

## Caracterização química e resistência à flexão de uma resina acrílica após a incorporação de um polímero com atividade antimicrobiana

Larissa Santana RODRIGUEZ<sup>a</sup>, André Gustavo PALEARI<sup>a</sup>, Norberto Martins de OLIVEIRA JÚNIOR<sup>b</sup>, Juliê MARRA<sup>c</sup>, Ana Carolina PERO<sup>d</sup>, Marco Antonio COMPAGNONI<sup>e</sup>

<sup>a</sup>Doutorando em Reabilitação Oral, Departamento de Materiais Odontológicos e Prótese, Faculdade de Odontologia, UNESP – Univ Estadual Paulista, 14801-903 Araraquara - SP, Brasil

<sup>b</sup>Graduando da Faculdade de Odontologia, UNESP – Univ Estadual Paulista, 14801-903 Araraquara - SP, Brasil

<sup>c</sup>Doutor em Reabilitação Oral, Departamento de Materiais Odontológicos e Prótese, Faculdade de Odontologia, UNESP – Univ Estadual Paulista, 14801-903 Araraquara - SP, Brasil

<sup>d</sup>Professor Assistente Doutor, Departamento de Materiais Odontológicos e Prótese, Faculdade de Odontologia, UNESP – Univ Estadual Paulista, 14801-903 Araraquara - SP, Brasil

<sup>e</sup>Professor Titular, Departamento de Materiais Odontológicos e Prótese, Faculdade de Odontologia, UNESP – Univ Estadual Paulista, 14801-903 Araraquara - SP, Brasil

Rodriguez LS, Paleari AG, Oliveira Júnior NM, Marra J, Pero AC, Compagnoni MA. Chemical characterization and flexural strength of an acrylic resin after the incorporation of a polymer with antimicrobial activity. Rev Odontol UNESP. 2011; 40(5): 228-235.

### Resumo

**Introdução:** Resinas acrílicas com atividade antimicrobiana poderiam oferecer aos pacientes usuários de próteses parciais e totais melhorias na sua saúde oral por meio de um melhor controle de biofilme. **Objetivo:** O objetivo deste estudo foi caracterizar quimicamente uma resina acrílica para base protética (Onda-Cryl), à qual foi incorporado o polímero antimicrobiano 2-tert-butilaminoetil (PTBAEMA), além de avaliar a resistência à flexão dessa resina. **Material e método:** Foram confeccionados espécimes de formato retangular a partir da resina acrílica contendo diferentes concentrações de PTBAEMA (0,5 e 10%). A superfície dos espécimes foi avaliada por meio de ESCA para detectar a presença de grupos amina, representada por índices de nitrogênio. As análises de FTIR e DSC foram utilizadas para avaliar o processo de polimerização e a influência da incorporação de PTBAEMA na Tg da resina, respectivamente. A resistência à flexão dos espécimes foi avaliada e os resultados foram analisados por meio de análise de variância a um fator (ANOVA), seguida pelo teste HSD de Tukey ( $\alpha = 0,05$ ). **Resultado:** Foram observados diferentes índices de nitrogênio para os grupos 0, 5 e 10% (0, 0,85 e 5,82%, respectivamente); houve copolimerização entre a resina e o PTBAEMA, e redução da Tg após incorporação. Foram encontradas diferenças significantes para a resistência à flexão ( $p < 0,05$ ) cujos resultados foram  $94,7 \pm 9,4^A$ ,  $21,8 \pm 3,4^B$ ,  $13,0 \pm 1,5^C$  MPa para os grupos 0,5 e 10%, respectivamente. **Conclusão:** A incorporação de PTBAEMA resultou em copolimerização, presença de grupos amina na superfície dos espécimes e diminuição da Tg e da resistência à flexão.

**Palavras-chave:** Prótese total; resinas acrílicas; agentes antimicrobianos.

### Abstract

**Introduction:** Acrylic resins with antimicrobial activity could offer patients complete denture and partial wearers' improvement in their oral health by means of a better control of biofilm formation. **Objective:** The objective of this study was chemically characterize a denture base acrylic resin (Onda-Cryl) that was incorporated the antimicrobial polymer 2-tert-butylaminoethyl (PTBAEMA) and to evaluate the flexural strength of this resin. **Material and method:** Rectangular specimens were from a denture base acrylic resin with different concentrations of PTBAEMA (0,5 and 10%). Specimens' surfaces were assessed by ESCA to detect the presence of amine groups, represented by nitrogen ratios. Analysis of FTIR and DSC were used to evaluate the polymerization process and the influence of the incorporation of PTBAEMA in Tg of the resin, respectively. Flexural strength was evaluated and the results were analyzed by ANOVA/Tukey HSD test ( $\alpha = 0.05$ ). **Result:** Different nitrogen ratios were observed for groups 0, 5 and 10% (0, 0.85 and 5.82% respectively), there was copolymerization between the resin and PTBAEMA,

and reduction of Tg after incorporation of PTBAEMA. Significant differences were found for flexural strength ( $p < 0.05$ ), the mean values were  $94.7 \pm 9.4^A$ ,  $21.8 \pm 3.4^B$ ,  $13.0 \pm 1.5^C$  MPa for groups 0,5 and 10%, respectively.

**Conclusion:** The incorporation of PTBAEMA resulted in copolymerization, presence of amine groups on specimens' surfaces, and in decrease of Tg and flexural strength.

**Keywords:** Denture; acrylic resins; antimicrobial agents.

## INTRODUÇÃO

Na Odontologia, é grande o número de pacientes que fazem uso de próteses removíveis parciais ou totais. Essas próteses, em função do material utilizado para a confecção de suas bases, são consideradas um ambiente propício para proliferação e sobrevivência de microrganismos orais, e para formação de biofilme, uma vez que sua energia de superfície facilita a aderência microbiana em suas rugosidades e/ou irregularidades<sup>1-4</sup>, possibilitando a colonização de microrganismos que podem induzir, entre outras, uma resposta inflamatória da mucosa oral denominada estomatite protética<sup>5-9</sup>.

Com o intuito de se obterem resinas acrílicas com propriedades antimicrobianas, são encontradas na literatura diversas tentativas de se incorporarem agentes antifúngicos, como a nistatina<sup>10-12</sup> e o miconazol<sup>1</sup> ou antissépticos, como o triclosan<sup>5</sup>, às resinas acrílicas para base protética ou a materiais reembasadores; todavia, esses agentes antifúngicos e antissépticos perdem seu efeito com o passar do tempo<sup>5,13-14</sup>. Agentes antimicrobianos, como a clorexidina, as partículas de prata e zinco<sup>3,13,15</sup> e o dióxido de titânio<sup>2</sup>, também têm sido incorporados às resinas acrílicas, mas são liberados com o passar do tempo, além de prejudicarem as propriedades mecânicas da resina acrílica em determinadas concentrações<sup>2-3,13-14</sup>.

Segundo Imazato et al.<sup>16</sup>, a liberação desses agentes antimicrobianos pode exercer efeitos tóxicos, induzir a formação de microrganismos resistentes, perder a efetividade e deteriorar as propriedades mecânicas do material ao qual foram incorporados. Uma maneira eficaz de se obterem materiais que não percam a atividade antimicrobiana com o passar do tempo seria incorporar agentes antimicrobianos que permanecessem unidos quimicamente à matriz da resina após a polimerização<sup>16</sup>. Substâncias policatiônicas têm sido muito utilizadas atualmente no tratamento de água, no processamento de comida e em dispositivos médicos, entre outros<sup>17-20</sup>, uma vez que não induzem a resistência microbiana e apresentam baixa toxicidade<sup>18,19</sup>. Essas substâncias atuam na desorganização da membrana celular seguida de morte do microrganismo<sup>19</sup>.

O polímero 2-tert-butilaminoetil (PTBAEMA) é uma substância policatiônica e sua incorporação a uma resina acrílica para base protética seria uma alternativa plausível no intuito de se reduzir ou eliminar a colonização dessa superfície por microrganismos patogênicos. Segundo Lenoir et al.<sup>18</sup>, essa atividade resulta da presença de grupos amina (C-N) que permanecem ligados na cadeia principal do polímero. Dessa maneira, o simples contato do microrganismo com a superfície polimérica que contém os grupos amina é suficiente para promover o efeito biocida<sup>19</sup> e poderia indicar uma possível atividade antimicrobiana prolongada da base protética.

Ao mesmo tempo em que se deseja obter uma base protética de resina acrílica com efeito antimicrobiano, surge a necessidade de investigar qual o efeito da incorporação do PTBAEMA sobre as propriedades da resina. A obtenção de bases de próteses de resina acrílica com ação antimicrobiana, preservando suas propriedades físicas e mecânicas, poderia contribuir para a solução de diversos problemas relacionados à colonização microbiana em próteses totais ou parciais removíveis, e para a melhoria da qualidade de vida de seus usuários.

Diante de tais considerações, o objetivo deste estudo foi investigar uma possível união química entre o PTBAEMA e a matriz polimérica de uma resina acrílica para base protética polimerizada por energia de micro-ondas (Onda-Cryl), bem como verificar os efeitos causados pela incorporação do PTBAEMA sobre a temperatura de transição vítrea (Tg) e a resistência à flexão desta resina. A hipótese nula deste estudo é de que a incorporação do PTBAEMA à resina acrílica não interfere nas propriedades avaliadas.

## MATERIAL E MÉTODO

Fizeram parte deste estudo três grupos de espécimes de resina acrílica, constituídos por um grupo controle e dois grupos experimentais. O grupo controle (0%) foi composto por espécimes de resina acrílica Onda-Cryl (Artigos Odontológicos Clássico Ltda, São Paulo-SP, Brasil), e os grupos experimentais por espécimes nos quais o PTBAEMA foi adicionado ao pó da resina acrílica sob diferentes concentrações (5 e 10%), de acordo com a Tabela 1. O PTBAEMA foi obtido de acordo com uma rota química descrita por Sosna et al.<sup>21</sup>

### 1. Obtenção dos Espécimes para Análise em FTIR, XPS-ESCA e DSC

Em uma mufla plástica (BMF 2, Artigos Odontológicos Clássico Ltda, São Paulo-SP, Brasil), contendo gesso pedra tipo III (Herodent, Vigodent S.A. Ind. Com., Rio de Janeiro-RJ, Brasil) proporcionado e espatulado mecanicamente respeitando-se as devidas proporções água/pó (30 mL.100 g<sup>-1</sup>), adaptou-se uma lâmina de vidro (Knittel Glaser, Geschliffen Mattrand,

**Tabela 1.** Descrição da incorporação de PTBAEMA à resina acrílica Onda-Cryl

| Grupo    | Pó (g) | Líqu. (mL) | PTBAEMA (g) | Total pó + PTBAEMA (g) |
|----------|--------|------------|-------------|------------------------|
| Controle | 14     | 7          | 0           | 14                     |
| 5%       | 14     | 7,3        | 0,7         | 14,7                   |
| 10%      | 14     | 7,7        | 1,4         | 15,4                   |

Alemanha), com dimensões de 25 × 75 mm sobre o mesmo. Após a presa do gesso, este foi isolado com vaselina sólida e uma nova lâmina de vidro foi adaptada sobre a primeira. Novamente, gesso pedra tipo III foi proporcionado e espatulado mecanicamente, de modo que toda a contramufla fosse preenchida.

Após a presa do gesso de inclusão, a mufla foi aberta para que se realizasse o isolamento do gesso com isolante para resinas acrílicas Cel-Lac (Dentsply Ind. Com., Rio de Janeiro - RJ, Brasil). A proporção e a manipulação pó/líquido da resina acrílica foram realizadas de acordo com as recomendações do fabricante (14 g pó/7 mL líquido), sendo que o polímero da resina acrílica foi pesado em uma balança de precisão eletrônica e o líquido foi mensurado com o auxílio de uma pipeta. O PTBAEMA foi adicionado inicialmente ao pó da resina acrílica sob diferentes concentrações (0,5 e 10%), conforme indicado na Tabela 1, realizando-se uma homogeneização entre estes antes que o líquido fosse acrescentado. Ao atingir a fase plástica, a massa de resina acrílica foi adaptada sobre a lâmina de vidro e, em seguida, a mufla foi fechada e levada a uma prensa hidráulica<sup>22</sup> (Delta, Vipi-Delta Máquinas Especiais, Pirassununga-SP, Brasil). A prensagem da resina acrílica foi realizada aplicando-se cargas graduais de 0,5, 0,8 e 1,0 tonelada-força (tnf). Nessa última carga, a mufla foi mantida sob a prensa por cerca de 30 minutos<sup>22</sup> e fechada com auxílio de parafusos próprios.

Posteriormente, a mufla foi levada para polimerização dos espécimes em forno de micro-ondas da marca Continental, modelo AW-30 (Continental, modelo AW-30, Continental Eletrodomésticos, Hortolândia-SP, Brasil), no ciclo estabelecido pelo fabricante (3 minutos a 320W + 4 minutos a 0W + 3 minutos a 720W) da resina acrílica Onda-Cryl. Após a polimerização, a mufla foi resfriada sobre bancada por 24 horas<sup>22</sup> e, então, os espécimes foram desincluídos. Os excessos das bordas dos espécimes foram retirados utilizando-se fresa Maxi-cut (Maxi-Cut, Le Fils D' Auguste Maillefer SA, Ballaigues, Suíça) e micromotor.

## 2. Espalhamento Superficial de Elétrons com Análise Química (XPS-ESCA)

Os espécimes foram submetidos ao espalhamento superficial de elétrons com análise química, cujo objetivo foi avaliar a composição química de suas camadas superficiais (três primeiras monocamadas), avaliando-se a presença de possíveis grupos químicos C-N presentes na superfície dos corpos de prova. Dado que são esses grupos que conferem a característica antimicrobiana ao PTBAEMA<sup>18</sup>, sua presença na superfície dos corpos de prova seria um resultado positivo, no sentido de garantir a possível atividade antimicrobiana do sistema resina acrílica Onda-Cryl/PTBAEMA. Este experimento foi realizado com auxílio da técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio X (XPS), empregando-se o espectromicroscópio de superfícies Kratos XSAM HS (Kratos, Manchester, Reino Unido).

## 3. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espécimes foram submetidos à análise em Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), pela

qual foi avaliada a interação química entre a resina acrílica para base protética e o PTBAEMA. O objetivo foi realizar um controle do processo de polimerização da resina acrílica na presença do PTBAEMA nas diferentes concentrações (0,5 e 10%), evidenciando se ocorreu uma reação de copolimerização. A ocorrência desse tipo de reação garantiria a estabilidade (fixação química) do composto na matriz da resina acrílica<sup>6</sup>.

Essas análises foram realizadas com auxílio de um equipamento Nexus 6700 (Nicolet, Thermo Electron Corporation, Charis Technologies, Vinhedo-SP, Brasil), na região de comprimento de onda entre 400 e 3500 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, após 64 varreduras, pelo método de transmitância. Os espécimes foram transformados em pó e macerados com brometo de potássio (KBr) na proporção de 2 mg de amostra para 100 mg de KBr durante 20 minutos, para que houvesse igualdade no tamanho das partículas desses materiais e uma adequada mistura entre estes. Após a maceração, procedeu-se à prensagem da mistura KBr + amostra para confecção de pequenos discos, que foram submetidos à leitura pelo equipamento Nexus 6700.

## 4. Análise Térmica via Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Os espécimes foram submetidos à análise térmica via calorimetria diferencial de varredura, cujo objetivo foi avaliar a influência da incorporação do PTBAEMA na temperatura de transição vítrea da resina acrílica. Essas análises permitiram, de forma qualitativa, confirmar se o efeito da adição tem natureza puramente de mistura ou se há, de fato, uma copolimerização. Para a realização dessas análises, foi utilizado um equipamento DuPont DSC 20120TA (TA Instruments, EUA), cujo processo consistiu de uma varredura térmica à velocidade de aquecimento controlada em 10 °C/min, em atmosfera de nitrogênio e com aquecimento programado para o intervalo de 25 a 140 °C.

## 5. Obtenção dos Espécimes para Análise de Resistência à Flexão

Os espécimes foram obtidos por meio de um padrão metálico com as seguintes dimensões: 67 × 12 × 5,3 mm. Essas medidas são superiores àquelas recomendadas pela ISO/FDIS 1567<sup>23</sup> para esse tipo de ensaio mecânico para possibilitar o acabamento dos espécimes com lixas de diferentes granulações e atingir, assim, as dimensões recomendadas, que são 65 × 10 × 3,3 mm.

Para facilitar a remoção do padrão metálico após a sua inclusão em mufla metálica, o mesmo foi previamente envolvido, individualmente, por silicona de inclusão (Zetalabor, Zhermach S.p.A., Badia Polesine, Rovigo, Itália). Uma matriz de madeira foi utilizada para se obter uma quantidade padrão de silicona. O padrão metálico foi posicionado no interior dessa matriz e a silicona foi corretamente acomodada sobre o mesmo. Esse conjunto foi levado a uma prensa hidráulica e mantido sob carga de 0,5 tnf até a polimerização completa da silicona. Esse procedimento permitiu uma correta moldagem do padrão metálico, facilitando a padronização dos espécimes em resina acrílica<sup>24,25</sup>.

Em seguida, o conjunto silicóna/padrão metálico foi incluído individualmente em uma mufla plástica, com gesso pedra tipo III espatulado mecanicamente na proporção água/pó de 30 mL/100 g. Após a presa do gesso, a mufla foi aberta e o padrão metálico foi removido para que a resina acrílica fosse acomodada no interior do molde em silicóna. A proporção e a manipulação pó/líquido da resina acrílica foram realizadas de acordo com as recomendações do fabricante. O PTBAEMA foi adicionado em diferentes concentrações (0,5 e 10%) à mistura pó/líquido da resina acrílica como já descrito anteriormente (Tabela 1) e, após atingir a fase plástica da mistura, a mesma foi colocada no interior da matriz de silicone previamente incluído em mufla plástica para posterior prensagem.

A prensagem foi realizada sob prensa hidráulica em duas etapas. Para a prensagem inicial, uma carga de 0,5 tnf foi exercida e, logo em seguida, a mufla foi aberta e os excessos de resina foram eliminados. Durante a prensagem final, cargas de 0,5, 0,8 e 1,0 tnf foram exercidas gradativamente sobre a mufla. Após um período de 30 minutos sob a prensa, as muflas foram fechadas com auxílio de parafusos próprios e, então, levadas para polimerização. Os espécimes foram polimerizados em forno de micro-ondas da marca Continental, modelo AW-30 (Continental, modelo AW-30, Continental Eletrodomésticos, Hortolândia-SP, Brasil), no ciclo estabelecido pelo fabricante (3 minutos a 320W + 4 minutos a 0W + 3 minutos a 720W) da resina acrílica Onda-Cryl. Após a polimerização, as muflas foram deixadas em repouso por 24 horas<sup>22</sup> sobre a bancada e posteriormente foram abertas para desinclusão dos espécimes. O acabamento foi realizado em uma máquina politriz (Aropol 2V, Arotec S/A Indústria e Comércio, Cotia-SP, Brasil) com auxílio de duas matrizes metálicas, confeccionadas especialmente para que os espécimes atingissem as dimensões recomendadas pela norma ISO/FDIS 1567<sup>23</sup> para o ensaio de flexão. Uma delas permitiu o desgaste seletivo da espessura e a outra, o desgaste tanto na largura como no comprimento do espécime. Foram utilizadas lixas d'água para acabamento (Norton T223, Comercial e Técnica de Abrasivos Ltda, Campinas-SP, Brasil) com granulações de 280 e 320 para o desgaste inicial, e 400 e 600 para o desgaste final dos espécimes. Após acabamento, os espécimes foram armazenados em água destilada a 37 °C por 50 ± 2 horas, previamente ao ensaio mecânico.

## 6. Análise da Resistência à Flexão

Cada espécime foi submetido ao ensaio de flexão em três pontos em uma máquina de ensaios mecânicos EMIC (Modelo DL-1000, EMIC Equipamentos e Sistemas LTDA, São José dos Pinhais-PR, Brasil). As cargas foram aplicadas de forma perpendicular e centralmente a cada espécime sob uma velocidade constante de 5,0 mm/min, até ser registrada a carga máxima em newtons. Dessa forma, obteve-se o valor de resistência à flexão de cada espécime de resina acrílica num total de três grupos avaliados.

A variável *resistência à flexão* foi submetida a um fator de variação (adição de PTBAEMA) com três níveis, correspondentes às diferentes concentrações do polímero (0,5 e 10%). Os dados

apresentaram aderência à distribuição normal, sendo analisados por meio de análise de variância a um fator (ANOVA), seguida pelo teste HSD de Tukey para comparações múltiplas. Ambos foram empregados com níveis de significância de 0,05. Os dados foram analisados com o programa *BioEstat 5.0* (Universidade Federal do Pará, Belém-PA, Brasil).

## RESULTADO

### 1. Espalhamento Superficial de Elétrons com Análise Química (XPS-ESCA)

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

Observou-se que a incorporação do PTBAEMA na resina acrílica resultou em diferentes porcentagens atômicas de Nitrogênio na superfície dos corpos de prova. O grupo 5% apresentou o menor valor (0,85%) e o grupo 10% apresentou o maior valor (5,82%). As porcentagens atômicas de Nitrogênio na superfície dos espécimes representariam as porcentagens de grupos amina presentes na resina acrílica com a adição do PTBAEMA.

### 2. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os resultados obtidos a partir da análise de Espectroscopia de Infravermelho em amostras de resina acrílica contendo as diferentes concentrações do PTBAEMA (5 e 10%) podem ser observados nas Figuras 1 e 2.

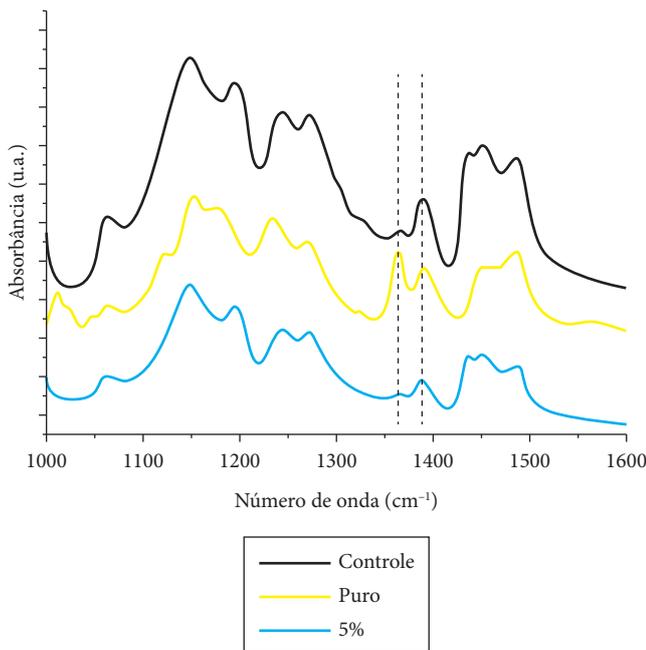
Pode-se afirmar que houve copolimerização entre a resina acrílica e o PTBAEMA. A evidência desse fato está na presença das bandas de absorção observadas nos espectros dos espécimes contendo PTBAEMA (5 e 10%), na região ente 1350-1400 cm<sup>-1</sup>, que estão ausentes no espécime de resina acrílica pura.

### 3. Análise Térmica via Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

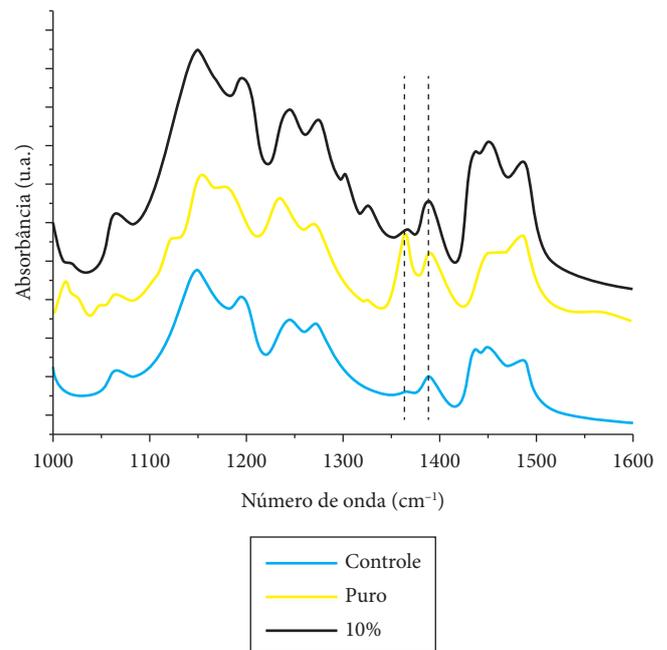
Os resultados obtidos por meio de análise de DSC para as diferentes concentrações do PTBAEMA na resina acrílica Onda-Cryl estão apresentados na Figura 3, que mostra o efeito da incorporação do PTBAEMA sobre a temperatura de transição vítrea da resina acrílica Onda-Cryl para todos os grupos avaliados.

**Tabela 2.** Porcentagem atômica de Nitrogênio na superfície dos espécimes

| Grupo         | % de Nitrogênio na superfície |
|---------------|-------------------------------|
| Controle (0%) | -                             |
| 5%            | 0,85                          |
| 10%           | 5,82                          |



**Figura 1.** Comparativo das espectroscopias das amostras controle, PTBAEMA puro e 5%. Observam-se bandas de absorção (região pontilhada) no espectro do espécime contendo PTBAEMA 5%, na região entre 1350-1400  $\text{cm}^{-1}$ , que estão ausentes em espécimes de resina acrílica pura (controle).



**Figura 2.** Comparativo das espectroscopias das amostras controle, PTBAEMA puro e 10%. Observam-se bandas de absorção (região pontilhada) no espectro do espécime contendo PTBAEMA 10%, na região entre 1350-1400  $\text{cm}^{-1}$ , que estão ausentes em espécimes de resina acrílica pura (controle).

Observou-se que a incorporação do PTBAEMA promoveu uma redução na temperatura de transição vítrea da resina acrílica de 109,72  $^{\circ}\text{C}$  (controle) para 100,85 e 69,42  $^{\circ}\text{C}$  com as concentrações de 5 e 10%, respectivamente.

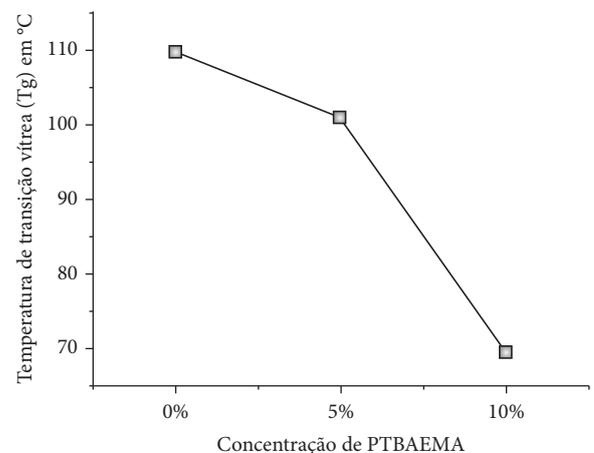
#### 4. Resistência à Flexão

Observou-se que a adição do PTBAEMA à resina acrílica influenciou significativamente os resultados ( $p < 0,05$ ). Para identificar os grupos que sofreram essa influência, foram realizadas comparações múltiplas de médias pelo teste HSD de Tukey. O resultado obtido pode ser visualizado na Figura 4, em que letras maiúsculas iguais representam semelhança estatística.

Em geral, foi observado que a resistência à flexão diminuiu numericamente à medida que se aumentou a incorporação do PTBAEMA na resina acrílica. O teste HSD de Tukey demonstrou que houve diferença estatisticamente significativa entre o grupo controle ( $94,7 \pm 9,4$ ) e os grupos 5% ( $21,8 \pm 3,4$ ) e 10% ( $13,0 \pm 1,5$ ).

## DISCUSSÃO

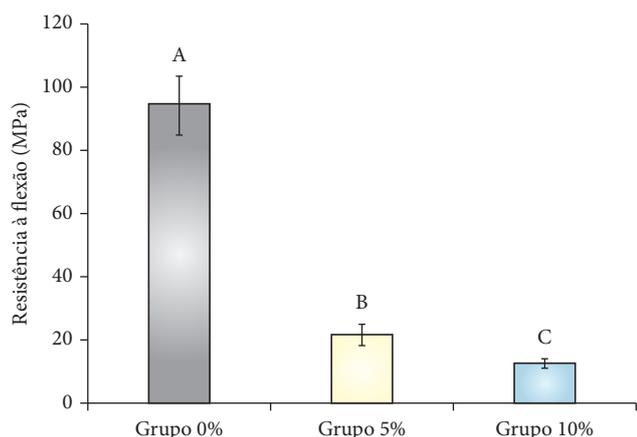
Após a incorporação do PTBAEMA à resina acrílica Onda-Cryl, mostrou-se interessante comprovar se houve de fato uma reação de copolimerização entre o PTBAEMA e a resina acrílica ou se a natureza foi apenas de mistura. Isso pode ser constatado por meio de análise de FTIR, cujos resultados obtidos (Figuras 1 e 2) para amostras contendo PTBAEMA comprovaram que houve reação de copolimerização, ou seja, o PTBAEMA uniu-se quimicamente à resina acrílica. Tal união é verificada por meio do aumento das bandas de absorção presentes na resina modificada que estão ausentes nas amostras controle (resina acrílica pura



**Figura 3.** Efeito da incorporação de PTBAEMA sobre a temperatura de transição vítrea da resina acrílica Onda-Cryl.

e PTBAEMA puro), na região entre 1350 e 1400  $\text{cm}^{-1}$ . Esses resultados corroboram com os achados por Park et al.<sup>6</sup> que, ao incorporarem grupos carboxila a uma resina acrílica, observaram o aumento das bandas de absorção da resina modificada, o que indicaria a incorporação de tais grupos à resina acrílica.

Segundo Ottersbach, Sosna<sup>26</sup>, os grupos amina que permanecem unidos à cadeia principal do metacrilato podem resultar em atividade antimicrobiana. Neste estudo, as superfícies dos espécimes foram avaliadas por meio de XPS-ESCA para verificar a presença de grupos amina. Essa técnica é muito utilizada na área de Engenharia para avaliar a composição química da superfície de vários tipos de materiais, incluindo os polímeros. Foram observados diferentes índices de Nitrogênio (Tabela 2)



**Figura 4.** Resistência à flexão para a resina acrílica Onda-Cryl, de acordo com a concentração de PTBAEMA. Letras maiúsculas idênticas representam semelhança estatística (Teste HSD de Tukey,  $p < 0,05$ ).

na superfície dos espécimes de resina acrílica com 5 e 10% de PTBAEMA. A porcentagem de Nitrogênio encontrada pode ser considerada quimicamente similar à porcentagem de grupos amina na superfície dos espécimes. Dessa forma, os resultados obtidos sugerem que a resina acrílica contendo PTBAEMA poderia apresentar potencial antimicrobiano, sendo que, para o grupo 10% (5,82%), esse potencial seria mais elevado do que para o grupo 5% (0,85%).

No presente estudo, também se avaliou o efeito da incorporação do PTBAEMA sobre a temperatura de transição vítrea e a resistência à flexão da resina acrílica Onda-Cryl. Essa propriedade é comumente definida como a temperatura em que um polímero sofre a transição do estado vítreo para um estado semelhante a uma borracha sólida e, durante essa transição, ocorrem mudanças em nível molecular, que modificam a cadeia polimérica<sup>27</sup>. Portanto, a Tg das resinas acrílicas utilizadas para base de próteses exerce uma influência significativa sobre as propriedades físicas e mecânicas, sobre o grau de conversão, a presença de plastificantes e o teor de umidade<sup>27-28</sup>. Geralmente, o aumento do grau de polimerização da resina acrílica resulta em aumento da Tg, enquanto que a presença ou incorporação de plastificantes resulta em sua diminuição<sup>29</sup>.

Neste estudo, o valor da temperatura de transição vítrea obtido para o grupo controle (109,72 °C) aproximou-se dos resultados observados por Phoenix et al.<sup>28</sup> que, em 2004, avaliaram propriedades mecânicas e térmicas de várias marcas comerciais de resinas acrílicas e encontraram que a temperatura de transição vítrea variou entre 102,5 e 104,7 °C para todas as marcas testadas. Em relação aos demais grupos (Figura 3), foi observado que a temperatura de transição vítrea diminuiu com o aumento da incorporação do PTBAEMA. Nesse caso, o nível de energia necessário para que as moléculas adquiram mobilidade está relacionado a cada constituinte<sup>29</sup>, ou seja, o valor da Tg resultante situa-se entre os valores da Tg dos constituintes do sistema resina acrílica + PTBAEMA.

Quando em uso, a temperatura de uma prótese varia consideravelmente, pois é submetida constantemente a mudanças de temperatura no meio bucal em virtude da ingestão de alimentos e líquidos quentes e frios<sup>27</sup>. Em um estudo realizado por Palmer et al.<sup>30</sup> em 1992, os autores determinaram as maiores e menores temperaturas encontradas na cavidade oral de 13 pacientes após a ingestão de substâncias quentes e frias, e constataram que as temperaturas giram em torno de 67 a 0 °C. Dessa forma, como os resultados deste estudo demonstraram uma variação da Tg entre 109,72 e 69,42 °C, pode-se dizer que não haveria implicações clínicas em relação às alterações da temperatura de transição vítrea da resina após a incorporação de PTBAEMA.

A incorporação de um produto a uma resina acrílica pode afetar também suas propriedades mecânicas. Essas propriedades são cruciais para o sucesso clínico e a longevidade das próteses, principalmente porque os materiais utilizados para base protética devem ser capazes de suportar altas forças de impacto somadas às forças mastigatórias<sup>6</sup>. Os resultados obtidos neste estudo demonstraram que a incorporação de PTBAEMA promoveu reduções estatisticamente significantes na resistência à flexão da resina acrílica (Figura 4). Esses resultados se assemelham aos encontrados por outros autores, que também verificaram a diminuição da resistência à flexão de resinas acrílicas após a incorporação de agentes antimicrobianos<sup>2-4,6,16</sup>.

No presente estudo, a diminuição da resistência à flexão e da Tg podem estar associadas à presença de monômero residual, que pode afetar negativamente as propriedades mecânicas de resinas acrílicas por causar efeito plastificante<sup>2</sup> ou, ainda, tais achados podem relacionar-se com o aumento das distâncias intermoleculares dos monômeros, que afetam as cadeias do polímero diminuindo os valores de resistência à flexão<sup>4,6</sup>. Dessa maneira, os valores de resistência à flexão obtidos para os grupos 5% ( $21,8 \pm 3,4$ ) e 10% ( $13,0 \pm 1,5$ ) não estão de acordo com os mínimos valores recomendados pela ISO 156728 (65 MPa), o que não permitiria aplicabilidade clínica nessas concentrações para a resina acrílica avaliada.

Ainda, devem ser consideradas limitações do estudo a utilização de apenas uma resina acrílica e de um parâmetro de resistência mecânica. Dessa forma, estão previstos futuros estudos para investigar outras propriedades mecânicas e físico-químicas de outras resinas acrílicas e materiais reembasadores após a incorporação do PTBAEMA, assim como testes microbiológicos e de citotoxicidade são necessários para avaliar se as concentrações de PTBAEMA sugeridas proporcionam propriedades antimicrobianas às resinas acrílicas.

## CONCLUSÃO

Pode-se concluir que a incorporação do PTBAEMA resultou na presença de grupos amina na superfície dos espécimes e em copolimerização com a resina acrílica avaliada, e a temperatura de transição vítrea e a resistência à flexão da resina acrílica foram afetadas após a incorporação do PTBAEMA.

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Prof. Dr. Adhemar Ruvolo-Filho do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, pelo apoio na síntese do PTBAEMA; ao Prof. Dr. João Carlos Silos Moraes do

Departamento de Física e Química da UNESP de Ilha Solteira pelas análises de FTIR e DSC; ao Prof. Dr. Peter Hammer do Departamento de Físico-Química, Instituto de Química da UNESP de Araraquara, pela análise de XPS-ESCA, e ao CNPq, pelo apoio financeiro (Proc. N° 508405/2010-6).

## REFERÊNCIAS

1. Frenkel H, Harvey I, Newcombe RG. Oral health care among nursing home residents in Avon. *Gerodontology*. 2000; 17: 33-8. PMID:11203511. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1741-2358.2000.00033.x>
2. Shibata T, Hamada N, Kimoto K, Sawada T, Kumada H, et al. Antifungal effect of acrylic resin containing apatite-coated TiO<sub>2</sub> photocatalyst. *Dent Mater J*. 2007; 26: 437-44. PMID:17694755. <http://dx.doi.org/10.4012/dmj.26.437>
3. Casemiro LA, Martins CHG, Pires-de-Souza FCP, Panzeri H. Antimicrobial and mechanical properties of acrylic resins with incorporated silver-zinc zeolite- part I. *Gerodontology*. 2008; 25: 187-94. PMID:18194331. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1741-2358.2007.00198.x>
4. Cunha TR, Regis RR, Bonatti MR, Souza RF. Influence of incorporation of fluoroalkyl methacrylates on roughness and flexural strength of a denture base acrylic resin. *J Appl Oral Sci*. 2009; 17: 103-7. PMID:19274394. <http://dx.doi.org/10.1590/S1678-77572009000200006>
5. Lefebvre CA, Wataha JC, Cibrika RM, Schuster GS, Parr GR. Effects of triclosan on the cytotoxicity and fungal growth on a soft denture liner. *J Prosthet Dent*. 2001; 85: 352-6. PMID:11319532. <http://dx.doi.org/10.1067/mpr.2001.115249>
6. Park SE, Chao M, Raj PA. Mechanical properties of surface-charged poly(methyl methacrylate) as denture resins. *Int J Dent*. 2009; 2009: 841431. Epub 2009 Apr 12.
7. Park SE, Periathamby AR, Loza JC. Effect of surface-charged poly(methyl methacrylate) on the adhesion of *Candida albicans*. *J Prosthodont*. 2003; 12: 249-54. [http://dx.doi.org/10.1016/S1059-941X\(03\)00107-4](http://dx.doi.org/10.1016/S1059-941X(03)00107-4)
8. Pesci-Bardon C, Fosse T, Serre D, Madinier I. In vitro antiseptic properties of an ammonium compound combined with denture base acrylic resin. *Gerodontology*. 2006; 23: 111-6. PMID:16677185. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1741-2358.2006.00088.x>
9. Pinto TMS, Neves ACC, Leão MVP, Jorge AOC. Vinegar as an antimicrobial agent for control of *Candida* spp. in complete denture wearers. *J Appl Oral Sci*. 2008; 16: 385-90. PMID:19082396. <http://dx.doi.org/10.1590/S1678-77572008000600006>
10. El-Charkawi H, El-Said EA, Safouh HM, El-Raghi N. Effect of addition antimicrobial agents to denture reliners. *Egypt Dent J*. 1994; 40: 785-90. PMID:9588157
11. Truhlar MR, Shay K, Sohnle P. Use of a new assay technique for quantification of antifungal activity of nystatin incorporated in denture liners. *J Prosthet Dent*. 1994; 71: 517-24. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3913\(94\)90193-7](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3913(94)90193-7)
12. Urban VM, Seó RS, Giannini M, Arrais CAG. Superficial distribution and identification of antifungal/antimicrobial agents on a modified tissue conditioner by SEM-EDS microanalysis: a preliminary study. *J Prosthodont*. 2009; 18: 603-10. PMID:19515168. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1532-849X.2009.00479.x>
13. Matsuura T, Abe Y, Sato Y, Okamoto K, Ueshige M, Akagawa Y. Prolonged antimicrobial effect of tissue conditioners containing silver-zeolite. *J Dent*. 1997; 25: 373-7. [http://dx.doi.org/10.1016/S0300-5712\(96\)00050-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0300-5712(96)00050-4)
14. Nikawa H, Yamamoto T, Hamada T, Rahardjo MB, Murata H. Antifungal effect of zeolite-incorporated tissue conditioner against *Candida albicans* growth and/or acid production. *J Oral Rehabil*. 1997; 24: 350-7. PMID:9183028. <http://dx.doi.org/10.1046/j.1365-2842.1997.d01-297.x>
15. Moraes LGP, Rocha RSE, Menegazzo LM, Araújo EB, Yukimitu K, Moraes JCS. Infrared spectroscopy: a tool for determination of the degree of conversion in dental composites. *J Appl Oral Sci*. 2008; 16: 145-9. PMID:19089207. <http://dx.doi.org/10.1590/S1678-77572008000200012>
16. Imazato S, Torri M, Tsuchitani Y, McCabe JF, Russell RRB. Incorporation of bacterial inhibitor into resin composite. *J Dent Res*. 1994; 73: 1437-43. PMID:8083440
17. Ignatova M, Voccia S, Gilbert B, Markova N, Cossement D, Gouttebaron R, et al. Combination of electrografting and atom-transfer radical polymerization for making the stainless steel surface antibacterial and protein antiadhesive. *Langmuir*. 2006; 22: 255-62. PMID:16378429. <http://dx.doi.org/10.1021/la051954b>
18. Lenoir S, Pagnouille C, Galleni M, Compère P, Jérôme R, Detrembleur C. Polyolefin matrixes with permanent antibacterial activity: preparation, antibacterial activity, and action mode of the active species. *Biomacromolecules*. 2006; 7: 2291-6. PMID:16903673. <http://dx.doi.org/10.1021/bm050850c>
19. Seyfriedsberger G, Rametsteiner K, Kern W. Polyethylene compounds with antimicrobial surface properties. *Eur Polym J*. 2006; 42: 3383-9. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2006.07.026>
20. Thomassin JM, Lenoir S, Riga J, Jérôme R, Detrembleur C. Grafting of poly[2-(tert-butylamino)ethyl methacrylate] onto polypropylene by reactive blending and antibacterial activity of the copolymer. *Biomacromolecules*. 2007; 8: 1171-7. PMID:17348705. <http://dx.doi.org/10.1021/bm0611228>
21. Sosna F, Ottersbach P, Kossmann B. Antimicrobial additives. United States Patent US6790910. 2004.

22. Pero AC, Barbosa DB, Marra J, Ruvolo-Filho AC, Compagnoni MA. Influence of microwave polymerization method and thickness on porosity of acrylic resin. *J Prosthodont*. 2008; 17: 125-9. PMID:17971120. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1532-849X.2007.00264.x>
23. International Organization for Standardization. Specification 1567: denture base polymers. 2<sup>nd</sup> ed. Geneva: ISO; 1998.
24. Pero AC, Marra J, Paleari AG, de Souza RF, Ruvolo-Filho A, Compagnoni MA. Reliability of a method for evaluating porosity in denture base resins. *Gerodontology*. 2011;28:127-33. PMID:20015223. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1741-2358.2009.00347.x>
25. Paleari AG, Marra J, Pero AC, Rodriguez LS, Ruvolo-Filho A, Compagnoni MA. Effect of incorporation of 2-tert-butylaminoethyl methacrylate on flexural strength of a denture base acrylic resin. *J Appl Oral Sci*. 2011;19:195-9. PMID:21625732
26. Ottersbach P, Sosna F. Verfahren zur mikrobiziden tiefenimpragnierung porose materialien. Eur Pat Appl EP 1281490, 2003. Labor Fachzeitschrift. 2002; 46: 452-6.
27. McCabe JF, Wilson HJ. The use of differential scanning calorimetry for the evaluation of dental materials. *J Oral Rehabil*. 1980; 7: 235-43. PMID:6931199. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2842.1980.tb00440.x>
28. Phoenix RD, Mansueto MA, Ackerman NA, Jones RE. Evaluation of mechanical and thermal properties of commonly used denture base resins PMMA. *J Prosthodont*. 2004; 13: 17-27. PMID:15032892. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1532-849X.2004.04002.x>
29. Paleari AG, Marra J, Pero AC, Rodriguez LS, Ruvolo-Filho AC, Compagnoni MA. Effect of incorporation of 2-tert-butylaminoethyl methacrylate on flexural strength of a denture base acrylic resin. *J Appl Oral Sci*. 2011;19:195-9. PMID:21625732
30. Palmer DS, Barco MT, Billy EJ. Temperature extremes produced orally by hot and cold liquids. *J Prosthet Dent*. 1992; 67: 325-7. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3913\(92\)90239-7](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3913(92)90239-7)

## AUTOR PARA CORRESPONDÊNCIA

---

Marco Antonio Compagnoni

Departamento de Materiais Odontológicos e Prótese, Faculdade de Odontologia de Araraquara,

UNESP – Univ Estadual Paulista, Rua Humaitá 1680, 14801-903 Araraquara, SP, Brazil

e-mail: compagno@foar.unesp.br

Recebido: 01/10/2011

Aceito: 31/10/2011