



Resina Acrílica

1 Introdução

1.1 Breve histórico:

As primeiras aplicações da resina acrílica na indústria datam de 1933 (Plexiglas, Perspex). Em 1936 foi introduzida na odontologia, em sua forma termo-ativada (Vernonite), como material para base de próteses totais. Por volta de 1945 e 1950, a forma quimicamente ativada (Sevitron) ganhou seu espaço. Nos anos 50, houve tentativa de utilizá-la como material restaurador direto, porém sem sucesso, já que em 1960 o BisGMA foi desenvolvido.

1.2 Versatilidade e indicações:

A resina acrílica é um material utilizado para vários trabalhos na Odontologia: confecção da base de próteses parciais e totais, placas miorreaxantes, moldeiras individuais, padrões de fundição, próteses provisórias imediatas, coroas provisórias, dentes artificiais, reparo de próteses totais, acrilização de aparelhos ortodônticos, dentre outros.

A versatilidade da resina acrílica se deve, entre outros motivos, ao fato de ser: insípida, inodora, não tóxica, não irritante aos tecidos bucais (mas algumas pessoas têm alergia ao monômero), insolúvel na saliva, fácil de manipular e de polir, passível de desinfecção; além de apresentar alta estabilidade dimensional, morfológica e de cor.

2 A química das resinas acrílicas

2.1 Composição

As resinas acrílicas geralmente são fornecidas na forma de pó e líquido, que são misturados em uma proporção de 3 partes do pó para uma parte do líquido (3:1). **(Estudar no livro os efeitos da alteração da proporção pó/líquido).**

Líquido: O constituinte principal do líquido é o metacrilato de metila (monômero). O metacrilato de metila é um precursor do BisGMA (512g/mol). Como apresenta apenas uma ligação carbônica dupla por molécula, suas cadeias são lineares, não faz cadeia ramificada igual ao BisGMA. Por ter o peso molecular (100 g/mol) menor, tem alta contração de polimerização. Sua temperatura de fusão é de - 48 °C e de ebulição é de 101°C, sendo líquido na temperatura ambiente. É um solvente orgânico com potencial alergênico.

Uma pequena quantidade de hidroquinona (inibidor) também é adicionada para evitar a polimerização espontânea durante o armazenamento. Dependendo do uso a qual se destina, podem ser acrescentados agentes de ligação cruzada (ver item 4.2) e plastificantes (ver item 4.1). Nas resinas acrílicas ativadas quimicamente o líquido contém também o ativador químico (geralmente uma amina terciária).

Pó: Composto por microesferas de polimetacrilato de metila (polímero) polimerizadas industrialmente. O polimetacrilato de metila é um polímero de cadeia linear, solúvel em solvente orgânico (a dissolução se dá pela quebra das ligações secundárias entre cadeias). Além do polímero, o pó contém o iniciador da polimerização, o peróxido de benzoíla. Dependendo da indicação o produto pode ter componentes específicos como pigmentos, fibras (para simular os capilares sanguíneos em resina para base de próteses).

2.2 Classificação

- RAAQ (Resina Acrílica Ativada Quimicamente): uma substância química, normalmente uma amina terciária, atua como ativador da reação de polimerização.
- RAAT (Resina Acrílica Ativada Termicamente): o calor (temperaturas próximas a 65°C) atua como ativador da reação de polimerização.

2.3 Fases da Polimerização (reação química)

Independente do ativador (químico ou físico), a reação de polimerização da resina acrílica é exotérmica e apresenta as seguintes fases:

2.3.1 Indução

- Dois processos controlam o estágio de indução: Ativação e Iniciação.
- Ativação: o ativador químico ou o calor (temperatura igual ou superior a 65°C) quebra a molécula do peróxido de benzoíla (PB) em duas partes, formando um ou dois radicais livres (molécula que contém um átomo com um elétron não pareado na última camada de valência, portanto quimicamente instável, embora eletricamente neutro).

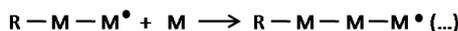


- Iniciação: O radical livre rompe a dupla ligação do metacrilato de metila (M) e se liga ao monômero, transferindo seu estado de excitação à nova molécula formada (composta pelo hemi-peróxido + monômero).



2.3.2 Propagação

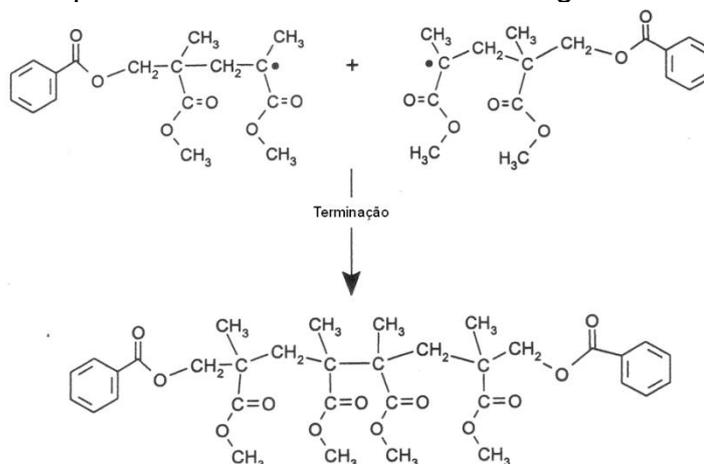
- Na iniciação forma-se um radical livre que reage, e o produto é um novo radical livre; isto permite que a reação se propague; ou seja, o novo radical livre irá romper a dupla ligação de outro metacrilato de metila e se liga a este, transferindo novamente seu estado de excitação à nova molécula formada, que continua sendo um radical livre. Desta forma, a cadeia vai crescendo e aumentando seu peso molecular.



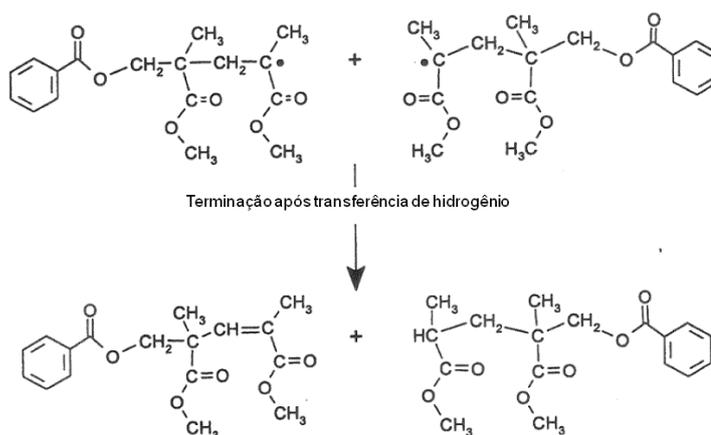
2.3.3 Terminação

A propagação termina quando acontece um dos eventos abaixo:

- Terminação por acoplamento direto: Dois radicais se ligam estabilizando um ao outro.



- Transferência de um átomo de hidrogênio: O radical que perde o hidrogênio refaz a ligação dupla, mas fica a possibilidade de uma nova reativação por ruptura desta ligação; o radical que ganha o átomo de hidrogênio estabiliza o átomo que apresenta elétron desemparelhado.



2.4 Fases da mistura (reação física de dissolução do polímero no monômero)

Quando o pó entra em contato com o monômero líquido, dissolve-se nele lentamente. Durante o período de dissolução a massa vai adquirindo características específicas que permitem diferenciar quatro estágios conhecidos como **“fases da mistura”**. Estas fases são comuns ao material termoativado e ao quimicamente ativado, com a única diferença de que, neste último, a polimerização ocorre concomitantemente com a dissolução do polímero.

2.4.1 Arenosa

O monômero envolve completamente as pérolas de polímero. Os espaços vazios entre as partículas de pó ficam preenchidos pelo líquido e o conjunto adquire uma cor mais translúcida. Durante a fase arenosa, pouca ou nenhuma interação ocorre no nível molecular. As esferas de polímero permanecem inalteradas, e a consistência da mistura pode ser descrita como “granulosa” ou “grossa” ou “areia molhada”.

2.4.2 Pegajosa

O monômero ataca as superfícies de esferas de polímero individuais e é absorvido pelas esferas. Algumas cadeias poliméricas ficam dispersas no monômero líquido. Essas cadeias poliméricas desenrolam, assim aumentando a viscosidade da mistura. Essa fase é caracterizada pela pegajosidade e por formação de fios quando o material é manipulado.

2.4.3 Plástica

A partir de certo ponto de saturação de polímero no monômero, o líquido resultante perde pegajosidade. A massa começa a escoar homogênea, torna-se manipulável sem aderir nas mãos e se comporta como massa de modelar. Por este motivo, a fase plástica é normalmente escolhida para conformar a resina (a massa está pronta para ser trabalhada).

2.4.4 Borrachóide

Nesta fase o monômero é dissipado por evaporação e por penetração adicional nas esferas de polímeros restantes; as cadeias poliméricas começam a se entrelaçar. Neste estágio, o escoamento da massa torna-se precário e aparecem já algumas características de recuperação elástica quando deformada; daí o nome borrachóide atribuído à fase.

2.5 Fases da Polimerização x Fases da Mistura

- As fases da polimerização correspondem à reação química, com quebra de dupla ligação de carbono e formação de ligações covalentes entre monômeros.
- As fases da mistura correspondem à reação física de dissolução do polímero em solvente orgânico com quebra de ligações secundárias entre cadeias poliméricas do pó.
- RAAQ: Novos polímeros serão formados e as fases de mistura serão mais curtas, pois há uma reação de polimerização acontecendo simultaneamente.

- RAAT: A polimerização só ocorrerá quando a resina for levada ao ciclo térmico e as fases da mistura são mais longas.

2.6 Particularidades de composição para indicações específicas

Para a maioria das indicações, o dentista ou o protético optam pela RAAQ por apresentar maior facilidade de processamento. Entretanto, quando a resina é utilizada para base de prótese total, de prótese removível ou de prótese sobre implante, é mandatório utilizar RAAT, por apresentar melhores propriedades mecânicas e melhor biocompatibilidade.

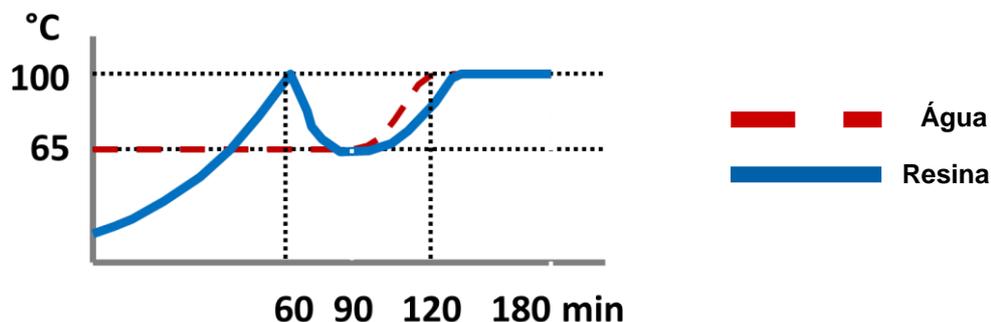
- **Resina para provisório:** são adicionados pigmentos para que a resina fique com cor mais semelhante à de dente. Atualmente muitos dentistas têm utilizado a resina bisacrílica para provisório de dentes anteriores. Outra opção atualmente disponível é confeccionar o provisório com o sistema CAD-CAM. Em ambos os casos (resina bisacrílica e bloco para CAD-CAM) a química do material difere do que foi apresentado neste roteiro.
- **Resina para aparelhos ortodônticos e ortopédicos:** muitas marcas adicionam pigmentos diferentes nas resinas acrílicas para orto. A possibilidade de escolher a cor do aparelho é um elemento de motivação utilizado pelos ortodontistas.
- **Resina para padrão:** Existe uma maior preocupação com a granulometria do pó, para obter maior grau de compactação e, conseqüentemente, menor contração de polimerização. Hoje é possível confeccionar o padrão por CAD-CAM. A composição do material do bloco de CAD-CAM difere do que foi apresentado neste roteiro.
- **Resina para base de prótese total, de prótese parcial removível e de prótese sobre implante:** são adicionados pigmentos para simular gengiva e fibras de nylon para mimetizar capilares sanguíneos.

3 Processamento da RAAT: Ciclo Térmico

- O calor é aplicado à resina, normalmente por imersão da mufla no banho com água aquecida (pode-se também aquecer com micro-ondas). A figura abaixo apresenta um exemplo de ciclo térmico de polimerização de RAAT. A água está, no início do ciclo, a 65 °C e a temperatura da resina aumenta para alcançar o equilíbrio térmico. Quando a resina atinge a temperatura de 65°C (temperatura de ativação do peróxido), ocorre a clivagem das moléculas do peróxido de benzoíla, que formam radicais livres. Este processo dá início à polimerização, que é uma reação exotérmica. Assim, a temperatura da resina tende a aumentar uma vez começada a polimerização, pois ela própria se torna fonte de calor. À medida que os monômeros são consumidos na reação, a quantidade de calor gerada diminui, o que promove uma queda na temperatura da resina. Aos 90 minutos, aumenta-se a temperatura da água e, conseqüentemente, a da resina. A intenção desta elevação da temperatura da água é estabelecer um grau de polimerização ainda maior nas partes mais finas da prótese (onde o calor gerado foi menor).

Por que não aumentar a temperatura para 100°C já no início do banho?

- No início do processo de polimerização acontece muita liberação de calor, devido à grande quantidade de ligações C=C quebradas. Se a água estivesse a 100°C, a temperatura da resina atingiria valores acima de 100,7°C, que corresponde à temperatura de ebulição do monômero. A evaporação do monômero levaria a porosidades internas da resina da base da prótese total.



4 Fatores que interferem nas propriedades

4.1 Agentes plastificantes

Os plastificantes são moléculas introduzidas para facilitar a dissolução do polímero no monômero (ação de solvente) ou para que o polímero resultante perca rigidez e fragilidade, adquirindo maior resiliência. Os mais utilizados são os ésteres do ácido ftálico, sebácico ou fosfórico, ou monômeros metacrílicos de cadeia longa, como por exemplo: etil metacrilato, n-butil metacrilato e tridecilmecacrilato.

O modo de atuação dos plastificantes para diminuir a rigidez pode estar relacionado com o distanciamento que provocam entre as moléculas de polímero, interferindo na quantidade de ligações intermoleculares estabelecidas. Algumas moléculas plastificantes ficam dispostas entre as cadeias poliméricas, sem estarem ligadas quimicamente a elas por ligações primárias, mas apenas por interações eletrostáticas do tipo Van der Waals. Este mecanismo permite a possibilidade de perda de plastificantes por "lavagem", com a consequente modificação das propriedades que conferiam ao produto. Tais substâncias são denominadas plastificantes externos.

O agente plastificante pode ainda ser adicionado sob forma de comonômero, interagindo na cadeia do monômero específico da resina e diminuindo a rigidez da cadeia resultante. Neste caso, passa a ser denominado plastificante interno. É o caso da copolimerização do MMA com o butilmetacrilato que proporciona um polímero de cadeia mais longa e flexível. O aumento da concentração de plastificante num polímero diminui sua temperatura de transição vítrea (T_g), capacidade denominada de eficiência do plastificante.

4.2 Agentes de ligação cruzada / Estrutura do polímero

O agente de ligação cruzada possui uma ação antagônica ao plastificante. A presença de ligações cruzadas em um polímero aumenta automaticamente o seu peso molecular e pode causar um aumento na T_g . Para que uma ligação cruzada por adição possa ocorrer é necessário a presença de alguns monômeros com dois grupos com $C=C$. Este tipo de monômero recebe o nome particular de "agente de ligação cruzada". A reação de ligação cruzada resulta em um polímero de estrutura em rede. Se as ligações cruzadas ocorrerem em número suficientemente alto, a rede tridimensional formada poderá ganhar em resistência mecânica e diminuir a solubilidade e sorção de água da resina. No caso das resinas acrílicas, o agente de ligação cruzada mais comumente utilizado é o etilenoglicol dimetacrilato (EGDMA). Agentes de ligação cruzada estão frequentemente presentes em dentes artificiais de acrílico e resinas para base de dentaduras, o que aumenta a resistência mecânica, resistência ao desgaste e a estabilidade de cor. O inconveniente dos agentes de ligação cruzada é que, como diminuem a solubilidade do polímero em solventes orgânicos (tais como o monômero de metacrilato), também contribuem com a piora da adesão do polímero com a massa em polimerização (por exemplo: ao fazer o conserto de uma dentadura fraturada ou ao unir o dente de estoque à base de dentadura).

4.3 Tamanho da cadeia

Com o aumento do comprimento das cadeias poliméricas, aumenta a probabilidade de existirem ligações polares ao longo delas. Além disso, o aumento do tamanho da cadeia também aumenta a

chance de entrelaçamentos. O crescimento do número de sítios de ligações polares ao longo desta cadeia e o aumento de seu entrelaçamento explicam por que os polímeros com alto peso molecular precisam de mais calor para alcançar sua temperatura de transição vítrea (T_g)¹. Existem alguns indicadores para avaliar o tamanho da cadeia:

- **Peso molecular médio:** Corresponde à média dos pesos moleculares das diferentes cadeias que compõem o material em análise. O peso molecular de uma cadeia polimérica é igual à soma das massas atômicas de todos os átomos que a constituem. O peso molecular médio diminui notadamente pela presença de poucas moléculas de monômero residual, o que é acompanhado por uma diminuição da T_g e da resistência mecânica da resina.
- **Grau de polimerização:** Se refere ao número médio de meros por cadeia. Diversos trabalhos têm demonstrado que muitas propriedades físicas e químicas dos polímeros, como dureza, desgaste, resistência à compressão e à tração, resistência à flexão, estabilidade dimensional, solubilidade, reações de descoloração e degradação, dependem do grau de polimerização dos seus componentes.
- **Grau de conversão:** se refere à porcentagem de C=C que desaparecem com a reação de polimerização, ou seja, se refere ao grau de conversão de monômeros em polímeros.

Observações:

- A presença de monômero residual na resina acrílica promove diminuição nos 3 indicadores de tamanho de cadeia. Além disso, age como um plastificador, podendo resultar em uma diminuição da temperatura de transição vítrea da mesma. Maior nível de monômeros residuais após a polimerização pode comprometer tanto a integridade estrutural do material quanto a sua biocompatibilidade com os tecidos orais.
- Alto grau de conversão, alto grau de polimerização e alto peso molecular médio promovem aumento da resistência mecânica, da resistência ao desgaste, da biocompatibilidade, da estabilidade de cor e diminuição da sorção de água.
- As RAAT apresentam maior grau de conversão por dois motivos: (1) a clivagem do peróxido de benzoíla por calor gera dois radicais livres, enquanto que por ativador químico gera 1 radical; (2) a reação de polimerização na RAAT ocorre em temperaturas altas, próximas à T_g do material. Assim, as cadeias apresentam maior mobilidade, diminuindo o risco de um monômero ficar preso, sem possibilidade de encontrar uma cadeia em crescimento.

5 COMPARAÇÃO RAAT X RAAQ:

Propriedades e Características	RAAT	RAAQ
Biocompatibilidade	>	<
Contração de polimerização	Alta (7%)	Alta (7%)
Estabilidade de cor	>	<
Estabilidade dimensional	Boa	Boa
Facilidade de processamento	<	>
Grau de conversão	>	<
Monômeros residuais	<	>
Resistência ao desgaste	>	<
Resistência mecânica	>	<
Sorção de água	<	>

¹ Temperatura de transição vítrea é a temperatura abaixo da qual o material apresenta pouca mobilidade atômica, adquirindo rigidez característica do estado sólido.

6 Onde saber mais:

- ANUSAVICE, K. Phillips, Materiais Dentários. 12ª Edição. Início pág. 474.
- vídeos relacionados:
<https://www.youtube.com/watch?v=Vy0zItnOc4M>
<https://www.youtube.com/watch?v=CXtzILqDNDA>
<https://www.youtube.com/watch?v=TxCBViLW8IE>