strüers.

Figura 39 - Prensa e mufla metálica contendo: 1 corpo - de - prova, 2 termopares e cabos de conexão.

5 – Método de termopolimerização MW.

A termopolimerização através da energia de microondas foi executada pela primeira vez por Nishi⁴⁴ em 1968. O método de termopolimerização MW foi executado no laboratório de Materiais Dentários FOB – USP, que utilizou um forno de microondas doméstico da marca comercial Sansung, modelo SMW 6700 W, de 1300 Watts de potência e frequência das microondas de 2450 MHz (figura 40). O método de termopolimerização programado foi de 520 Watts de potência durante 10 minutos, com resfriamento espontâneo até a temperatura ambiente. Foram executadas 11 termopolimerizações monitoradas pelo banco de ensaio termodinâmico. Foi utilizada uma mufla plástica contendo 1 corpo - de - prova, 2 termopares e respectivos cabos de conexão (Figura 41). Um terceiro termopar foi instalado dentro do forno de microondas, imerso em uma cuba de vidro contendo 200 ml de água deionizada, no intuito de monitorarmos o padrão de aquecimento da água em relação às microondas, além de evitar o superaquecimento do magnetron do forno microondas.

Figura 40 - Forno de microondas doméstico Samsung SMW 6700 W, mufla plástica e cuba de água (200ml) contendo o terceiro termopar.

Figura 41 - Mufla plástica contendo 1 único corpo - de - prova, 2 termopares e respectivos cabos de conexão.

6 - Monitoramento da temperatura / tempo das termopolimerizações

TWG e MW.

O monitoramento da temperatura em função do tempo das termopolimerizações TWG e MW, foi executado em um banco de ensaios termodinâmicos montado no laboratório de Materiais Dentários FOB – USP, em parceria com a FEB – UNESP, composto por um conjunto de aparelhos elétricos, eletrônicos e computacionais (figura 42), embasado nos estudos de Harman²⁴ em 1949; Atkinson & Grant⁶ em 1966; Faraj & Ellis¹⁸ em 1979; De Clerk¹⁶ em 1987; Al Doori et al.¹ em 1988; Honorez et al.²⁶ em 1989; Chirtoc et al.¹² em 1995; Valittu⁶⁷ em 1996 e Messersmith et al.³⁹ em 1998.

Figura 42 – Banco de ensaios utilizado para o monitoramento termodinâmico das termopolimerizações TWG e MW.

Foram utilizados sensores de temperatura tipo par - termoeletrico ou termopares, conectados ao banco de ensaios através de cabos elétricos. Os termopares detectaram as variações de tensão em função da variação de temperatura das termopolimerizações. Foram instalados termopares na água, no material de revestimento (gesso) e nas resinas acrílicas. Os sinais de tensão elétrica, gerados nos termopares foram amplificados e codificados em sinais eletrônicos por um aparelho amplificador e condicionador de sinais da marca Salcas S. A., que funcionou também como fonte fria eletrônica (figura 43). Os sinais digitais passaram por um distribuidor eletrônico e adquiridos por uma placa de aquisição A/D, via três canais de aquisição, segundo taxa de aquisição programada de 1 ponto por segundo e interpretados pelo programa de computador Lab View 5.0.1- National Instruments – 1998. O programa e a placa de aquisição de sinais foram instalados em um microcomputador PC, processador Pentium 166 MHz, 64 Mb de memória RAM, HD de 2 Gb, em plataforma Windows 98 (figura 44).

Figura 43 – Fonte fria eletrônica, amplificador e condicionador de sinais e distribuidor eletrônico.

Figura 44 – Microcomputador Pentium 166 MHz.

O programa Lab View é um programa de instrumentação laboratorial capaz de executar, monitorar e armazenar dados de ensaios estáticos e dinâmicos. Um aplicativo foi desenvolvido pela engenharia de apoio (FEB – UNESP) chamado de Lab View 5.0.1, que registrou os dados de tensão elétrica, captados pelos termopares, converteu em dados de temperatura e armazenou em arquivos do tipo Word Pad (Microsoft). Os dados da temperatura em função do tempo, obtidos durante as termopolimerizações TWG e MW foram compilados em tabelas e gráficos do programa Microsoft Office - Excel 2000. A interface do programa Lab View 5.0.1 está representada na figura 45:

7 – Tratamento dos corpos-de-prova.

Executadas as 22 termopolimerizações, foram obtidos 22 corpos - de - prova de resina acrílica a base de metacrilato de metila, 11 deles processados através do método TWG e outros 11 processados pelo método MW. Os corpos - de - prova foram submetidos ao acabamento e polimento através de lixas d' água (Norton) com abrasividade decrescente 60, 600 e 1200 em uma máquina politriz, modelo DP – 9, fabricado pela Panambra – Strüers do Brasil. Os espécimes foram armazenados individualmente, em recipientes plásticos à temperatura ambiente.

8 - Determinação do grau de porosidade.

O grau de porosidade foi quantificado por método visual associado a uma escala de transparência pré – estabelecida. Dois examinadores calibrados atribuíram notas de zero a quatro, comparando o grau de porosidade apresentado por cada corpo - de - prova, confeccionados com as resinas acrílicas incolores Clássico® e Onda Ceryl®, com a escala de transparência representada pela figura 46. O método utilizado obedeceu o critério utilizado por Peyton et al.⁴⁸ em 1950; Gay & King²⁰ em 1979, Sanders et al.⁵⁴ em 1987; Jerolimov et al.³² em 1989; Kimpara et al.³⁵ em 1996 e Paes – Júnior et al.⁴⁶ em 1999. Os resultados das avaliações foram compiladas em planilhas e gráficos, através do programa Excel (Microsoft – Office).

9 - Determinação da dureza Knoop.

De acordo com Vieira⁷⁰ em 1965 e ASTM⁴ em 1979 e 1984, os ensaios da dureza Knoop foram executados em um durômetro, modelo Testor, da marca Otto Wolpert – Werke; Alemanha – 1962, no laboratório de Materiais Dentários FOB – USP (figura 48). O diamante atuador aplicou uma carga de 15 gramas durante 2 minutos, mediante prévia calibração do durômetro. Foram executadas cinco penetrações por corpo - de - prova, sendo virtualmente dividido em quatro quadrantes. As quatro primeiras penetrações incidiram sobre a área central de cada quadrante e a quinta moosa localizou – se na intersecção dos quadrantes, coincidindo com a área central do corpo - de - prova (figura 47).

A dureza Knoop foi determinada através da tabela fornecida pelo fabricante do durômetro Testor. A tabela da Otto Wolpert – Werke GMDDB forneceu o valor da dureza Knoop de acordo com a carga aplicada de 15 g e comprimento da maior diagonal do losango ($\mu\text{m} = 1 / 1000 \text{ mm}$), impresso e aferido no corpo - de - prova, chamado de moosa. A empresa Otto Wolpert – Werke utilizou a seguinte fórmula matemática para confeccionar a tabela de dureza Knoop:

$$\text{HKN} = 14,23 \times 10^{-3} \times P / l^2$$

Onde:

HKN = número da dureza Knoop

P = carga aplicada, expressa em gramas (g)

l = área projetada, maior diagonal do losango, expressa em milímetros (mm)

O valor final da dureza Knoop de cada corpo - de - prova foi obtido através da média aritmética entre os 5 números de dureza Knoop obtidos durante as respectivas penetrações e os resultados foram compilados em planilhas e gráficos do programa Microsoft Office - Excel 2000.

Figura 48 - Durômetro, modelo Testor, da marca Otto Wolpert – Werke (Alemanha – 1962).

10 – Quantificação do monômero residual (espectrofotometria U.V.).

A quantidade de monômero residual foi determinada pelo exame de espectrofotometria (Braun et al.¹¹ em 1998), no Laboratório de Bioquímica da FOB -USP. A espectrofotometria utilizou radiação ultravioleta, com comprimento de onda de 220 nanômetros, em um espectrofotômetro da marca Ultrospec 2000 – UV / Visible Spectrophotometer - Pharmacia Biotech (figura 49). Antes do acabamento e polimento foi extraído de cada um dos 22 corpos - de - prova uma quantidade de polímero, por meio de desgaste abrasivo, através de uma broca de aço de 24 lâminas (Comet – USA) montada em peça reta acoplada em motor de baixa rotação da marca Dabi Atlante - modelo N 270, sob refrigeração. Foi coletada de cada espécime a massa de 1,0 grama de polímero triturado, aferido em balança analítica Sauter - K 1200 (precisão de 0,00g) As respectivas massas foram diluídas em 100 ml de água deionizada (pipeta de vidro) e armazenadas em tubos de ensaio. As 22 soluções aquosas passaram por armazenamento em estufa a 37^o C durante 15 dias, para que houvesse a extração do monômero residual. Transcorrido esse período, as 22 soluções foram removidas da estufa, filtradas e submetidas ao exame no espectrofotômetro. Os valores de absorbância (A), obtidos na espectrofotometria, foram aplicados em uma equação matemática obtida por calibração. O quociente da equação revelou a quantidade, em massa, de monômero residual, expresso em microgramas por mililitro de solução (µg / ml), extraídos de 1 grama de polímero.

$$A = 0,0437 \times M M R + 0,0279$$

Onde : A = absorbância.

M M R= massa de monômero residual em solução, expressa em microgramas (µg).

Para determinarmos o percentual de monômero residual em 1 miligrama de polímero em solução foi utilizada a equação segundo Shim & Watts⁵⁵, em 1999.

$$\text{Monômero residual (w t\%)} = M M R (\mu g) \times 100 / M P (\mu g)$$

Onde: M M R = massa monômero residual (µg);

M P = massa de polímero em solução (µg);

O grau ou percentual de conversão do monômero em polímero foi calculado a partir do percentual em massa do monômero residual.

Figura 49 - Espectrofotômetro da marca Ultrospec 2000 – UV / Visible Spectrophotometer - Pharmacia Biotech (Departamento de Bioquímica FOB – USP).

11 - Planejamento estatístico.

Os resultados do exame de porosidade foram submetidos à análise estatística através do teste de Mann – Whitney (não paramétrico). Os valores de temperatura máxima assim como os resultados da dureza Knoop e da quantidade de monômero residual foram submetidos à análise estatística, através do teste 't' de Student (paramétrico). Os testes estatísticos foram executados adotando grau de significância (p) de 0,05 ou 5%.

5 - Resultados.

Os resultados numéricos, estatísticos e gráficos dos ensaios executados estão dispostos na seguinte ordem:

1. Monitoramento termodinâmico das termopolimerizações TWG;
2. Monitoramento termodinâmico das termopolimerizações MW;
3. Quantificação do grau de porosidade;
4. Dureza Knoop;
5. Quantificação do monômero residual e grau de conversão;
6. Resultados estatísticos.

1 - Monitoramento termodinâmico da termopolimerização TWG.

Os resultados do monitoramento termodinâmico das 11 termopolimerizações da resina acrílica da marca Clássico® (Clássico), através do método TWG, estão representados segundo os gráficos 28 ao 38, com valores de temperatura em (° C) em função do tempo (minutos):

Gráfico 29 - Termopolimerização T. W. G. (ensaio 2)

Gráfico 30 - Termopolimerização T. W. G. (ensaio 3)

Gráfico 31 - Termopolimerização T. W. G. (ensaio 4)

Gráfico 32 - Termopolimerização T. W. G. (ensaio 5)

Gráfico 33 - Termopolimerização T. W. G. (ensaio 6)

Gráfico 34 - Termopolimerização T. W. G. (ensaio 7)

Gráfico 35 - Termopolimerização T. W. G. (ensaio 8)

Gráfico 36 - Termopolimerização T. W. G. (ensaio 9)

Gráfico 37 - Termopolimerização T. W. G. (ensaio 10)

Gráfico 38 - Termopolimerização T. W. G. (ensaio 11)

2 - Monitoramento termodinâmico da termopolimerização MW.

Os resultados do monitoramento termodinâmico das 11 termopolimerizações da resina acrílica da marca Onda Cryl[®] (Clássico), através do método MW, estão representados segundo os gráficos 39 ao 49, com valores de temperatura em (° C) em função do tempo (minutos):

Gráfico 41 - Termopolimerização MW (ensaio 3)

Gráfico 42 - Termopolimerização MW (ensaio 4)

Gráfico 43 - Termopolimerização MW (ensaio 5)

Gráfico 44 - Termopolimerização MW (ensaio 6)

Gráfico 45 - Termopolimerização MW (ensaio 7)

Gráfico 46 - Termopolimerização MW (ensaio 8)

Gráfico 47 - Termopolimerização MW (ensaio 9)

Gráfico 48 - Termopolimerização MW (ensaio 10)

Gráfico 49 - Termopolimerização MW (ensaio 11)

3 - Quantificação do grau de porosidade.

Os 11 corpos - de - prova termopolimerizados através do método TWG estão apresentados na figura 50, dispostos da esquerda para a direita, de cima para baixo, na ordem dos respectivos ensaios.

Figura 50 – Fotografia dos 11 espécimes termopolimerizados através do método TWG.

Os corpos - de - prova termopolimerizados através do método MW estão apresentados na figura 51, dispostos da esquerda para a direita, de cima para baixo, na ordem dos respectivos ensaios.

Figura 51 – Fotografia dos 11 espécimes termopolimerizados através do método MW.

O grau de porosidade das resinas acrílicas termopolimerizadas pelos métodos TWG e MW, determinado pelos examinadores, estão representados na tabela 16.

Tabela 16 – Grau de porosidade dos espécimes determinado pelos examinadores.			
TWG	Examinador 1	Examinador 2	Média
1	0	0	0
2	0	0	0
3	0	0	0
4	0	0	0
5	1	0	0,5
6	0	0	0
7	0	1	0,5
8	0	0	0
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	1	0,5
MW	Examinador 1	Examinador 2	Média
1	2	2	2
2	1	2	1,5
3	2	4	3
4	2	4	3
5	4	4	4
6	3	3	3
7	4	3	3,5
8	2	2	2
9	4	4	4
10	2	3	2,5
11	3	3	3

O grau de porosidade dos espécimes de resina acrílica, termopolimerizada pelos métodos TWG e MW, estão representados nos gráficos 50 e 51, na forma de notas (0 – 4).

Gráfico 50 - Grau de porosidade da resina acrílica Clássico.

Gráfico 51 - Grau de porosidade da resina acrílica Onda Cryl.

O resultado da análise estatística do grau de porosidade, executada através do teste não paramétrico de Mann – Whitney, está representado pelos gráficos 52 e 53. Houve diferenças significantes no grau de porosidade entre os métodos de termopolimerização TWG e MW.

4 – Determinação da dureza Knoop.

Houve a polimerização de 100% dos espécimes de resina acrílica, processados através dos métodos TWG e MW. Os resultados numéricos absolutos, média, desvio padrão, análise estatística e distribuição do ensaio da dureza Knoop dos 11 espécimes termopolimerizados através do método TWG estão representados na tabela 17 e pelos gráficos 54, 55 e 56:

Tabela 17 – Valores numéricos, média e desvio padrão da dureza Knoop (Método TWG).							
TWG	Mossa 1	Mossa 2	Mossa 3	Mossa 4	Mossa 5	Média	Desvio Padrão
CP1	12,07	14,82	12,63	13,23	17,64	14,078	2,24
CP2	12,44	12,63	12,07	12,07	13,66	12,57	0,653
CP3	10,74	9,49	9,74	12,25	11,05	10,65	1,106
CP4	14,58	10,89	13,03	10,01	12,25	12,152	1,792
CP5	10,44	9,49	9,49	9,49	9,74	9,73	0,411
CP6	9,61	9,61	10,59	9,74	9,49	9,808	0,446
CP7	9,61	11,71	12,83	11,71	9,61	11,094	1,429
CP8	11,89	9,49	9,49	11,37	13,66	11,18	1,76
CP9	11,71	12,83	10,15	9,49	10,01	10,838	1,387
CP10	9,87	10,74	9,49	9,49	9,49	9,816	0,542
CP11	9,49	9,49	9,49	9,49	9,49	9,49	0

Gráfico 55 - Distribuição das médias da dureza Knoop.

Gráfico 56 - Distribuição dos valores da dureza Knoop entre os espécimes termopolimerizados pelo método TWG.

Os resultados numéricos absolutos, média, desvio padrão, análise estatística e distribuição do ensaio da dureza Knoop dos 11 espécimes termopolimerizados através do método MW estão representados na tabela 18 e pelos gráficos 57, 58 e 59:

Tabela 18 – Valores numéricos, média e desvio padrão da dureza Knoop (Método MW).

Microondas	Mossa 1	Mossa 2	Mossa 3	Mossa 4	Mossa 5	Média	Desvio Padrão
CP1	11,21	13,89	10,89	12,25	21,35	13,916	4,316
CP2	9,61	9,61	9,49	10,15	11,89	10,16	1,005
CP3	9,49	11,21	9,87	9,49	10,29	10,07	0,7177
CP4	9,74	9,49	9,74	9,61	10,29	9,774	0,3066
CP5	11,89	9,49	11,21	9,49	9,49	10,314	1,1536
CP6	12,25	12,63	12,44	11,37	9,49	11,636	1,293
CP7	9,49	9,49	9,49	9,49	9,49	9,49	0
CP8	12,44	10,74	9,49	11,21	12,44	11,264	1,244
CP9	9,49	9,61	9,49	9,87	10,15	9,722	0,2851
CP10	9,49	9,74	9,49	9,49	10,01	9,644	0,2314
CP11	9,49	9,74	9,49	10,01	9,49	10,726	1,2338

Gráfico 57 - Análise estatística da dureza Knoop ("t" de Student).

Gráfico 58 - Distribuição das médias da dureza Knoop.

Gráfico 59 - Distribuição dos valores da dureza Knoop dos espécimes termopolimerizados em microondas.

5 – Quantificação do monômero residual e grau de conversão.

A quantidade de monômero residual da resina acrílica expressa em valores absolutos (μg) e segundo seu percentual em massa, apresentaram diferenças significantes entre os métodos de termopolimerização MW e TWG, representado pelos gráficos 60 e 61:

Gráfico 60 - Massa de monômero residual em solução aquosa.

Gráfico 61 - Percentual em massa de monômero residual (MMA) segundo espectrofotometria (U.V. - 220 nm).

Apesar da diferença significativa entre a quantidade de monômero residual da resina acrílica quando termopolimerizada em água aquecida (TWG) e microondas (MW), o grau de conversão de monômero (MMA) em polímero (PMMA) apresentado pelos dois métodos foi satisfatório, ficando entre 99,35 % a 99,84% no método MW e 99,81 % a 99,92% no método TWG, representados pelo gráfico 62.

6 - Resultados estatísticos.

Segundo o teste “t” de Student houve diferença significativa dos valores da temperatura máxima alcançada durante a termopolimerização monitorada e na quantidade em massa (μg) de monômero residual entre os métodos TWG e MW. Não houve diferenças significantes dentro de cada um dos métodos analisados. Os valores de dureza Knoop não apresentaram diferenças significantes entre os métodos TWG e MW, o mesmo ocorrendo entre os valores internos de cada método. Os percentuais de monômero residual apresentaram diferença significativa entre os métodos TWG e MW.

Segundo o teste Mann – Whitney houve diferença significativa dos valores de porosidade entre os métodos TWG e MW. Não houve diferenças significantes dentro de cada um dos métodos estudados. Os resultados dos testes estatísticos estão dispostos nas tabelas 19 e 20.

Tabela 19 – Análise estatística das variáveis através do teste “t” de Student.

Teste “t” de Student							
variáveis	média TWG	média MW	valor de t	df	p	amostra TWG	amostra MW
temperatura máxima	99,63 *	155,00 *	165,12 *	20 *	0,00 *	11 *	11 *
porosidade	0,10 *	2,84 *	11,05 *	20 *	0,00 *	11 *	11 *
dureza	11,04	10,59	0,78	20	0,44	11	11
monômero residual	13,83 *	45,63 *	9,65 *	20 *	0,00 *	11 *	11 *

desvio padrão TWG	desvio padrão MW	f	p
1,11 *	0,00 *	0,00 *	1,00 *
0,20 *	0,79 *	15,46 *	0,00 *
1,43	1,28	1,25	0,72
3,15 *	10,46 *	10,99 *	0,00 *

Tabela 20 – Análise estatística das variáveis através do teste Mann Whitney.

Teste de Mann - Whitney										
variável	TWG	MW	u	z	p	z - ajustado	p	amostra TWG	amostra MW	2* 1sided exact p
porosidade	66	187	0,00	3,97	0,000071 *	4,08	0,000044	11	11	0,000003

6 – Discussão.

Neste estudo foram utilizados termopares de cobre / constantan, que são sensores compostos por dois metais diferentes, que respondem a variações de temperatura, através da geração de uma pequena tensão elétrica (ddp), expressa em milivolts (mv), definida como força térmica eletromotiva, pela American Society for Testing Materials – ASTM⁴. O monitoramento da temperatura em função do tempo das termopolimerizações TWG e MW utilizou tecnologia atual, porém o método e sua execução foram baseados em ensaios termodinâmicos descritos por Harman²⁴ em 1949; Smith⁵⁹ em 1958; Atkinson & Grant⁶ em 1966; Faraj & Ellis¹⁸ em 1979; De Clerk¹⁶ em 1987; Al Doori et al.¹ em 1988; Vallittu⁶⁷ em 1996 e Messersmith et al.³⁹ em 1998.

Harman²⁴ em 1949 monitorou o tempo e a temperatura da resina acrílica durante a termopolimerização através de termopares de ferro / constantan, conectados a um potenciômetro. Smith⁵⁹ em 1958, utilizou termopares de cobre / constantan, localizados na superfície e no centro do espécime de resina acrílica e Atkinson & Grant⁶ em 1966 utilizaram termopares instalados na região central, intermediária e periférica da resina acrílica, ambos trabalhos registraram a variação de temperatura durante a termopolimerização. Em 1979, Faraj & Ellis¹⁸ monitoraram as temperaturas máximas alcançadas durante a termopolimerização das resinas acrílicas associadas a sua reação exotérmica de polimerização com auxílio de termopares conectados a um milivoltímetro digital. No presente estudo assim como nos trabalhos acima citados, valores da voltagem (milivolts) oriunda dos termopares foram convertidos em valores de temperatura (° C) através de uma equação matemática obtida por calibração, precedendo as termopolimerizações TWG e MW. A calibração dos termopares resultou em uma equação matemática de 1º grau, que foi inserida dentro do programa Lab View 5.0.1 que executou a conversão voltagem / temperatura de forma automática, semelhante a Kimura et al.³⁴ em 1983 e De Clerk¹⁶ em 1987, que analisaram o comportamento termodinâmico das resinas acrílicas quando termopolimerizadas através da água aquecida e energia de microondas, através de termopares conectados a um microprocessador. Em 1988, Al Doori et al.¹ monitoraram a temperatura das resinas acrílicas, termopolimerizadas através da água

aquecida e energia de microondas, com termopares de Ni / Cr, instalados no interior da resina acrílica. Em 1989, Honorez et al.²⁶ monitoraram a temperatura e o tempo da termopolimerização da resina acrílica através de sensores de diodo conectados a um banco de ensaio termodinâmico. Em 1995, Chirtoc et al.¹² monitoraram a variação de temperatura durante a termopolimerização das resinas acrílicas, através de um calorímetro composto por 2 diodos de silício. A variação de temperatura foi inversamente proporcional ao tempo de duração do pico de temperatura. Quanto maior a variação de temperatura, menor é o tempo do pico de temperatura. Resultados semelhantes foram obtidos nas termopolimerizações TWG e MW, onde o gráfico da termopolimerização TWG mostrou variação de temperatura de 32° C em um pico de 45 minutos de duração, enquanto na termopolimerização MW, apesar da emissão das microondas em pulsos, a variação na temperatura foi de 52° C durante os 4 picos finais dos oito ocorridos em 10 minutos. Em 1996, Vallittu⁶⁷ monitorou a temperatura das resinas acrílicas auto e termopolimerizáveis, através de termopares de ferro / constantan, incluídos no interior dos espécimes e conectados a um termômetro digital, com taxa de aquisição de 1 ponto a cada 30 ou 120 segundos. O programa Lab View 5.0.1 adquiriu 1 ponto por segundo, proporcionando gráficos de tempo e temperatura mais precisos. O comportamento termodinâmico das resinas acrílicas foi obtido através do monitoramento da temperatura em função do tempo durante a termopolimerização das resinas acrílicas Clássico e Onda Cryl e a temperatura da água e do revestimento de gesso também foram monitorados, estabelecendo um perfil de aquecimento de cada método de termopolimerização, de acordo com Phillips⁴⁷ em 1993 e Braun et al.¹¹ em 1998. A análise do grau de porosidade estabeleceu a influência da temperatura e da taxa de aquecimento na formação de porosidade na resina acrílica, sabendo que o monômero de metacrilato de metila entra em ebulição a 100,8° C, segundo De Clerk¹⁶ em 1987; Phillips⁴⁷ em 1993 e Braun et al.¹¹ em 1998. Os registros gráficos das termopolimerizações TWG foram semelhantes ao apresentado pelo gráfico 63, composto por 3 linhas, cada qual representando a temperatura da água, do gesso e da resina acrílica. O comportamento termodinâmico da água e do gesso foi semelhante, apesar do discreto atraso em relação à água, devido ao tempo exigido pela condução do calor, de acordo com Tuckfield et al.⁶⁴ em 1943 e Harman²⁴ em 1949.

A curva ascendente apresentada de forma tracejada no gráfico 63, representou a tendência linear de aquecimento do sistema. A variação de temperatura (ΔT) da resina acrílica foi de 32° C; sendo calculada subtraindo a temperatura do sistema (T_s) da temperatura máxima registrada pela resina acrílica, durante o pico de temperatura, causado pela reação exotérmica de polimerização da resina acrílica.

A termopolimerização TWG iniciou com água a temperatura de 67° C, quando foi imersa a mufla metálica contendo a resina acrílica incluída em gesso com os respectivos termopares. O aquecimento inicial do gesso foi registrado como uma curva ascendente, partindo da temperatura ambiente (25° C) até entrar em equilíbrio térmico com a água (67° C), aos 45 minutos. A resina acrílica partiu da temperatura ambiente de 25° C e seu aquecimento foi registrado como uma curva ascendente até atingir a temperatura de 67° C, aos 45 minutos teve início a reação de polimerização da resina acrílica, com a degradação térmica do peróxido de benzoíla (Skiner⁵⁷ em 1962 e De Clerk¹⁶ em 1987). Como a reação de polimerização da resina acrílica é exotérmica, a temperatura elevou – se a 99,63° C aos 65 minutos. A partir dos 70 minutos a temperatura da resina acrílica decresceu, até entrar novamente em equilíbrio térmico com o sistema, aos 95 minutos. Aos 90 minutos o sistema sofreu um novo aquecimento,

durante 30 minutos, até alcançar 100° C, permanecendo nessa temperatura durante 60 minutos completando os 180 minutos totais da termopolimerização TWG (gráfico 63). O pico da temperatura da resina acrílica transcorreu entre 45 até 70 minutos, com 25 minutos de duração, causada pela associação do calor da termopolimerização e do calor gerado pela reação exotérmica de polimerização, concordando com Faraj & Ellis¹⁸ que em 1979, constataram que a termopolimerização em água a 72° C, a temperatura máxima da resina acrílica foi de 88° C, aos 195 minutos, já quando termopolimerizada em água aquecida a 100° C, a temperatura máxima da resina acrílica foi de 136° C, aos 20 minutos, onde a velocidade da termopolimerização dependeu da taxa de aquecimento e da condutibilidade térmica da resina acrílica e do revestimento de gesso.

A média das temperaturas máximas alcançadas pela resina acrílica no método TWG foi 99,63° C, abaixo do ponto de vaporização do monômero (100,8° C), o que minimizou a incidência de porosidade. A taxa de conversão de monômero em polímero foi mais alta no período de 45 a 70 minutos, durante o pico de temperatura da resina acrílica. Com o decréscimo da temperatura a taxa de conversão diminuiu, entre 70 a 95 minutos, permanecendo baixa até 120 minutos. A partir dos 120 minutos até o período final (180 minutos), a temperatura da resina acrílica ficou próxima a 100° C, ocorrendo um aumento no tamanho das cadeias poliméricas já formadas, aumentando o peso molecular do polímero, reduziu a quantidade de monômero residual, melhorando as propriedades mecânicas do material como o aumento da dureza da resina acrílica; o mesmo foi descrito por Atkinson & Grant⁶ em 1966, apesar das diferentes temperaturas registradas nas regiões centrais, intermediárias e periféricas da resina acrílica (gráfico 64).

Da mesma forma Faraj & Ellis¹⁸ em 1979 registraram temperaturas máximas de 88° C (gráfico 65) e 136° C (gráfico 66), surgindo porosidades apenas sob alta taxa de aquecimento, alcançando temperatura 136° C aos 22 minutos.

Tuckfield et al.⁶⁴ em 1943 e Harman²⁴ em 1949, registraram temperaturas máximas de 130° e 116° C, durante termopolimerização da resina acrílica em água aquecida, nos métodos onde a temperatura da resina acrílica ultrapassou o ponto de vaporização do monômero de 100,8° C e causou intensa porosidade (gráficos 67 e 68). O método TWG respeitou o ponto de vaporização do monômero e obteve pouca incidência de porosidade.

Honorez et al.²⁶ em 1989, registraram temperaturas máximas de 88° e 73° C durante termopolimerização em água aquecida (gráficos 69 e 70), a incidência de porosidade foi significativa apenas onde houve alta taxa de aquecimento, alcançando temperatura de 100° C em apenas 25 minutos (gráfico 71), semelhante ao ocorrido na termopolimerização MW.

Durante a termopolimerização TWG foi registrado um pico de temperatura, causado pela reação exotérmica de polimerização da resina acrílica, transcorrendo durante período de 50 minutos e alcançando temperatura máxima de 99,8° C, tendo polimerizado 100% dos espécimes, constatado através da dureza Knoop. No estudo de Tuckfield et al.⁶⁴ em 1943, o pico teve duração de 20 minutos, alcançando temperatura máxima de 130° C; segundo Harman²⁴ em 1949, o pico teve duração de 25 minutos, alcançando temperatura máxima de 116° C; já Atkinson & Grant⁶ em 1966; o pico teve duração de 7 minutos, alcançando temperatura máxima de 160° C; Faraj & Ellis¹⁸ em 1979, o pico teve duração de 8 minutos,

alcançando temperatura máxima de 136° C e segundo Honorez et al.²⁶ em 1989, a temperatura máxima foi de 110° C, cujo pico de temperatura teve duração de 20 minutos. Resultados similares foram obtidos por Chirtoc et al.¹² em 1995, indicando que altas temperaturas aceleram a reação de polimerização das resinas acrílicas, pois os maiores picos de temperatura transcorreram em curtos períodos de tempo e os picos que alcançaram temperaturas menores transcorrendo em maior período de tempo.

A temperatura máxima alcançada pela resina acrílica foi o resultado da soma entre a temperatura da termopolimerização com o calor gerado pela reação de polimerização, entretanto o volume de material também pode interferir nos patamares de temperatura da resina acrílica, pois um maior volume de resina acrílica com alcançou temperaturas superiores aos espécimes de menor volume demonstrado por Vallittu⁶⁷ em 1996, onde a temperatura dos espécimes de 3000 1500 e 750 mm³ foi de 200°, 159° e 140° C, respectivamente (gráfico 72). A alta taxa de aquecimento da termopolimerização, 98° C em 1 minuto, somado ao calor da reação exotérmica de polimerização e a má condução de calor pela resina acrílica (Messersmith et al.³⁹), dificultou a dissipação de calor, provocando um aumento rápido na temperatura do material no início do processo, vaporizando os monômeros livres e aumentando a incidência de porosidades.

O monitoramento da temperatura em função do tempo durante a execução da termopolimerização MW proporcionou um registro gráfico composto por 8 picos, com temperaturas ascendentes, onde a linha de tendência linear foi ascendente, como resultado do aquecimento progressivo do método (gráfico 73). A temperatura máxima registrada pela resina acrílica durante o método MW foi de 155° C, tendo polimerizado 100% dos espécimes em apenas 10 minutos, constatado através da dureza Knoop. A reação química de polimerização da resina acrílica foi acelerada pelas altas temperaturas proporcionadas pelo método, concordando com Anusavice⁵ em 1998.

Segundo Nishi⁴⁴ em 1968; De Clerk¹⁶ em 1987; Kimura et al.³⁴ em 1984 e Al Doori et al.¹ em 1988, descreveram alguns aspectos do funcionamento dos fornos de microondas, que ainda permaneceram válidos. Afirmaram que as microondas são ondas eletromagnéticas com comprimento de onda entre 1 e 300 mm. Os fornos de microondas domésticos produzem ondas eletromagnéticas de 2450 MHz de frequência, geradas por um magnetron, semelhante ao usado em radares.

As microondas são distribuídas por um ventilador metálico no interior do compartimento, demonstrado na figura 52. A frequência de 2450 MHz gerou um campo eletromagnético que varia em 2450 vezes por segundo e a ressonância magnética aumenta as vibrações moleculares das moléculas polares, gerando fricção molecular, causando rápido aquecimento. As moléculas de metacrilato de metila são orientadas pelo campo eletromagnético vibrando 5 bilhões de vezes por segundo, promovendo calor intenso e polimerização da resina acrílica. Embora a frequência das ondas eletromagnéticas seja constante, a potência dos fornos microondas domésticos pode variar de 500 a 1300 Watts.

Al Doori et al.¹ em 1988 constataram que ao selecionar potências intermediárias no forno de microondas, as ondas eletromagnéticas foram emitidas em pulsos, exceto quando selecionado a potência máxima, quando as microondas foram emitidas de forma constante. Concluíram que o modo operacional do magnetron, a unidade geradora das microondas, é baseado na conversão de energia elétrica em ondas eletromagnéticas, funcionando sempre na potência máxima, os programas que utilizam potências inferiores, disponíveis no painel seletor, na realidade trabalham com frações de tempo com o magnetron ligado e o restante do período desligado, de forma cíclica, onde a energia eletromagnética resultante corresponde a uma fração da potência máxima do magnetron. Portanto a emissão das microondas ocorre em

pulsos, exceto quando o forno de microondas é programado em potência máxima, quando a emissão das microondas é constante. O gráfico resultante do monitoramento da termopolimerização MW está em concordância com os resultados de Al Doori et al.¹ em 1988, onde um forno de microondas de 600 W de potência, o magnetron funcionou em ciclos de 30 segundos, durante o programa “high” ou 100 % o magnetron funcionou durante todo o período, equivalendo a uma energia resultante de 600 W; quando programado em “medium” ou 80 %, funcionou durante 25 segundos, ficou desligado durante 5 segundos e a energia resultante foi de 480 W. No programa “Low” ou 60 %, o magnetron funcionou durante 19 segundos, ficou desligado durante 11 segundos e a energia resultante foi de 360 W. O programa “defrost” ou 40 %, o magnetron funcionou durante 13 segundos, ficou desligado durante 17 segundos e a energia resultante foi de 240 W. O programa “simmer” ou 30 %, o magnetron funcionou durante 10 segundos, ficou desligado durante 20 segundos e a energia resultante foi de 180 W. O programa “warm” ou 12 %, o magnetron funcionou durante 5 segundos, ficou desligado durante 25 segundos e a energia resultante foi de 70 W, demonstrado na figura 53.

Figura 53 – Variação da energia eletromagnética emitida pelo magnetron do forno microondas, segundo Al Doori et al.¹ em 1988.

Control Setting	Output Power	On, Off Time on Variable power switch
High	600W (100%)	ON 30s
Medium	480W (80%)	ON 25s OFF 5s
Low	360W (60%)	ON 19s OFF 11s
Defrost	240W (40%)	ON 13s OFF 17s
Simmer	180W (30%)	ON 10s OFF 20s
Warm	70W (12%)	ON 5s OFF 25s

O método de termopolimerização MW foi executado em um forno de microondas de 1300 W de potência, segundo programa de 40 % ou 520 W (tabela 21), durante período de tempo total de 10 minutos e foi constatado que o magnetron operou em ciclos de 60 segundos, permanecendo ligado durante 30 segundos, permanecendo desligado durante os outros 30 segundos restantes do ciclo, até completar 10 minutos.

Potência em Watts	Potência registrada pelo painel seletor
1300	10 (100%)
1170	9 (90%)
1040	8 (80%)
910	7 (70%)
780	6 (60%)
650	5 (50%)
520	4 (40%)
390	3 (30%)
260	2 (20%)
130	1 (10%)
Tabela 21 – Potência real em Watts e potência equivalente registrada pelo forno de microondas Samsung SMW.	

Durante a execução do método MW foi verificado que apesar do magnetron ter emitido radiação eletromagnética a potência de 1300 W, durante 8 ciclos de 30 segundos, a energia resultante foi equivalente a 520 W de potência, durante todo período de 10 minutos. A alta taxa de aquecimento proporcionada pelo método MW, elevou a temperatura da resina acrílica para 145° C em apenas 5 minutos e 30 segundos, aumentando a incidência de porosidades no material. A temperatura da água, em cuba de controle, permaneceu em patamares inferiores ou iguais a sua temperatura de ebulição (100° C), em sistema aberto, enquanto a resina acrílica e o gesso estavam contidos pela mufla plástica fechada, havendo um aumento relativo da pressão interna da mufla. A reação de polimerização da resina acrílica processada pelo método MW, diferente do método TWG, interferiu sutilmente na elevação da temperatura e na duração

dos picos registrados pelo gráfico 72, onde apesar da interrupção da emissão das microondas, a temperatura da resina acrílica continuou a subir, causado pela liberação do calor gerado pela reação exotérmica de polimerização.

O monitoramento executado por Al Doori et al.¹ não registrou os pulsos eletromagnéticos emitidos pelo magnetron do forno de microondas, pois a taxa de aquisição de pontos de temperatura em função do tempo foi pequena, apenas 1 ponto a cada 2 minutos, registrando apenas as temperaturas máximas das resinas acrílicas, que variaram de 120 a 125° C, alcançadas em tempos de 12, 14, 16 e 18 minutos. O final da reação exotérmica ocorreu em 24 minutos após o início da irradiação pelas microondas, com potência de 70 W (gráfico 74). O monitoramento da termopolimerização MW, contou com o auxílio do programa Lab View 5.0.1 que foi programado a taxa de aquisição de 1 ponto por segundo, gerando um gráfico onde os pulsos eletromagnéticos do forno de microondas aparecem de forma expressiva, registrando com maior precisão o comportamento termodinâmico dos materiais envolvidos nesse método de termopolimerização.

De Clerk¹⁶ em 1987, constatou que a temperatura de vaporização do monômero (100,8° C) foi alcançada quando o calor gerado pela reação exotérmica não foi dissipado (12,9 Kcal / g). Analisou a possibilidade do calor ser gerado dentro da resina acrílica, através das microondas, sem aquecimento do revestimento de gesso e da mufla, dessa forma o calor gerado pela termopolimerização poderia ser dissipado com rapidez, diminuindo o risco de porosidade e economizando o tempo gasto com a condução do calor. No entanto Kimura et al.³⁴ em 1984, constataram maior e mais rápido aquecimento no interior do gesso de revestimento em relação a periferia, onde as microondas imprimiram uma taxa de aquecimento muito superior à água aquecida, onde a fricção molecular elevou a temperatura da resina acrílica à 65° C em apenas 20 segundos. Já em água aquecida, a transmissão do calor por condução demorou 20 minutos para elevar a temperatura do gesso à 65° C. Tanto nos trabalhos acima citados, assim como no método MW, o tempo de termopolimerização foi diminuído radicalmente, porém a dissipação do calor não foi rápida o suficiente, frente alta taxa de aquecimento do método, elevando a temperatura da resina acrílica a 105° C em apenas 4 minutos, causando vaporização dos monômeros livres e uma elevada incidência de porosidade. De Clerk¹⁶ afirmou que o monômero reage como um dipolo, sofrendo interferência do campo eletromagnético, fato que pode reduzir a quantidade de monômero residual, aumentando o grau de conversão e que a termopolimerização por microondas também foi influenciada pelo volume e proporção pó / líquido da resina acrílica; condutibilidade térmica e quantidade de água no gesso de revestimento e ainda pela condutibilidade térmica da mufla. De Clerk¹⁶ alcançou isenção de porosidades apenas quando o forno microondas foi equipado com sistema de controle da temperatura, concluindo que na termopolimerização por microondas, a temperatura deve ser controlada precisamente, onde alguns Watts a mais de potência pode causar porosidades severas, confirmando o estudo de Nishi⁴⁴ em 1968, onde a diminuição das porosidades ocorreu apenas com a diminuição da potência do forno de microondas.

Em 1966, Atkinson & Grant⁶ utilizaram 3 termopares instalados na região central, intermediária e periférica da resina acrílica, que registraram as variações de temperatura durante a termopolimerização. A resina acrílica quando termopolimerizada com baixa taxa de

aquecimento a reação exotérmica de polimerização ocorreu primeiro na área central e o calor foi dissipado através das regiões intermediárias e periféricas, não ocorrendo porosidade. No entanto quando a taxa de aquecimento foi alta, a reação exotérmica iniciou na área periférica, assim o calor gerado posteriormente nas regiões intermediárias e centrais não foi dissipado, ocorrendo uma grande elevação na temperatura, volatilizando os monômeros livres, gerando porosidades.

Houve diferença significativa entre o grau de porosidade dos espécimes de resina acrílica, termopolimerizados através dos métodos TWG e MW. O método TWG apresentou grau de porosidade insignificante, enquanto o método MW apresentou porosidade significativa em 100% dos espécimes. Dentro de cada grupo experimental houve um baixo desvio padrão entre os espécimes, demonstrando um comportamento termodinâmico homogêneo da resina acrílica, ratificando a severa influência do método e da temperatura da termopolimerização na incidência de porosidade no material. Resultados semelhantes foram encontrados por Davenport¹⁴ em 1972, que analisou o grau de porosidade das resinas acrílicas termopolimerizadas em água aquecida, a partir da temperatura ambiente até alcançar 100° C, concluindo que o método proporcionou uma polimerização eficiente sem a presença de porosidade. Resultados similares foram encontrados por Jagger³⁰ em 1978, onde a temperatura inicial de 70° C reduziu a ocorrência de porosidade e Peyton et al.⁴⁸ em 1950, obtiveram espécimes de resina acrílica isentos de porosidade a temperatura de 73° C, moderada a 82° C e severa a 100° C. Faraj & Ellis¹⁸ em 1979, não detectaram porosidades na resina acrílica onde a temperatura máxima foi de 88° C em ciclo de 70° C durante 120 minutos, entretanto registraram porosidades nos espécimes onde a temperatura máxima foi de 136° C em ciclo de 100° C durante 50 minutos. O método MW apresentou porosidade em 100% dos espécimes, onde o grau de porosidade classificado foi de médio em 4 espécimes, grande em 5 espécimes e grau máximo para outros 2 espécimes, resultados semelhantes aos obtidos por Truong & Thomasz⁶³ em 1988, onde o grau de porosidade foi maior na resina acrílica termopolimerizada em microondas. Hayden²³ em 1986, constatou que as microondas aparentemente excitam as moléculas da água no interior do gesso de revestimento, gerando rápido e intenso calor, acelerando a polimerização da

resina acrílica, da mesma forma o monitoramento da temperatura da resina acrílica durante a termopolimerização MW, indicou que as porosidades foram causadas pela alta taxa de aquecimento, principalmente no período inicial do processo e pela alta temperatura da resina acrílica (155° C), imposta pelas microondas a potência de 520 W. A alta taxa de aquecimento do método MW, somado ao calor gerado pela reação exotérmica de polimerização da resina acrílica, desencadeou temperaturas superiores ao ponto vaporização do monômero (100,8° C), gerando alta incidência de porosidade na resina acrílica, fato também constatado por Harman²⁴ em 1949; Atkinson & Grant⁶ em 1966; Peyton et al.⁴⁸ em 1950; Firtel & Harman¹⁹ em 1983; Honorez et al.²⁶ em 1989 e Dogan et al.¹⁷ em 1995. Resultados similares foram obtidos no estudo de porosidade de Reitz et al.⁴⁹ em 1985, realizado sobre resina acrílica termopolimerizada através de água aquecida a 74° C durante 8 horas e microondas a 400 W por 5 minutos; nenhum dos espécimes termopolimerizados em água aquecida apresentou porosidades, enquanto sete dos dez espécimes termopolimerizados em microondas apresentaram porosidades. A solução para otimizar o método MW foi encontrada no estudo de Levin et al.³⁷ em 1989, onde uma redução da potência do forno microondas de 400 W para 90 W e o aumento do tempo de 5 para 13 minutos, reduziu o percentual de porosidades de 70% para 30%, otimizando o processamento em microondas. Alkhatib et al.² em 1990, registraram ausência de porosidade na resina acrílica termopolimerizada em água aquecida a 73° C durante 8 horas e microondas a 513 W durante 2 minutos e 55 segundos. O método em microondas a 75,9 W durante 15 minutos e 26 segundos, seguidas por 513 W durante 1 minuto e 58 segundos apresentou severa porosidade nos espécimes de maior espessura. Foram necessários 513 W de potência, durante 3 minutos, para que a resina acrílica, acima de 4 mm de espessura, seja completamente polimerizada, constatado através da dureza Knoop. Afirmaram que a termopolimerização em microondas que utiliza alta potência por curto período de tempo provocam intensa porosidade na resina acrílica a partir de 4,0 mm de espessura, fato semelhante ocorreu no método MW. A otimização do método MW, em relação à diminuição da porosidade, seria conseguida através da diminuição da potência e aumento no tempo do processo, pois Ilbay et al.²⁷ em 1994, estudaram a termopolimerização da resina acrílica

através da energia de microondas de 2450 MHz – 550 W, programado em 21 diferentes combinações de tempo / potência. Houve polimerização em 15 dos 21 programas; o tempo mínimo para polimerização foi de 2 minutos a potência de 550 W e de 10 minutos em potência de 110 W. O grau de porosidade foi maior nos espécimes termopolimerizados em alta potência.

Além do método de termopolimerização, da taxa de aquecimento e da temperatura máxima alcançada durante a termopolimerização, discutidos anteriormente, existem ainda outros fatores determinantes sobre o grau de porosidade das resinas acrílicas, como a escolha do material, proporção entre líquido monomérico e pó de polímero, a espessura do material, fase da resina acrílica na qual ocorre a prensagem e período de espera entre o final da prensagem até o início da termopolimerização (Sanders et al.⁵⁴ em 1987), onde esses fatores foram padronizados neste estudo. Kimpara & Muench³⁵ em 1996, constataram que a incidência de porosidades dependeu da fase da resina no ato da prensagem, do tempo de armazenagem pré – termopolimerização e do volume do material utilizado, onde ocorreu maior porosidade quando a termopolimerização foi iniciada imediata após a prensagem da resina acrílica, quando comparado com o grupo termopolimerizado após 24 horas da prensagem e a prensagem da resina na fase borrachóide conduziu a menor porosidade. Paes – Júnior et al.⁴⁶ em 1999, investigaram a ocorrência de porosidade em resinas acrílicas (Clássico® e Onda Cryl®), termopolimerizadas em água aquecida (74° C durante 8 horas) e microondas (40% de potência durante 3 minutos, pausa de 4 minutos e 90% durante 3 minutos), inseridas nas fases fibrilar, plástica e borrachóide, e termopolimerizadas imediatamente e após 24 horas; os menores índices de porosidade foram encontrados nos grupos termopolimerizados em água aquecida, com as resinas acrílicas nas fases plásticas e borrachóide, após período de 24 horas, concordando com o estudo de Kimpara & Muench³⁵ em 1996. Em 1979, Gay & King²⁰ analisaram o grau de porosidade da resina acrílica, com diferentes espessuras, processadas em água a 75° C durante 9 horas. Obtiveram isenção de porosidade em todos os espécimes de 3, 5 e 10 mm de espessura. No entanto Firtel & Harman¹⁹ em 1983, o grau de porosidade das resinas acrílicas processada em água a 100° C durante 20 minutos, gerou intensa porosidade, aumentando com o rápido aquecimento e com a espessura do material. Truong & Thomasz⁶³

em 1988, encontrou porosidades na resina acrílica compatíveis com a espessura de 10 mm de resina acrílica, todavia a espessura do material teve um papel secundário na ocorrência de porosidade, pois os fatores preponderantes foram a disponibilidade de monômeros livres e a temperatura da termopolimerização, em especial no período inicial do processo. Honorez et al.²⁶ em 1989, observaram pequena incidência de porosidades na resina acrílica termopolimerizada em água a 73° C durante 9 horas e 73° C durante 90 minutos, seguido por 30 minutos a 100° C; porém obtiveram porosidade severa quando a resina acrílica foi termopolimerizada a 100° C durante por 40 minutos, em consequência da alta taxa de aquecimento. Bafile et al.⁸ em 1991, não encontraram diferença significativa no grau de porosidade entre a termopolimerização em água aquecida a 74° C durante 9 horas e a termopolimerização em microondas a 90 W durante 13 minutos e 225 W durante 10 minutos. O grau de porosidade foi maior 450 W durante 2 e 5 minutos. O método mais eficiente de termopolimerização em forno microondas foi o 225 W por 10 minutos. Nowlin et al.⁴⁵ em 1991, obtiveram maior grau de porosidades na resina acrílica processada através de microondas a 490 W durante 3 minutos, em relação ao programa de 70 W durante 14 minutos.

Após a execução das termopolimerizações TWG e MW os 22 corpos - de - prova foram submetidos aos ensaios de dureza Knoop, segundo Vieira⁷⁰ em 1965, e a quantificação do monômero residual, através da espectrofotometria U.V. Em 1978 e 1998, Jagger³⁰ e Braun et al.¹¹ afirmaram que os ensaios de dureza fornecem parâmetros adequados para análise do grau de polimerização alcançado pela resina acrílica, que é a conversão dos monômeros livres de metacrilato de metila em cadeias de poli - metacrilato de metila. No ensaio de dureza Knoop a ponta ativa tem forma piramidal de base rômica deixando, na superfície do corpo - de - prova, uma mocha na forma de losango, a leitura do comprimento da maior diagonal (μm), que foi o parâmetro utilizado para a conversão em número da dureza Knoop (tabela Otto Wolperk - Werke). A dureza do material pode estar diretamente ligada ao grau de conversão de monômeros em polímero, pois o monômero residual pode atuar como agente plastificante, reduzindo as forças entre as cadeias poliméricas, deformando mais facilidade sobre uma carga, fato constatado por Jagger³⁰ em 1978 e Honorez et al.²⁶ em 1989. Na maioria dos espécimes, a

discreta quantidade a mais de monômero residual encontrada na resina acrílica termopolimerizada pelo método MW foi suficiente para reduzir sua dureza Knoop, quando comparada ao método TWG. Atkinson & Grant⁶ em 1966, registraram um aumento na dureza com o aumento no tempo e na temperatura de termopolimerização; resultado convergente com o método TWG, onde o aumento na dureza da resina acrílica foi conseguido com o aumento no tempo de termopolimerização, mas em algumas circunstâncias experimentais do método MW o grau de dureza do material foi compensado pelo aumento da temperatura (gráfico 75). Entretanto o uso de altas temperaturas como mecanismo para aumentar a dureza da resina acrílica possui um efeito colateral, que são as porosidades. Foi prudente lançar mão desse mecanismo na etapa final da termopolimerização TWG, onde a temperatura foi elevada de 67° C para 100° C durante 1 hora, conseguindo maior dureza e redução na quantidade de monômero residual, porém sem aumentar a incidência de porosidade, pois nas etapas finais da termopolimerização os monômeros livres são escassos, reduzindo a probabilidade de vaporização dessas moléculas. Da mesma forma Jagger³⁰ em 1978 reduziu a quantidade de monômero residual de 2,08 para 0,69%, aumentando a temperatura da termopolimerização para 100° C, alcançando maior dureza.

A termopolimerização TWG alcançou dureza Knoop média de 11,04 Kg/mm², enquanto o método MW alcançou 10,59 Kg/mm², tal diferença não foi significativa, o mesmo ocorreu com Peyton et al.⁴⁸ em 1950; Truong & Thomasz⁶³ em 1988 e Smith et al.⁶⁰ em 1992. Em contrapartida Tanji et al.⁶² em 2000, obteve valores de dureza superiores aos métodos TWG e MW, onde a dureza foi de 14,64 Kg/mm² (água a 74° C durante 9 horas); de 11,11 Kg/mm² (água a 100° C durante 20 minutos) e 18,43 Kg/mm² (microondas a 1400 W durante 3 minutos). Ainda em 1989, Shlosberg et al.⁵⁶ obtiveram dureza Knoop de 15,88 a 16,81 Kg / mm² nos espécimes de resina acrílica termopolimerizados em microondas a 90 W durante 13 minutos, seguido por 90 segundos a 500 W; resultados semelhantes ao grupo termopolimerizado em água a 74° C durante 8 horas, seguido por 1 hora a 100° C, ambos isentos de porosidades. Neisser & Olivieri⁴³ em 2001, constataram que a termopolimerização em água aquecida, “fogo baixo”, 30 minutos e “fogo alto” 30 minutos apresentou os maiores valores de dureza Knoop; 26,24 e 20,04 Kg / mm². O grupo termopolimerizado em água a 100° C durante 20 minutos apresentou os menores valores de dureza Knoop, média de 9,52 Kg / mm², no entanto o grupo termopolimerizado em água a 74° C durante 540 minutos apresentou valor médio da dureza Knoop de 13,88 Kg / mm², demonstrando que o aumento no tempo da termopolimerização melhorou as propriedades físicas da resina acrílica, em contrapartida o aumento da temperatura do processo, executado por Peyton et al.⁴⁸ em 1950, não alcançou diferenças significantes entre a dureza Knoop das resinas acrílicas termopolimerizadas a 73°, 82° e 100°C.

Smith & Bains⁵⁸ em 1956 descreveram métodos físicos e químicos na detecção qualitativa e quantitativa do monômero residual, onde os ensaios mecânicos de resistência transversal, flexibilidade e dureza podem expressar de forma qualitativa o monômero residual, embora sem precisão, já os métodos de análise química são precisos na detecção quantitativa do monômero residual. A extração do MMA residual pode ser feita através do metanol, clorofórmio ou outros solventes orgânicos e ainda água deionizada. A solubilidade do MMA em água é de 1,5% a 20° C e 1,59% a 30° C. Os autores afirmaram que a absorbância a radiação infravermelha, apresentada pelo MMA durante espectrofotometria, demonstrou melhores resultados na quantificação do monômero residual em relação à análise química através de

titulação, daí a seleção da espectrofotometria para analisar a quantidade de monômero residual no presente estudo. Jagger³⁰ em 1978 e Braun et al.¹¹ em 1998 afirmaram que a quantificação do monômero residual forneceu parâmetros adequados para análise do grau de polimerização alcançado pela resina acrílica. Os ensaios de quantificação do monômero residual dos espécimes termopolimerizados através dos métodos TWG e MW foram precedidos pelos ensaios de calibração, descritos por Austin & Basker⁷ em 1980, Undurwade & Sidhaye⁶⁶ em 1989 e Shim & Watts⁵⁵ em 1999. Os autores citados quantificaram o monômero residual através dos exames de cromatografia a gás, espectroscopia de absorção infravermelho e cromatografia líquida com radiação ultravioleta com 205 nm de comprimento de onda. No presente estudo foi utilizado a espectrofotometria com radiação ultra – violeta (220 nm), embora os exames sejam distintos, os ensaios de calibração são aplicáveis e imprescindíveis a todos, à medida que as quantidades a serem detectadas são frações muito pequenas, fornecendo um parâmetro matemático que eliminou a possibilidade de erros durante a execução do método, obtenção e compilação dos resultados. Honorez et al.²⁶ em 1989, observaram pouca incidência de porosidades na resina acrílica termopolimerizada em água a 73° C durante 9 horas e 73° C durante 90 minutos, seguido por 30 minutos a 100° C, porém obtiveram maior quantidade de monômero residual em relação à resina acrílica termopolimerizada a temperatura de 100° C durante por 40 minutos. Nesse caso houve porosidade severa, com bolhas de 1 a 2 µm de diâmetro, consequência da alta temperatura e alta taxa de aquecimento, embora tenham reduzido a quantidade de monômero residual. Sadamori et al.^{51, 52 e 53} em 1990 e 1994, constataram que a quantidade de monômero residual da resina acrílica variou de acordo com o método de termopolimerização e espessura dos espécimes. A termopolimerização em água aquecida obteve 0,12% de monômero residual e 5,0% em microondas, que foi lentamente liberado em meio aquoso durante cinco anos, entretanto foram necessários mais de 17 anos para que houvesse liberação total. Jagger & Okdeh³¹ em 1995, quantificaram de 0,11% à 2,02% em massa de monômero residual nas resinas acrílicas termopolimerizáveis.

As termopolimerizações TWG e MW apresentaram alta taxa de conversão de monômero em polímero, variando de 99, 81 % a 99,93 % para o método TWG e de 99,35 % a 99,84 % no

método MW, no entanto houve diferença significativa entre as médias percentuais da massa de monômero residual entre os métodos TWG (0,13%) e MW (0,41%), resultados similares foram obtidos por Harrison & Huggett²⁵ em 1992. Tendo em vista que monômero residual acima de 0,186 % pode causar injúria a mucosa bucal, segundo Mc Cabe & Basker³⁸ em 1976, o método TWG demonstrou maior segurança clínica, já o método MW apresentou quantidade de monômero residual acima do recomendado. Dentro de cada grupo experimental o desvio padrão foi significativo, havendo uma variação de 0,07 % a 0,18 % na massa de monômero residual no método TWG e de 0,14 % a 0,64% no método MW, demonstrando resultados pouco homogêneos, podendo indicar a presença de variáveis intervenientes no processo, pois em 1990, Sadamori et al.⁵¹ afirmaram que as análises quantitativas de monômero residual podem apresentar diferenças, causadas pelo método de extração do monômero dos espécimes, pelo solvente, corantes e impurezas. Embora Smith⁵⁹ (1958) e Beech⁹ (1975) mostraram que quanto maior o tempo e temperatura de termopolimerização, menores as quantidades (%) de monômero residual, dependendo também da taxa de aquecimento e da condução do calor. Da mesma forma Vallittu et al.⁶⁸ em 1996, constataram que o aumento na temperatura da termopolimerização foi responsável pela redução progressiva na quantidade de monômero residual de 3,25% para 0,25%. Da mesma forma Yunus et al.⁷¹ em 1994, constataram que a alta temperatura da termopolimerização em microondas reduziu a quantidade de monômero residual do polímero. Hayden²³ em 1986, obteve espécimes de resina acrílica isentos de monômero residual quando termopolimerizados em microondas a 700 W por 4 minutos e em água aquecida a 73° C durante 9 horas. A termopolimerização MW, apesar da temperatura máxima de 152° C, não conseguiu reduzir a quantidade de monômero residual dos espécimes em relação ao método TWG, demonstrando que longos períodos de tempo são mais eficazes na redução da quantidade de monômero residual do que apenas o aumento na temperatura, embora Truong & Thomasz⁶³ em 1988 conseguiram diminuir a quantidade de monômero residual do método de microondas (0,61%), quando comparado com o método em água a 100° C (0,91%), através do aumento da temperatura do processo, porém o grau de porosidade foi maior na resina acrílica processada em microondas, como efeito colateral, provocado pela alta

taxa de aquecimento e alta temperatura da termopolimerização em microondas, fato também constatado no método MW.

Concordando com Reitz et al.⁴⁹ em 1985, os resultados das propriedades físicas e químicas da resina acrílica apresentaram – se diferentes quando termopolimerizadas em água aquecida (TWG) e em microondas (MW), no que diz respeito ao grau de porosidade, dureza Knoop e quantidade de monômero residual. O comportamento termodinâmico da resina acrílica termopolimerizada através do método TWG foi adequado, produzindo um polímero com boas características físicas e químicas; entretanto o método MW promoveu um comportamento termodinâmico inadequado, ao submeter a resina acrílica a uma alta taxa de aquecimento e temperaturas extremamente elevadas, fato que produziu um polímero com características físicas e químicas insatisfatórias.

7 - Conclusões:

O comportamento termodinâmico e as propriedades físicas e químicas da resina acrílica apresentaram - se diferentes quando termopolimerizados através da água aquecida (TWG) e microondas (MW), onde:

1 – Houve diferença estatisticamente significativa na variação de temperatura da resina acrílica termopolimerizada pelo método TWG e MW, onde a temperatura máxima registrada no método MW foi de 155° C, já no método TWG a temperatura máxima registrada foi de 101,2° C.

2 - O grau de porosidade foi significativamente maior para a resina acrílica termopolimerizada pelo método MW, onde a alta taxa de aquecimento e elevada temperatura da resina acrílica proporcionados pelo método MW, que volatilizou o monômero livre disperso no interior da massa de resina acrílica, resultando a alta incidência de porosidade.

3 – Não houve diferença significativa entre a dureza Knoop das resinas acrílicas termopolimerizadas em água aquecida e por microondas

4 - A quantidade de monômero residual foi significativamente maior nos espécimes de resina acrílica termopolimerizada por microondas.

Referências Bibliográficas.

1. AL DOORI, D.; HUGGETT, R.; BATES, J. F. e BROOKS, S. C. A comparison of denture base acrylic resins polymerised by microwave irradiation and by conventional water bath curing systems. **Dent. Mater.**, Washington, v. 4, n. 1, p. 25 - 32, Feb., 1988.
2. ALKHATIB, M. B.; GOODACRE C. J.; SWARTZ, M. L.; MUNOZ VIVEROS C. A. e ANDRES C. J. Comparison of microwave – polimerized denture base resins. **Int. J. Prosth.** v. 3, n. 3, p. 249 – 55, May / June, 1990
3. AMERICAN DENTAL ASSOCIATION. Council on Dental Materials and Devices. Reports of Council and Bureaus. Revised Specification n. 12 for denture base polymers. **J. Amer. Ass.**, v. 90, n. 2, p. 451 - 8, Feb., 1975.
4. AMERICAN SOCIETY of TESTING MATERIALS. **Annual Book of ASTM Standards**. Section 3, Metal Test Methods and analytical Procedures. Vol. 03. 01 and 03.02. ASTM, Philadelphia, 1984.
5. ANUSAVICE K. J. **Phillips - Materiais Dentários**. 10 ed. Rio de Janeiro: Guanabara koogan, 1998.
6. ATKINSON, H. F. e GRANT, A. A. Exothermic reaction of polymethyl methacrylate. **Aust. J. Dent.**, v. 11, n. 1, p. 38 - 42, Feb., 1966.
7. AUSTIN, T. A. e BASKER, R. M. The level of residual monomer in acrylic denture base materials. **Brit. Dent J.**, v. 149, n. 1, p. 281 - 86, Nov., 1980
8. BAFILE M.; GRASER, G. N.; MYERS, L. M. e LI, E. K. H. Porosity of denture resin cured by microwave energy. **J. Prosth. Dent.**, v. 66, n. 2, p. 269 – 74, Aug., 1991.
9. BEECH, D. R. Molecular weight distribution of denture base acrylic. **J. Dent.** v. 3, n. 1, p. 19 - 24, 1975.
10. BLAGOJEVIC, V. & MURPHY, V. M. Microwave polymerization of denture base materials. A comparative study. **J. Oral Rehabil.**, v. 26, n. 10, p. 804 - 8, Oct., 1999.
11. BRAUN, K. O.; DEL BEL CURY, A. A. e CURY, J. A. Avaliação *in vitro* da efetividade de polimerização da resina acrílica dental, ativada através de energia de microondas, quando em contato com metal. **Rev. Odontol. Univ. São Paulo** , v. 12, n. 2, p. 173 – 180, Abr. / Jun., 1998.
12. CHIRTOC, M.; BICANIC, D. D.; HITGE, M. L. e KALK, W. Monitoring the polymerization process of acrylic resins. **Int. J. Prosth.** v. 8, n. 3, p. 259 – 64, May / June, 1995.
13. Compilation of ASTM Standard Definitions, 5 th ed., ASTM. Philadelphia, 1979.
14. DAVENPORT, J. C. The denture surface. **Brit. Dent J.**, v. 133, n. 1, p. 101 - 105, Aug., 1972.

15. DAVIS, H. E.; TROXELL, G. E. e HAUCK, G. F. W. **The testing of engineering materials**, 4 th ed., Mc Graw – Hill, New York, 1982.
16. DE CLERK, J. P. Microwave polymerization of acrylic resins used in dental prostheses. **J. Prosth. Dent.**, v. 57, n. 5, p. 650 – 8, May, 1987.
17. DOGAN. A.; BEK, B.; CEVIK, N. N. e USANMAZ, A. The effect of preparation conditions of acrylic denture base materials on level of residual monomer, mechanical properties and water absorption. **J. Dent.** v. 23, n. 5, p. 313 – 18, Jan - Dec., 1995.
18. FARAJ, S. A. A. e ELLIS, B. The effect of processing temperatures on the exotherm, porosity and properties of acrylic denture base. **Brit. dent. J.** v. 147, n. 8, p. 209 – 12, Oct., 1979.
19. FIRTEL, D. N. e HARMAN, L. L. Porosity in boilable acrylic resin. **J. Prosth. Dent.** v. 49, n. 1, p. 133 – 34, Jan., 1983.
20. GAY, W. D. e KING, G. E. An evaluation of the cure of acrylic resin by three methods **J. Prosth. Dent.**, v. 42, n. 4, p. 437 – 40, Oct., 1979.
21. Glossary of metallurgical terms and engineering tables. American Society for Metals, 1979.
22. GONÇALVES, A. R.; SILVA NETO, D. R. ; NEISSER, M. P. e RODE, S. M. Avaliação da dureza e resistência ao impacto da resina acrílica para esclera de prótese ocular. **P G R - Pós – Grad. Rev. Fac. Odontol. São José dos Campos**, v. 4, n. 3 p. 29 - 35, Set / Dez, 2001.
23. HAYDEN, W. J. Flexural strenght of microwave cured denture baseplate. **Gen. Dent.** Chicago, v. 34, n. 5, p. 367 – 71, Sept. / Oct., 1986.
24. HARMAN, I., M. Effects of the time and temperature on polimerization of metacrilate resin denture base. **J. Amer. Dent. Ass.**, v. 38, n. 2, p. 188 – 203, Feb., 1949.
25. HARRISON, H. e HUGGETT, R. Effect of the curing cycle on residual monomer levels of acrylic resin denture base polymers. **J. Dent.** v. 20, n. 6, p. 370 – 74, Dec., 1992.
26. HONOREZ, P.; CATALAN, A.; AGNES, U. e GRIMONSTER, J. The effect of processing cycles on some physical and chemical properties of a heat – cured acrylic resin. **J. Prosth. Dent.** v. 61, n. 4, p. 510 – 17, April 1989.
27. ILBAY, S. G.; GÜVENER, S. e ALKUMRU, H. N. Processing dentures using a microwave technique. **J. Oral Rehabil.**, v. 21, n. 1, p. 103 - 9, Jan., 1994.
28. ISO / DIS 1567 working draft 2. Dentistry – Denture base polymers. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 1997.
29. JAGGER, R. G. e HUGGETT, R. The effect of cross – linking on indentation, resistance, creep and recovery of an acrylic resin denture base material. **J. Dent.** v. 3, n. 1, p. 15 – 18, 1975.

30. JAGGER, R. G. Effect of the curing cycle on some properties of a polymethyl methacrylate denture base material. **J. Oral Rehabil.**, v. 5, n. 8, p. 151 – 57, 1978.
31. JAGGER, R. G.; OKDEH, A. Thermoforming polymethyl methacrylate. **J. Prosth. Dent.** v. 74, n. 5, p. 542 – 45, Nov., 1995.
32. JEROLIMOV, V.; BROOKS, S. C.; HUGGETT, R. e BATES, J. F. Rapid curing of acrylic denture – base materials. **Dent. Mater.** v. 5, n. 1, p. 18 - 22, Jan., 1989.
33. KALIPÇILAR, B.; KARAAGAÇLIOĞLU, L. e HASANREISOĞLU, U. Evaluation of the level of residual monomer in acrylic denture materials having different polymerization properties. **J. Oral Reab.**, v. 18, n. 5, p. 399 – 401, Sep., 1991.
34. KIMURA, H; TERAOKA, F.; SAITO, T. Applications of microwave for dental technique (Part. 1) – Dough – forming and curing of acrylic resins. **J. Osaka Univ.Dent. Sch.** v.23, p. 43 – 49, Dec., 1983.
35. KIMPARA, E., A.; MUENCH, A. Porosidade em decorrência do processamento e volume de resina acrílica. **Rev. Odontol. Univ. São Paulo**, v. 10, n. 3, p. 237 – 9, Jul. / Set., 1996.
36. LAPEDES, D. N. Dictionary of scientific and technical terms. 2 nd ed., Mc Graw – Hill, New York, 1974.
37. LEVIN, B.; SANDERS, J. L e REITZ, V. P. The use of microwave energy for processing acrylic resins. **J. Prosth. Dent.** v. 61, n. 3, p. 381 – 383, Mar., 1989.
38. Mc CABE, J. F. e BASKER, R. M. Tissue sensitivity to acrylic resin. **Brit. dent. J.** v. 140, n. 1, p. 347 – 50, May, 1976.
39. MESSERSMITH, P. B.; OBREZ, A. e LINDBERG, S. New acrylic resin composite with improved thermal diffusivity. **J. Prosth. Dent.**, v. 79, n. 3, p. 278 – 84, Mar., 1998.
40. MIETTINEN, V. M. e VALLITTU, P. K. Release of residual methyl methacrylate into water from glass fibre – poly (methyl metacrylate) composite used in dentures. **Biomaterials**, v. 18, n. 2, p. 181 – 85, Jan., 1997.
41. MING, X. C.; CHANGXI, S. e WEIZHOU, H. Rapid – processing procedure for heat polymerization of polymethyl metacrylate in a pressure cooker with automatic controls. **J. Prosth. Dent.**, v. 76, n. 4, p. 445 – 47, Out., 1996.
42. MUTLU, G.; HARRISON, A.; HUGGETT, R. A history of denture base materials. **Dental Materials Science**, QDT Yearbook, p. 145 - 51, 1989.
43. NEISSER, M. P.e OLIVIERI, K. A. N. Avaliação da resistência ao impacto e dureza de resinas acrílicas termicamente ativadas para base de próteses totais. **Pós – Grad. Rev. Fac. Odontol. São José dos Campos**, v. 4, n. 2 p. 35 - 42, Maio / Agosto, 2001.
44. NISHI, M. Studies on curing of denture base resins with microwave irradiation: with particular reference to heat – curing resins. **J. Osaka Univ.Dent. Sch.**, Osaka, v. 2, p. 23 - 40, Fev., 1968.

45. NOWLIN, T. P.; TAUBERT, T. e BOESEL, B. J. Tensile strength and porosity in two new microwave process acrylics. **J. Dent. Res.** v. 70, n. 1, p. 476, (abstract 1680), April, 1991.
46. PAES – JUNIOR, T. A.; MARCHINI, L. e KIMPARGA, E. Estudo In vitro da porosidade da resina acrílica ativada termicamente através de ciclo longo e por energia de microondas. **Pós – Grad. Rev. Fac. Odontol. São José dos Campos**, v. 2, n. 2, Jun / Dez., 1999.
47. PHILLIPS, R. W. **Skinner materiais dentários**, 9. ed. Rio de Janeiro: Guanabara – Koogan 1993.
48. PEYTON, F. A. e ARBOR, A. Packing and processing denture base resins. **J. Amer. Dent. Ass.**, v. 40, n. 5, p. 520 – 8, May., 1950.
49. REITZ, V. P.; SANDERS, J. L. e LEVIN, B. The curing of denture acrylic resins by microwave energy. Physical properties. **Quintessence Int.**, Berlin, v. 16, n. 8, p. 547 – 51, Aug. 1985.
50. RODRIGUES – GARCIA, R. C. e DEL BEL CURY, A. A. reembasamento de bases de prótese: Métodos convencional e por microondas. **Rev. Odontol. Univ. São Paulo**, v. 10, n. 4, p. 295 – 302, Outubro / Dezembro, 1996.
51. SADAMORI S.; SHIGETO, N.; HAMADA, T. e OKUDA, K. A method of determining residual monomer in acrylic resin using methyl ethyl ketone. **Aust. J. Dent.**, v. 35, n. 6, p. 509 - 13, Jan. / Dez., 1990.
52. SADAMORI, S.; KOTAMI, H. e HAMADA, T. The usage period of dentures and their residual monomer contents. **J. Prosth. Dent.**, v. 68, n. 2, p. 374 – 76, Aug., 1994.
53. SADAMORI, S.; GANEFYANTI, T.; HAMADA T. e ARIMA, T. Influence of thickness and location on the residual monomer content of denture base cured by three processing methods. **J. Prosth. Dent.**, v. 72, n. 1, p. 19 – 22, Jul., 1994.
54. SANDERS, J. L.; LEVIN, B.; REITZ, P. V. Porosity in denture acrylic resins cured by microwave energy. **Quintessence Int.**, v. 18, n. 7, p. 453 – 6, July, 1987.
55. SHIM, J. S. e WATTS, D. C. Residual monomer concentrations in denture – base acrylic resin after an additional, soft – liner, heat – cure cycle. **Dent. Mater**, Washington, v. 15, n. 4, p. 296 - 300, July, 1999.
56. SHLOSBERG, S. R.; GOODACRE, C. J.; MUNOZ, C. A.; MOORE, B. K. e SCHNELL, R. J. Microwave energy polymerization of poly (methyl methacrylate) denture base resin. **Int. J. Prosth.** v. 2, n. 5, p. 453 – 58, Sep. / Oct., 1989.
57. SKINNER, E. W. e PHILLIPS, R. W. **A ciência dos materiais odontológicos**. 2 ed. São Paulo, Ateneu, 811 p., 1962.
58. SMITH, D. C. e BAINS, M. E. D. The detection and the estimation of residual monomer in polymethyl methacrylate. **J. Dent. Res.** v. 35, n. 1, p. 16 – 24, Feb., 1956.

59. SMITH, D. C. The acrylic denture base residual monomer. **J. Amer. Dent. Ass.** v. 105, n. 5, p. 86 – 91, Aug., 1958.
60. SMITH, L. T.; POWERS, J. M. e LADD, D. Mechanical properties of denture resins polymerizes by visible light, heat e microwave energy. **Int. J. Prosth.** v. 5, n. 4, p. 315 – 320, 1992.
61. TAKAMATA, T.; SETCOS, J. C. Resin denture bases: review of accuracy and methods of polymerization. **Int. J. Prosth.** v. 2, n. 6, p. 555 – 62, Nov. / Dec., 1992.
62. TANJI, M.; DOMITTI, S. S. et al. Resistência ao impacto e dureza de superfície em função de diferentes tipos de resina acrílica. **Salusvita**, Bauru, v. 19, n. 2, p. 139 – 47, 2000.
63. TRUONG, V. T. e THOMASZ, F. G. V. Comparison of denture acrylic resins cured by boiling water microwave energy. **Aust. dent. J.**, v. 33, n. 3, p. 201 – 4, 1988.
64. TUCKFIELD W. J., WORNER H. K. e GUERIN, B. D. Acrylic resins in dentistry. **Aust. J. Dent.**, n. 47, p. 119 - 121, 1943.
65. TWEEDDALE, J. G. **Mechanical properties of metals**. American Elsevier, New York, 1964.
66. UNDURWADE, J. H. e SIDHAYE, A. B. Curing acrylic resin in a domestic pressure cooker: a study of residual monomer content. **Quintessence Int.**, v. 20, n. 2, p. 123 – 29, Feb., 1989.
67. VALITTU P. K. Peak temperatures of some prosthetic acrylates on polymerization. **J. Oral Reab.**, v. 23, n. 11, p. 776 – 8, Nov., 1996.
68. VALLITTU P. K.; RUYTER, I. E. e BUYKUILMAZ, S. Effect of polymerization temperature and time on the residual monomer content of denture base polymers. **Eur. J. Sci.**, v. 106, n. 1, p. 588 – 93, Feb., 1998.
69. VIEIRA, D. F. **Bases para a aplicação racional dos materiais odontológicos**. 1ª Ed. São Paulo, Editora da Universidade de São Paulo, 1964.
70. VIEIRA, D. F. **Propriedades dos materiais odontológicos**. 1ª Ed. São Paulo, Editora da Universidade de São Paulo, 1965.
71. YUNUS, N.; HARRISON, A.; HUGGET, R. Effect of microwave irradiation on the flexural strength and residual monomer levels of an acrylic resin repair material. **J. Oral Rehab.**, v. 21, n. 6, p. 641 – 48, Nov. 1994.

Anexos.

1 – O monitoramento termodinâmico.

O monitoramento da temperatura em função do tempo das termopolimerizações TWG e MW utilizou tecnologia atual, porém o método e sua execução foram baseados em ensaios termodinâmicos descritos na literatura. Os ensaios realizados por Harman²⁴ (1949), monitoraram o tempo e a temperatura da resina acrílica durante sua termopolimerização, através de termopares de ferro – constantan, associados a um potenciômetro portátil da Leeds and Northup. Smith⁵⁹ em 1958, utilizaram termopares de cobre – constantan, localizados na superfície e no centro do espécime de resina acrílica, onde registraram a variação de temperatura durante a termopolimerização. Em 1966, Atkinson & Grant⁶ utilizaram 3 termopares instalados na região central, intermediária e periférica dos corpos - de - prova, onde registraram as variações de temperatura durante a termopolimerização da resina acrílica cujo objetivo foi avaliar o sentido da reação de polimerização. Quando a termopolimerização com menor taxa de aquecimento, os termopares registraram as maiores temperaturas no centro do espécime, seguido pela região intermediária e periférica. A termopolimerização com maior taxa de aquecimento, foi registrado maior temperatura na periferia, seguida pela região intermediária e central. Os autores citados concluíram que a resina acrílica quando termopolimerizada a uma baixa taxa de aquecimento a reação de polimerização exotérmica ocorreu primeiramente na área central do material e o calor foi dissipado através das regiões intermediárias e periféricas, não ocorrendo porosidade. No entanto quando a taxa de aquecimento foi alta, a reação exotérmica iniciou na área periférica do material e o calor gerado posteriormente nas regiões intermediárias e centrais não foi dissipado, ocorrendo uma grande elevação na temperatura, volatilizando o monômero que gerou as porosidades. Em 1979, Faraj & Ellis¹⁸ monitoraram as temperaturas máximas alcançadas durante a termopolimerização das resinas acrílicas, realizado com o auxílio de três termopares conectados a um milivoltímetro digital.

A temperatura foi obtida fazendo a conversão dos valores da voltagem (milivolts) oriunda dos termopares e aferida no milivoltímetro, por meio de equação matemática obtida por calibração. Os termopares foram instalados a 1,3 mm e 22,2 mm da superfície da resina acrílica, como mostra a figura 54.

Em 1983, Kimura et al.³⁴ e De Clerk¹⁶ em 1987 analisaram comportamento térmico das resinas acrílicas termopolimerizadas através da água aquecida e energia de microondas, através de termopares conectados ao microprocessador, de acordo com a figura 55.

Em 1988, Al Doori et al.¹ estudaram o monitoramento da termopolimerização em água aquecida e energia de microondas, através da instalação de termopares de Ni / Cr, no interior da resina acrílica. Em 1989, Honorez et al.²⁶ monitoraram o tempo e a temperatura da termopolimerização da resina acrílica através de sensores do tipo diodo (Nº 1N 4148), conectados a um banco de ensaio termodinâmico e representados nas figuras 56:

Em 1995, Chirtoc et al.¹² monitoraram a variação de temperatura durante a termopolimerização das resinas acrílicas. O monitoramento foi executado por um calorímetro composto por 2 diodos de silício modelo 1N4148 – Philips (figura 57). A variação de temperatura (ΔT) foi inversamente proporcional ao tempo de duração do pico de temperatura (FWHM), onde quanto maior o ΔT , menor o tempo de duração do pico de temperatura (ΔT_{Max}), demonstrado através da figura 58.

Em 1996, Vallittu⁶⁷ monitorou a temperatura das resinas acrílicas auto e termopolimerizáveis, através de termopares de ferro – constantan conectados a um termômetro digital. As taxas de aquisição utilizadas foram de 1 ponto a cada 30 segundos e 1 ponto a cada 120 segundos, durante a autopolimerização e termopolimerização respectivamente. A variação de temperatura (ΔT) foi determinada subtraindo a temperatura de polimerização (T_p) da temperatura máxima (T_m), através da seguinte fórmula: $\Delta T = T_m - T_p$. As maiores variações de temperatura foram registradas nos corpos - de - prova com maior volume de resina acrílica. A representação esquemática do monitoramento das termopolimerizações TWG e MW estão representadas pelas figuras 59 e 60, respectivamente:

2 – A calibração dos termopares.

A calibração do ensaio termodinâmico foi executada de acordo com Faraj & Ellis¹⁸ em 1979. Os três termopares foram inseridos em uma cuba d' água de calibração, com aquecimento elétrico (Strüers). O aquecimento da água, no interior da cuba de calibração, foi controlado através de dois termômetros calibrados (Hg). Os termopares foram submetidos a temperaturas de 27, 50, 69.8 e 87°C. Para cada valor conhecido de temperatura, o banco de ensaio termodinâmico adquiriu, transmitiu e registrou a tensão elétrica oriunda dos três termopares, cada qual conectado a um canal de aquisição. Os dados temperatura / tensão elétrica foram processados pelo Lab View 5.0.1, armazenados em arquivos do tipo Word Pad (Microsoft), compilados em planilhas e gráficos, através do programa Excel (Microsoft), segundo o gráfico 76. A calibração estabeleceu um parâmetro matemático de conversão dos valores de tensão elétrica (termopares) em valores de temperatura, através de uma equação de reta do primeiro grau, que o programa Lab View 5.0.1 utilizou para converter os dados de tensão elétrica, expressa em milivolts (mv) em valores de temperatura (° C). O gráfico da temperatura / tensão elétrica, expresso em ° C / milivolts, forneceu uma equação de reta do 1º grau: **Tensão elétrica (ddp) = 4,0244 x Temperatura + 1044,3**

3 – A calibração do ensaio de espectrofotometria U.V.

Os ensaios de calibração foram descritos por Austin & Basker⁷, em 1980, Undurwade & Sidhaye⁶⁶ em 1989 e Shim & Watts⁵⁵ em 1999. Os autores citados quantificaram o monômero residual através dos exames de cromatografia a gás, espectroscopia de absorção infravermelho e cromatografia líquida com radiação ultravioleta com 205 nm de comprimento de onda. No presente estudo foi utilizado o exame de espectrofotometria com radiação ultra – violeta de 220 nm, sendo aferido a absorbância das soluções contendo o monômero residual dos espécimes para determinar a quantidade do monômero residual. Apesar dos exames distintos, os ensaios de calibração são aplicáveis a todos e são imprescindíveis, à medida que as quantidades a serem detectadas são frações muito pequenas, além disso, o ensaio de calibração fornece um parâmetro matemático que elimina qualquer possibilidade de erro durante a execução do método, obtenção e compilação dos resultados. Austin & Basker⁷ em 1980 e Shim & Watts⁵⁵ em 1999, examinaram a quantidade de monômero residual, através da cromatografia a gás e líquida de soluções padronizadas, obtendo os gráficos de calibração 77 e 78, com respectivas equações lineares:

A calibração da espectrofotometria no presente estudo foi executada de acordo com Austin & Basker⁷ em 1980 e Shim & Watts⁵⁵ em 1999. Foram elaboradas de 20 soluções aquosas de metacrilato de metila para calibração, divididas em 10 soluções aquosas do líquido monomérico da resina acrílica Clássico[®] e outras 10 soluções aquosas do líquido monomérico da resina acrílica Onda Cryl[®]. As massas dos monômeros das duas resinas acrílicas foram pré – determinadas, contendo 50, 30, 25, 20, 12.5, 10, 7.5, 5.0, 2.5 e 1.0 mg, aferidas em uma balança digital da marca AND, modelo GR - 202 (precisão de 0,0000g). Em seguida as massas pré - determinadas foram diluídas em 1.0 ml de água deionizada, em tubos de ensaio. As concentrações iniciais das 20 soluções de calibração foram de 50, 30, 25, 20, 12.5, 10.0, 7.5, 5.0, 2.5 e 1.0 mg / ml. Então cada solução de calibração foi diluída 1000 vezes para que a concentração de monômero em solução aquosa entrasse na faixa de leitura do espectrofotômetro. Após a diluição, as concentrações finais das soluções foram de 50, 30, 25, 20, 12.5, 10, 7.5, 5.0, 2.5 e 1.0 µg por ml de solução. As 10 soluções de calibração do monômero da resina acrílica Clássico[®] e outras 10 soluções de calibração do monômero da resina acrílica Onda Cryl[®] foram colocadas em um recipiente de quartzo, através de pipetas automáticas e examinadas pelo espectrofotômetro. A cada leitura foi descartada a ponta da pipeta e o recipiente de quartzo foi lavado com água deionizada e seco com papel absorvente, para evitar contaminação entre as soluções. A espectrofotometria (U V – 220 nm) determinou o

grau de absorvância (A) de cada uma das 20 soluções de calibração, através de valores numéricos registrados na tela de cristal líquido do espectrofotômetro. Os valores de absorvância de cada solução de calibração e as respectivas massas pré – determinadas de monômero foram compilados em planilhas e gráficos do programa Excel (Microsoft - Office), segundo os gráficos 79 e 80. Os gráficos de distribuição, relacionando absorvância e massa de monômero, forneceram retas de tendência e as respectivas equações de reta. Os valores numéricos da absorvância das 20 soluções de calibração apresentaram – se muito próximos, gerando equações de reta idênticas, estabelecendo um único parâmetro matemático para dosar a quantidade de monômero em solução das resinas acrílicas Clássico® e Onda Ceryl®, expressa pela equação do primeiro grau:

$$A = 0,0437 \cdot M + 0,0279$$

Onde: eixo cartesiano y = A (absorvância);

eixo cartesiano x = M (massa de monômero em solução aquosa).

Os gráficos de distribuição, relacionando absorvância e massa de monômero, das resinas acrílicas Clássico® e Onda Cryl®, apresentaram – se muito próximos, fornecendo equações de reta idênticas, estabelecendo um único parâmetro matemático para dosar a quantidade de monômero em solução:

Os valores numéricos referentes ao ensaio de calibração e da quantificação do monômero residual estão dispostos na tabela 22 e 23:

Tabela 22 – Dados da execução da calibração da espectrofotometria.

Tabela 22 – Dados da construção da curva de calibração da espectrofotometria.							
Resina acrílica Clássico							
massa inicial de monômero (mg)	volume inicial (ml)	concentração inicial mg/ml	diluição (ml)	concentração final (microgramas/ml)	massa final (microgramas)	Absorbância U V	Equação de Calibração
1	1	1	1000	1	1	0,079	A = 0,0437.M + 0,0279
2,5	1	2,5	1000	2,5	2,5	0,115	
5	1	5	1000	5	5	0,227	
7,5	1	7,5	1000	7,5	7,5	0,338	
10	1	10	1000	10	10	0,494	
15	1	15	1000	15	15	0,735	
20	1	20	1000	20	20	0,985	
25	1	25	1000	25	25	1,089	
30	1	30	1000	30	30	1,215	
50	1	50	1000	50	50	2,252	
Resina acrílica Onda Cryl							
massa inicial de monômero (mg)	volume inicial (ml)	concentração inicial mg/ml	diluição (ml)	concentração final (microgramas/ml)	massa final (microgramas)	Absorbância U V	Equação de Calibração
1	1	1	1000	1	1	0,079	A = 0,0437.M + 0,0279
2,5	1	2,5	1000	2,5	2,5	0,119	
5	1	5	1000	5	5	0,229	
7,5	1	7,5	1000	7,5	7,5	0,348	
10	1	10	1000	10	10	0,504	
15	1	15	1000	15	15	0,735	
20	1	20	1000	20	20	0,995	
25	1	25	1000	25	25	1,189	
30	1	30	1000	30	30	1,225	
50	1	50	1000	50	50	2,262	

Tabela 23 – Dados da execução da espectrofotometria.

Espécimes da resina Clássico	massa extraída do polímero (mg)	diluição em água (ml)	concentração (mg/ml)	Absorbância U V	Equação de Calibração	massa de monômero residual ($\mu\text{g} / \text{ml}$)
1	1000	10	100	0,583	$A = 0,0437.m + 0,0279$	12,702
2	1000	10	100	0,617		13,481
3	1000	10	100	0,852		18,858
4	1000	10	100	0,371		7,851
5	1000	10	100	0,824		18,217
6	1000	10	100	0,608		13,274
7	1000	10	100	0,505		10,917
8	1000	10	100	0,531		11,489
9	1000	10	100	0,559		12,153
10	1000	10	100	0,641		14,006
11	1000	10	100	0,651		14,235
Espécimes da resina Onda Cryl	massa extraída do polímero (mg)	diluição em água (ml)	concentração (mg/ml)	Absorbância U V	Equação de Calibração	massa de monômero residual
1	1000	10	100	1,792	$A = 0,0437.m + 0,0279$	40,368
2	1000	10	100	2,371		53,617
3	1000	10	100	0,707		15,541
4	1000	10	100	2,845		64,464
5	1000	10	100	0,965		21,443
6	1000	10	100	2,361		53,366
7	1000	10	100	2,619		59,292
8	1000	10	100	1,819		40,986
9	1000	10	100	0,841		18,583
10	1000	10	100	1,865		42,038
11	1000	10	100	1,892		42,656

4 – A estatística.

Foram aplicados os testes estatísticos “t” de Student e Mann – Whitney sobre os resultados dos ensaios. Os resultados foram apresentados ao tratamento estatístico segundo a tabela 24:

Tabela 24 – Modo de apresentação dos resultados aos testes estatísticos.							
CP	MATERIAL	MÉTODO	TEMPO	TEMPMAX	POROS	DUREZA	MONRES
1	A	A	180	99	0	14,1	12,7
2	A	A	180	99,5	0	12,7	13,5
3	A	A	180	99	0	10,6	18,9
4	A	A	180	99,8	0	12,1	7,8
5	A	A	180	99,5	0,5	9,7	18,2
6	A	A	180	101,2	0	9,8	13,3
7	A	A	180	98,6	0,5	11,1	10,9
8	A	A	180	101,2	0	11,2	14,7
9	A	A	180	98	0	10,9	12,1
10	A	A	180	99	0	9,8	15,9
11	A	A	180	101,2	0,2	9,5	14,2
12	B	B	10	155	2	13,9	40,4
13	B	B	10	155	1,5	10,1	53,6
14	B	B	10	155	3	10,1	35,5
15	B	B	10	155	3	9,8	64,4
16	B	B	10	155	4	10,3	31,2
17	B	B	10	155	3	11,6	53,4
18	B	B	10	155	3,3	9,5	59,3
19	B	B	10	155	2	11,2	40,9
20	B	B	10	155	4	9,7	38,6
21	B	B	10	155	2,5	9,6	42,1
22	B	B	10	155	3	10,7	42,6

Abstract.

Analysis of the thermodynamic, physical and chemistry behavior of two acrylic resins thermal polymerized by water bath and microwave.

Acrylic resins of the methyl methacrylate present unsuitable thermodynamic behavior during thermal polymerization mainly if the temperature exceed boiling point (100.8°C), what brings about an increase to the degree of porosity. The thermodynamic study was carried out with acrylic resins Clássico[®] and Onda Cryl[®], thermal polymerized by water bath (3 hours, Tuckfield, Worner and Guerin in 1943) and by microwave (520 W – 10 minutes, Nishi in 1968). The temperature of the thermal polymerization was recorded by thermocouples (copper / constantan) and monitored by electric - electronically equipment and computers. The 2.0 mm spherical thermocouples were placed into acrylic resin and gypsum investment and the thermal polymerization was monitored. Twenty-two specimens (65 / 49 / 5 mm) were obtained after finishing and polishing and the degree of porosity was analyzed stabilizing temperature parameters in thermal polymerizations. Was analysis to hardness Knoop, by hardness machine Testor (Otto Wolpert – Werke) and residual monomer was analysis in the spectrophotometer U.V. (Ultrospect 2000 U.V. Pharmacia – Biotech). Statistical analysis was performed using Mann - Whitney and “t” Student tests. Significant difference was observed in the degree of porosity. residual monomer and maximum temperature between thermal microwave polymerization and polymerization by water bath. The microwave thermal polymerized acrylic resin quickly heated to 155°C and showed high incidence of porosity, whereas in thermal polymerization by water bath the maximum temperature reached 101.2°C and specimens were porosity free. According to the power and time used in the present study, the thermal polymerization by microwave irradiation showed unsuitable thermodynamic behavior, characterized by high incidence of porosity, least hardness and greater amount residual monomer.