



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**



FACULTAD DE ODONTOLOGÍA

**ESTUDIO COMPARATIVO DE SUPERFICIE Y
TERMOMECAÑICAS DEL PROCESADO DE PRÓTESIS
OCULARES POR MICROONDAS.**

TRABAJO DE INVESTIGACIÓN

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

ESPECIALISTA EN PRÓTESIS MAXILOFACIAL

P R E S E N T A:

FLORES ESPINOSA LUIS ANTONIO

TUTOR: ESP. TORRES TERAN JOSÉ FEDERICO

ASESOR: DRA. ORTIZ MAGDALENO MARINE
DR. SÁNCHEZ VARGAS LUIS OCTAVIO



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

Dedicatorias	
Abstract.....	6
Resumen	7
Introducción.....	8
Material y métodos.....	9
Fabricación de discos de PMMA.....	9
Microdureza superficial y prueba de flexión.....	10
Medición de la rugosidad de la superficie	11
Análisis térmico y FTIR.....	11
Elaboración de prótesis oculares	12
Análisis estadístico	13
Resultados	13
Microdureza superficial y prueba de flexión	13
Análisis de la morfología de la superficie	14
Medición de la rugosidad de la superficie	16
FTIR y Calorimetría	17
Discusión	19
Conclusión	22
Referencias	23

Lista de Figuras

Figura 1.A Diseño de cortes transversales en prótesis oculares

Figura 1.B Diseño de cortes longitudinales en prótesis ocular

Figura 2.A Imagen SEM discos de acrílico con polimerización por calor(X500)

Figura 2.B. Imagen SEM discos de acrílico con polimerización por calor(X2000)

Figura 2.C Imagen SEM discos de acrílico con polimerización por microondas(X500)

Figura 2.D Imagen SEM discos de acrílico con polimerización por microondas (X2000)

Figura 3.A Imagen SEM prótesis ocular con técnica por microondas(X500)

Figura 3.B Imagen SEM prótesis ocular con técnica por calor(X500)

Figura 3.C Imagen superficie externa convexa con técnica por microondas (X2000)

Figura 3.D Imagen superficie convexa con técnica por calor (X2000)

Figura 3.E Imagen márgenes externos con técnica por microondas (X2000)

Figura 3.F Imagen márgenes externos con técnica por calor (X2000)

Figura 4 A, B Topografía superficial con técnica por calor

Figura 4 C, D Topografía lineal con técnica por microondas

Figura 5A Muestra de espectros FT-IR con técnica por microondas

Figura 5B Muestra de espectros FT-IR con técnica por calor

Figura 6.A Trazos de calentamiento con técnica de microondas

Figura 6 B Trazos de calentamiento con técnica por calor

Figura 7 A Termograma con técnica por microondas

Figura 7 B Termograma con técnica por calor

Lista de gráficas

Gráfica 1. Comparación de microdureza entre ambas técnicas

Gráfica 2. Comparación de rugosidad entre ambas técnicas

DEDICATORIAS

A mi asesor de tesis, **Esp. Torres Teran José Federico**, por creer en todas mis ideas locas y abrirme las puertas de UASLP, pero sobre todo gracias por ser un amigo, mentor y padre. No olvidaré tus consejos, platicas amenas, ni las palabras de aliento en momentos de dificultad. Gracias.

Al **Dr. Luis Octavio**, por todo el infinito apoyo y conocimiento que me brindaste durante mi estancia en SLP, sobre todo gracias por ser un amigo.

Al **Dr. Marine Ortiz Magdaleno**, por apoyarme dentro y fuera de sus horarios de trabajo y abrirme las puertas del Laboratorio de Polímeros, Instituto de Física, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C. Gracias por orientarme en todo lo necesario sobre análisis y estadística.

Al **Dr. Norma Verónica Zabala Alonso** Por apoyarme, e instruirme en el manejo del equipo que se ocupó en algunas pruebas. Gracias

A los técnicos de la DCA y DMA del IPICYT. En especial al **Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios** por brindarme todas las facilidades de preparación de muestras y uso de los equipos de TEM, SEM.

Abstract

Polymerization conditions affect the physical-mechanical properties of acrylic resins used for craniofacial prosthesis. The aim of this study was to evaluate the effect of microwave polymerization on thermo-mechanical properties and surface morphology of ocular prosthesis fabricated with Polymethyl methacrylate (PMMA). Forty PMMA acrylic discs were polymerized with microwave energy at 1500 W for 4.5 min (n =20) and with heat polymerization at 70 °C for 1 h 30 min (n =20). The surface morphology and roughness were observed under SEM and AFM; and the Vickers Hardness (VHN) and flexural strength was measured. Thermal properties were evaluated with TGA/DSC and the monomer conversion by FTIR. Thirty ocular prostheses were elaborated to confirm that there were no changes in the surface morphology and VHN according with the polymerization method, the tests were made with slides obtained from different surfaces of the ocular prosthesis. The cured of the PMMA acrylic with microwave energy showed a smooth surface with some relieves and with heat polymerization microporosities were observed, in the external surface of the ocular prosthesis the results were similar except in the internal surface, with microwave energy the PMMA acrylic was observed more compact. The mean roughness values were higher and statistically significant with heat polymerization ($P < 0.05$), while the VHN and flexural strength were higher with microwave energy ($P < 0.05$). There were no changes in the thermal properties with both curing methods, but heat polymerization showed more residual monomer. PMMA acrylic polymerized with microwave energy improved the mechanical and surface properties for the elaboration of ocular prosthesis.

Keywords: Ocular prosthesis, Microwave, Heat polymerization, Surface properties, Mechanical properties

RÉSUMEN

Las condiciones de polimerización afectan a las propiedades físico-mecánicas de las resinas acrílicas utilizadas para las prótesis craneomaxilofaciales.

El objetivo de este estudio fue evaluar el efecto de la polimerización por microondas sobre las propiedades termomecánicas y la morfología superficial de las prótesis oculares fabricadas con polimetilmetacrilato (PMMA).

Se procesaron 40 discos de PMMA con técnica de energía de microondas a 1500 W durante 4,5 min (n =20) y con polimerización por calor 70 °C durante 1 h 30 min (n =20). La morfología y la rugosidad de la superficie se observaron con un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y un microscopio de fuerza atómica (AFM, Dimension Edge, Bruker, PA, USA) se midió el número de dureza de Vickers (VHN) en N/mm² y la resistencia a la flexión mm/min.²⁴ Las propiedades térmicas se evaluaron con Análisis Termogravimétrico (TGA) análisis térmicos de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y la conversión de monómeros con FTIR-ATR (Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier). Se fabricaron 30 prótesis oculares para determinar si había cambios en la morfología de la superficie y en el VHN según el método de polimerización; las pruebas se realizaron en cortes de diferentes superficies de las prótesis oculares. La resina acrílica PMMA polimerizada con energía de microondas mostró una superficie lisa con algunas zonas de relieve, con la polimerización por calor se observaron microporosidades. En la superficie externa de la prótesis ocular los resultados fueron similares excepto en la superficie interna, con energía de microondas la resina acrílica PMMA apareció más compacta. Los valores medios de rugosidad fueron mayores y estadísticamente significativos con la polimerización por calor (P <0,05)

No hubo cambios en la calorimetría con ninguno de los dos métodos, el TGA mostró un pico exotérmico alrededor de los 120°C con la polimerización por calor. El acrílico PMMA polimerizado con energía de microondas mejoró las propiedades mecánicas y superficiales de las prótesis oculares.

Palabras claves: Prótesis ocular, microondas, polimerización por calor, propiedades superficiales, propiedades mecánicas.

INTRODUCCIÓN

Una prótesis ocular individualizada proporciona un mejor ajuste, menos molestias y con mejores resultados estéticos.¹ Se pintan a mano para que coincidan con el color del ojo sano, imitando de forma realista la pigmentación del iris y obteniendo un resultado imperceptible.²

El PMMA es el material de mayor comercialización para la elaboración de prótesis oculares, estudios han reportado que posee propiedades fisicoquímicas adecuadas, estabilidad termomecánicas(acento), fácil manipulación, bajo costo, mínimo riesgo de presentar reacciones alérgicas y biocompatibilidad^{3,4,5,6}

La técnica de procesado más común es con polimerización por calor a pesar de tener algunas deficiencias como el control de la temperatura durante el procesado⁷

El uso de una técnica alternativa que simplifique los pasos, fue reportada por primera vez por Nishii en 1968, quien reportó el procesado con técnica de microondas para polimerizar materiales de base de dentadura,⁸ también Kimura et al. determinaron que era posible procesar el PMMA con una mufla especial de policarbonato^{9,10}

La técnica de microondas es un método evaluado desde hace décadas y los estudios coinciden que su máxima ventaja es la simplificación de pasos. Sin embargo, existe una controversia si la técnica por microondas tiene resultados similares al método convencional^{11,12} sin comprometer la porosidad superficial^{13,14}

Los estudios han demostrado una alta porosidad en el uso de microondas, pero con la reducción de monómero residual, por lo que mejora las propiedades mecánicas y físicas.^{15,16,17} El monómero residual es el principal componente que causa irritación en los tejidos,^{18,19} el límite establecido por la Asociación Dental Americana (AMD) es de 0.04 mg/cm y 2.2% como máximo establecido por la ISO 1567:1997²⁰.

En la literatura hay poca evidencia científica sobre el uso de técnica de microondas para la fabricación de prótesis oculares, por lo que no hay una conclusión generalizada si existen diferencias en ambas técnicas.

Por lo tanto, el objetivo de este estudio fue evaluar la morfología termo-mecánica y superficial del PMMA de ambas técnicas para prótesis oculares. En una primera, fase se realizó la caracterización de las propiedades en discos, y en una segunda

fase se elaboró la prótesis ocular para confirmar si la técnica influye en la morfología superficial y microdureza. La hipótesis nula de este estudio fue que las propiedades termo- mecánicas y superficiales no dependen del tipo de técnica de polimerización

Material y Métodos

Fabricación de discos acrílicos de PMMA

Se prepararon 60 muestras de resina acrílica PMMA en forma de disco (Opticryl, New Stetic, Guarne-Antioquia, Colombia) siguiendo las instrucciones del fabricante. De ellas, 30 se polimerizaron mediante la técnica de polimerización por calor, y 30 se polimerizaron con energía de microondas. Todos los procedimientos fueron realizados por un solo operador que utilizó un cronómetro digital y calibradores digitales de precisión para procesar los discos acrílicos de PMMA.

Se utilizó yeso piedra dental tipo III (Zhermack S.p.A, Badia Polesine, Rovigo, Italia) se mezcló con agua a temperatura ambiente (TA) según las instrucciones del fabricante. Una vez preparado el yeso se vertió en las muflas metálicas, colocándolas en un vibrador de yeso de laboratorio (Diem's) durante 1 min para eliminar las burbujas de aire se colocaron las muestras de patrones de discos metálicos (longitud 16,5 mm y grosor 1,6 mm). para la elaboración de discos de PMMA (n =30) que se utilizaron para caracterizar las propiedades térmicas y superficiales según la técnica de polimerización, en ambas técnicas dejando fraguar durante 45 min, se colocó una capa de separador de Yeso-Acrílico Acrylic Gypsum Separator (SEP Y A) sobre el yeso rodeando las muestras, enseguida se colocó la contra mufla y se vertió yeso de la misma manera en ambas técnicas

Para el ensayo de resistencia a la flexión, se elaboraron barras acrílicas de PMMA de acuerdo con la especificación nº 12 para polímeros de base de prótesis de la Asociación Dental Americana²⁴(64 mm de longitud, 10 mm de ancho y 3,4 mm de grosor) se elaboraron con silicona de condensación (Zetalabor, Zhermack S.p.A, Badia Polesine, Rovigo, Italia) y patrones de cera personalizados. Para la fabricación de las barras de acrílico PMMA se utilizó yeso dental tipo IV (Zhermack S. p.A, Badia Polesine, Rovigo, Italia), que se mezcló con agua a temperatura ambiente según las instrucciones del fabricante, se desenmuflo se retiraron los patrones, se colocó una capa de separador de Yeso-Acrílico Acrylic Gypsum

Separator (SEP Y A) sobre el yeso rodeando las muestras, enseguida se colocó la contra mufla y se vertió yeso de la misma manera en ambas técnicas, se desenmufló y se colocó el acrílico, que se mezcló según las instrucciones de los fabricantes en una proporción polvo-líquido de 3:1 de polvo de polímero a monómero líquido. El acrílico PMMA se mezcló con movimientos en forma de cruz, añadiendo el monómero al polímero en un frasco durante 30 segundos. Una vez que se obtuvo una consistencia plástica, se empaquetaron en los espacios de las muflas, se prensó en una prensa neumática (MESTRA 030350, Bizkaia, España) y se cerró a 1500 psi durante 10 min. El exceso de acrílico PMMA se eliminó con una hoja de bisturí nº 15. Se procesaron con técnica de calor a 70° C durante 1 h 30 min, una vez completado el periodo de polimerizado las muflas de metal se retiraron del agua y se mantuvieron a temperatura ambiente (RT) para el enfriamiento de los bancos durante 30 min antes de desenmuflar. Una vez completado este periodo, se procedió a desenmuflar y se retiraron los discos y las barras de acrílicos de PMMA. Para el procesado de técnica de microondas se utilizó una mufla especial de policarbonato (New Stetic, Guarne-Antioquia, Colombia) en un horno de microondas doméstico (MABE) a 1500 W durante 4,5 min. Se dejó enfriar 30 minutos a temperatura ambiente y después en agua fría 15 min.

Microdureza superficial y prueba de flexión

Los discos de PMMA (n=8) se colocaron en un microdurómetro (Sinowon Micro Vickers Hardness, HVS-1000z, Dong Guan, China) calibrado con una carga de 0.98 N durante 25 segundos.

El número de dureza Vickers (VHN) en N/mm² se evaluó a 8 profundidades desde la superficie de los discos, con una distancia de 200 µm entre ellos. Diez barras rectangulares se sometieron al ensayo de resistencia a la flexión utilizando una máquina de ensayo universal con un dispositivo de flexión de 3 puntos con una velocidad de cruceta de 5 mm/min.²⁴

Análisis de la morfología de la superficie

Los discos acrílicos de PMMA representativos de cada técnica de polimerización se secaron a diferentes concentraciones de alcohol durante 30 minutos cada una (25, 40, 50, 75, 80, 90 y 100%), se dejaron a temperatura ambiente durante 24 h, se

recubrieron con oro de 15-20 nm de grosor a 110 V durante 60 segundos y se observaron en un microscopio electrónico de barrido (JEOL, JSM-6510, Tokio, Japón) con aumentos de $\times 500$ y $\times 2000$.

Medición de la rugosidad de la superficie

Se utilizó un microscopio de fuerza atómica (AFM, Dimension Edge, Bruker, PA, USA) con el software de análisis NanoScope v1.40r1 para evaluar la rugosidad de la superficie. Se utilizó el modo de golpeo con puntas de antimonio dopadas con silicio con una frecuencia de resonancia de 320 kHz y una constante de resorte de 42 N/m; el área escaneada fue de $20 \times 20 \mu\text{m}$. Se examinaron cuatro discos para cada técnica de polimerización. Los parámetros específicos de rugosidad obtenidos en este estudio fueron la media aritmética de las alturas superficiales (R_a), la profundidad máxima de la rugosidad (R_{max}) y la rugosidad media de 10 puntos (R_z). Se obtuvieron lecturas de rugosidad superficial por triplicado para cada espécimen. Todas las observaciones fueron realizadas por el mismo examinador y se repitieron al azar.

Análisis térmico y FTIR

Los discos se evaluaron mediante la técnica de reflexión atenuada (ATR) con un cristal de diamante en un instrumento Thermo Nicolet 6700 en un rango de longitudes de onda de 500 a 4.000 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} y 32 escaneos por disco. Se realizaron análisis térmicos de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y de Análisis Termogravimétrico (TGA) para determinar el grado de monómero residual y la temperatura de degradación característica, respectivamente. Los experimentos de DSC se realizaron en un calorímetro diferencial de barrido DSC Q2000 (TA Instruments, Lukens Drive, New Castle, DE, USA). Se colocaron especímenes de aproximadamente 8 mg en una bandeja de aluminio y se sometieron a dos ciclos de calentamiento de -20 a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ a una velocidad de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ en una atmósfera inerte de nitrógeno con un flujo de $50 \text{ ml}/\text{min}$. La entalpía del primer ciclo de calentamiento se determinó mediante el criterio de la primera derivada utilizando el software TA Instruments Universal Analysis 2000 para determinar el grado de polimerización. Los experimentos de TGA se realizaron en un análisis termogravimétrico TGA Q500 (TA Instruments,

Lukens Drive, New Castle, DE, USA). Para ello, se pesó una muestra de aproximadamente 30 mg en una bandeja de aluminio y se calentó de 30 a 450 °C a una velocidad de 10 °C/min en una atmósfera inerte de nitrógeno con un flujo de 60 ml/min. Los datos se analizaron en el software TA Instruments Universal Analysis 2000, donde se determinó la temperatura de degradación inicial ($T_{d,i}$) y la temperatura de degradación máxima (T_{max}) utilizando el criterio de la primera derivada.

Elaboración de prótesis oculares

Se prepararon 30 prótesis oculares (diámetro mayor de 3 cm, diámetro menor de 2,4 cm, parábola de 1,2 cm, altura de 2,4 cm) con resina acrílica PMMA mediante la técnica de polimerización por calor ($n = 15$) y con energía de microondas ($n = 15$). Las prótesis oculares se modelaron en cera y se colocaron en muflas metálicas y las muflas de fibra según la técnica de polimerización. Se añadió pigmento blanco a la mezcla de PMMA acrílico. Una vez procesada la prótesis ocular, se pulió utilizando el mismo protocolo que para los discos de PMMA. La morfología de la superficie de la prótesis ocular se evaluó en tres áreas: área convexa superficial de la parábola, margen externo y área interna. Se realizaron cortes transversales con un disco de diamante bajo irrigación profusa para obtener muestras de 3 mm de grosor (Figura 1A). También se evaluó la Microdureza superficial de la superficie interna de la prótesis ocular. Se realizaron cuatro cortes transversales en la prótesis ocular con un disco de diamante bajo irrigación profusa para obtener cinco cortes de 4,5 mm de grosor de cada prótesis ocular; cada corte se etiquetó para su identificación (Figura 1B).

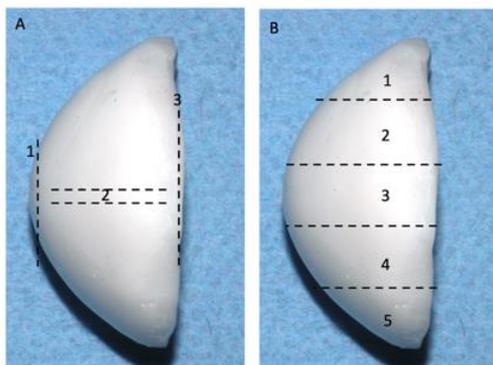


Figura 1. Diseño de los cortes longitudinales y transversales en la prótesis ocular para la evaluación de la morfología interna de la superficie: 1: superficie convexa externa de la parábola, 2: superficie interna y 3: margen externo (A). Para evaluar la microdureza superficial se realizaron cinco cortes transversales: 1: superior, 2: medio superior, 3: central, 4: medio inferior y 5: inferior (B).

Análisis estadístico

Los datos se analizaron con un ANOVA unidireccional. Las comparaciones múltiples, en su caso, se realizaron mediante la prueba de Tukey. Todas las pruebas se realizaron con un nivel de significación del 95% ($\alpha = 0,05$).

Resultados

Microdureza superficial y prueba de flexión.

Los valores de la Microdureza superficial fueron menores en los discos de PMMA polimerizados con calor ($24,31 \pm 5,80$ N/mm²) que en los polimerizados con la energía de microondas ($29,17 \pm 4,62$ N/mm²) ($P < 0,05$). Los valores de la Microdureza superficial de

las láminas obtenidas de las prótesis oculares polimerizadas con energía de microondas

fueron mayores en todas las diferentes áreas evaluadas que en los discos de PMMA polimerizados con calor. Los valores más altos de Microdureza superficial se obtuvieron en la zona central de las prótesis oculares tanto en la técnica de polimerización por calor como en la de polimerización por energía de microondas, y los valores más bajos de Microdureza se obtuvieron en las láminas externas de las prótesis oculares (Tabla 1). Los valores medios de resistencia a la flexión de las barras polimerizadas por microondas fueron de $101,67 \pm 3,46$ MPa y de $90,34 \pm 12,60$ MPa para las barras polimerizadas por calor ($P < 0,05$)

Discos		
	Polimerización Por calor	Polimerización por microondas
Superior	24.31 ± 5.80	$29.17 \pm 4.62^*$
Prótesis Oculares		
Superior	33.28 ± 5.23	$52.42 \pm 3.22^*$

Medio Superior	40.50 ±11.26	55.53 ±1.51*
Central	80.75 ±18.79	97.24 ±2.20*
Medio Inferior	78.58 ±42.33	89.57 ±3.18*
Inferior	52.79 ±11.19	65.57 ±2.09*

Análisis de la morfología de la superficie

Las imágenes de SEM mostraron que los discos de PMMA polimerizados por calor tenían superficies más rugosas y depresiones localizadas y más irregularidades que los discos polimerizados por energía de microondas (Figura 2A). A mayor aumento, se observó que estas depresiones estaban formadas por microporosidades (Figura 2B). En los discos polimerizados por microondas se observó una superficie lisa y homogénea (Figura 2C), con un patrón lineal en la superficie creado por el pulido superficial (Figura 2D).

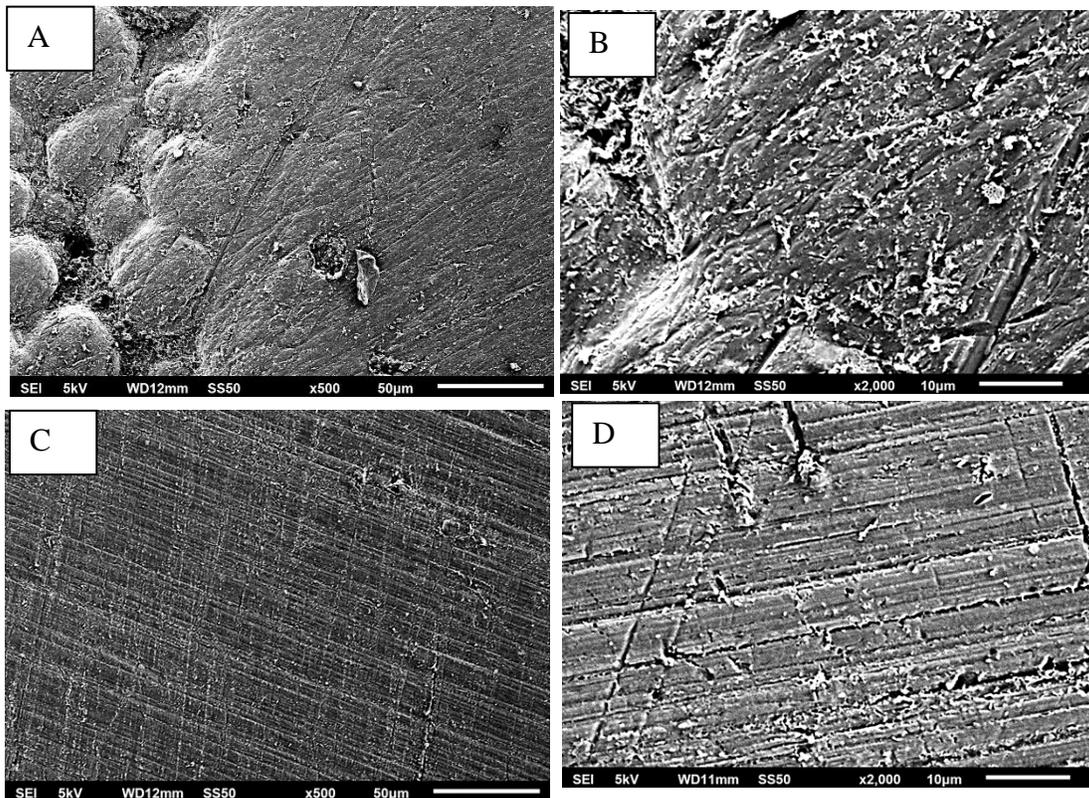


Fig. 2. Imagen SEM representativa de la morfología de la superficie. Discos de PMMA polimerizados por calor a $\times 500$ (A) y $\times 2000$ (B). Polimerizados por microondas a $\times 500$ (C) y $\times 2000$ (D).

La morfología de la superficie interna de las prótesis oculares polimerizadas con energía de microondas mostró que el PMMA era más compacto (Figura 3A) que en las muestras polimerizadas con calor (Figura 3B). En la superficie convexa de la parábola polimerizada con energía de microondas se observó una superficie lisa con un patrón lineal visible (Figura 3C), mientras que en las muestras polimerizadas con calor se observaron irregularidades en la superficie (Figura 3D). Las características morfológicas de las superficies marginales fueron similares con ambos métodos de polimerización (Figura 3E, 3F) con superficies lisas y algunas depresiones lineales en la superficie.

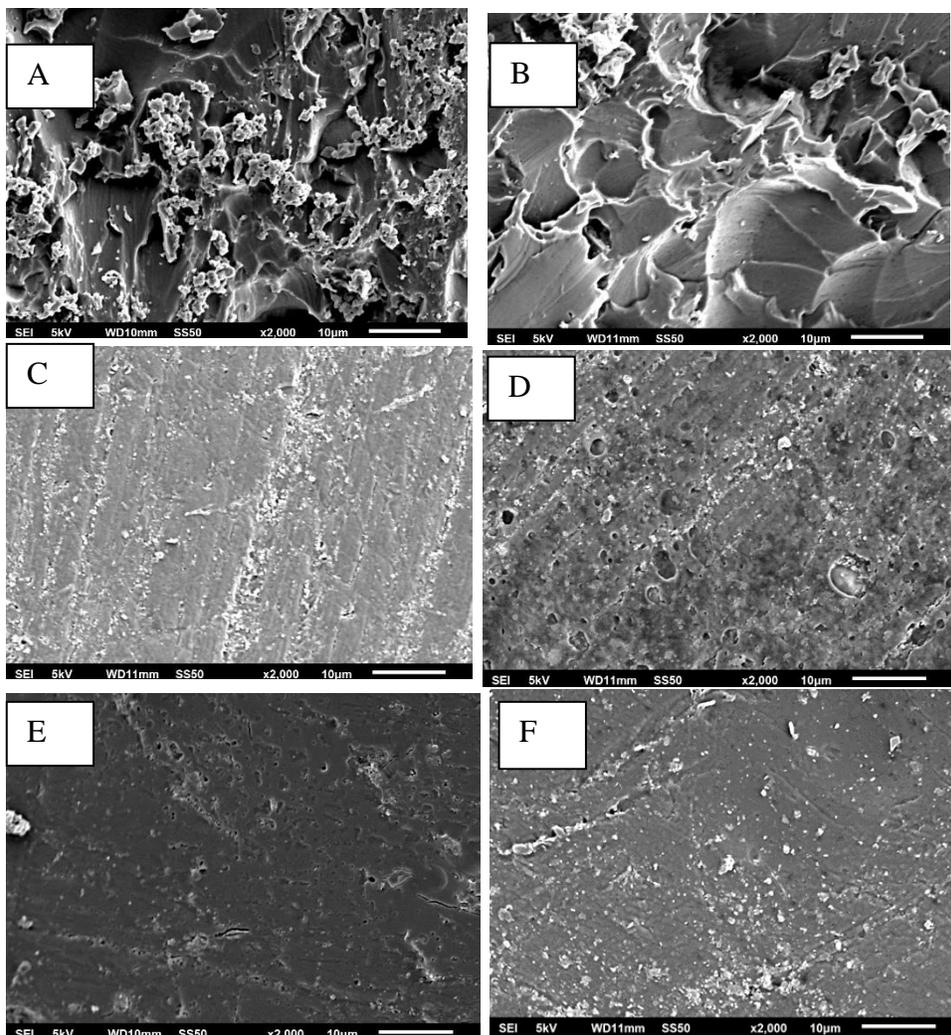


Fig. 3 Imagen SEM representativa de las tres superficies de las prótesis oculares a x500 y x2000. Superficie interna con energía de microondas (A) y polimerización

por calor (B), superficie externa convexa de la parábola con energía de microondas (C) y polimerización por calor (D) y márgenes externos con energía de microondas (E) y polimerización por calor (F)

Medición de la rugosidad de la superficie

Los valores medios obtenidos para los parámetros de rugosidad (R_a , R_q , R_z) fueron mayores en los discos polimerizados por calor que con los discos polimerizados por microondas ($P < 0,05$) (Tabla 2). En la Figura 4 se presentan imágenes representativas de la topografía

superficial de los discos. En los discos polimerizados por calor se observó una topografía

superficial irregular con picos y valles y grietas en la superficie (Figura 4A, 4B). En los discos

polimerizados por microondas, la topografía presentaba un patrón lineal continuo marcado

con elevaciones y depresiones en cada prominencia lineal (Figura 4C, 4D).

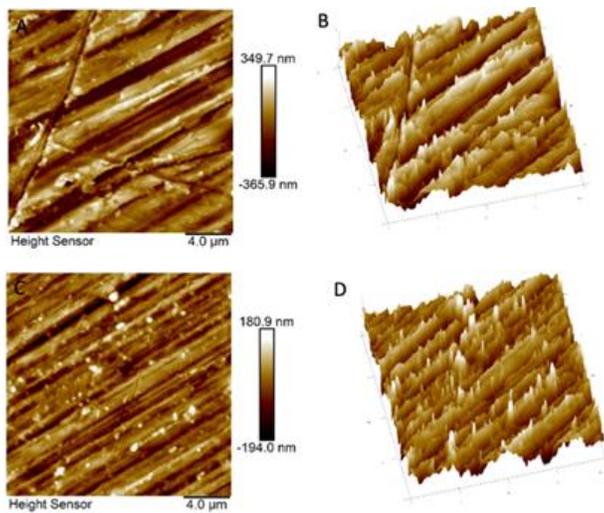


Figura 4. Imágenes representativas en 2D y 3D de la rugosidad de la superficie de discos acrílicos de PMMA obtenidas mediante AFM, polimerizados con polimerización por calor (A, B) y con técnica de microondas (C, D).

Tabla 2. Media \pm desviación estándar de la rugosidad de la superficie de los discos acrílicos de PMMA, R_q , R_a y R_z . *Indica una diferencia estadísticamente significativamente entre ambas técnicas.

Técnica de polimerización	Ra (SD) (nm)	Rq (SD) (nm)	Rz (SD) (nm)
Polimerización por calor	83 ±8.0*	104.2 ±10.8*	152.5 ±42.4*
Microondas	44.6 ±8.8	60.1 ±12.4	55.8 ±11.4

FTIR y Calorimetría

La figura 5 muestra los espectros FTIR del PMMA polimerizado con ambas técnicas, ambos espectros son similares. Y en ellos se identifica la presencia de un pico intenso asociado al estiramiento de C=O a 1724cm⁻¹ alrededor de la huella, así como la vibración del grupo éster C-O a 1147 cm⁻¹. Además, se observan señales de intensidad media a 2900 y 3000 cm⁻¹ correspondientes al estiramiento C-H del grupo metilo (CH₃).

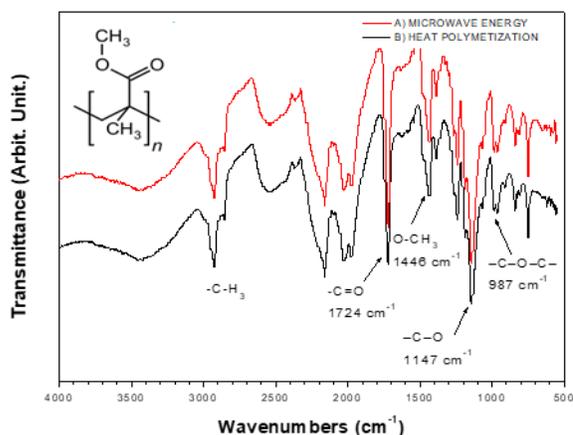


Figura 5. Espectros infrarrojos de los discos acrílicos microondas (A) y polimerización por calor (B).

Los termogramas de ambos ciclos para ambas probetas pueden verse en la Figura 6, indicando un pico exotérmico alrededor de 120 a 150 °C en las probetas polimerizadas por calor durante el primer ciclo de calentamiento, lo que significa que hay monómero residual y es mayor en la polimerización por calor. Asimismo, la

temperatura de transición vítrea (T_g) se observa en torno a los 115 °C para ambos procesos.

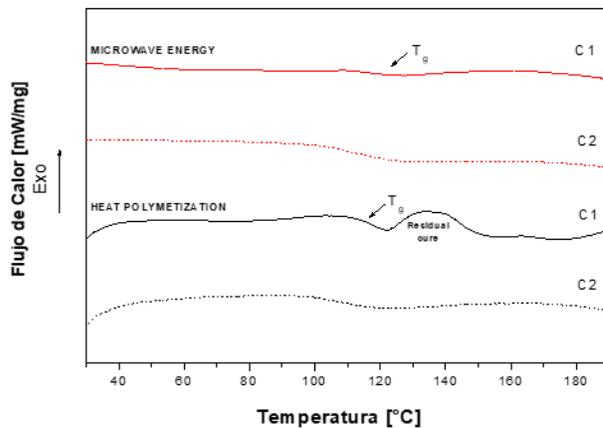


Figura 6. Trazos de calentamiento de los discos acrílicos de PMMA obtenidas con técnica de microondas (A) y por polimerizado con calor (B). C1-Trazado del calentamiento del primer ciclo, y C2-Trazado del calentamiento del segundo ciclo. Los análisis DSC identificaron la estabilidad térmica del PMMA tras los procesos de polimerización (Figura 7). En ambos procesos, la degradación térmica se produce en tres etapas. La primera fue una pérdida de peso del 5,93% para las probetas polimerizadas por microondas y del 4,08% para las probetas polimerizadas por calor. Sin embargo, las probetas polimerizadas por microondas tuvieron una estabilidad térmica ligeramente mayor. La transición terminó a 9 °C más que con el PMMA polimerizado por calor. Posteriormente, se observó la segunda fase de degradación, que concluyó en torno a los 313 °C, con sólo un 3% de diferencia en peso. La máxima degradación del PMMA se produjo, sin embargo, en la tercera transición, en la que el material perdió entre el 78% y el 83% de su peso y terminó a unos 410,78 °C para el PMMA polimerizado por calor y a 426,44 °C para el PMMA polimerizado por microondas

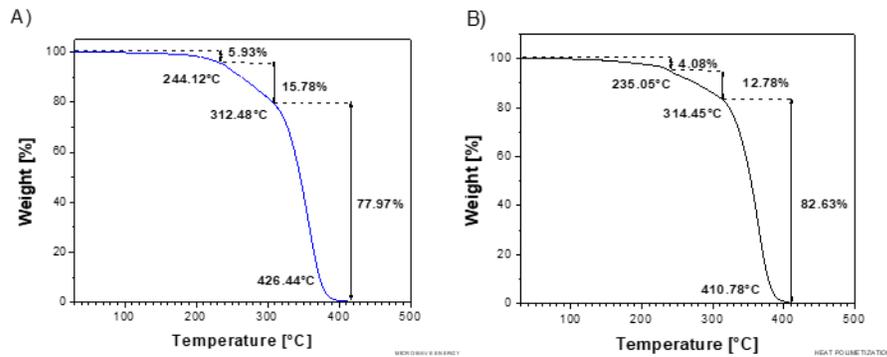


Figura 7. Termogramas de discos PMMA con técnica de microondas (A) y polimerizado por calor (B).

Discusión.

La selección del método de procesamiento, la técnica de polimerización y el material afectan a las propiedades biológicas y mecánicas de una prótesis ocular. En este estudio, se compararon las propiedades termomecánicas y la morfología superficial del PMMA polimerizado por calor y técnica de microondas. Los resultados indicaron mejores propiedades mecánicas y superficiales de los discos de PMMA y de las prótesis oculares curadas con energía de microondas en comparación con la polimerización por calor, con una reducción del monómero residual. Las propiedades térmicas fueron similares para ambos métodos de polimerización. La porosidad de la superficie es una característica indeseable para las prótesis oculares fabricadas con resina acrílica, lo que conlleva un compromiso de las propiedades físicas, mecánicas, higiénicas y estéticas.²⁵ Además, una superficie irregular es incómoda para el paciente y favorece la acumulación de biofilm.²⁶⁻²⁸ La porosidad, definida como una propiedad de los sólidos con presencia de vacíos,²⁹ está influida por la tasa de polimerización, el grosor de las muestras de resina acrílica y la eficacia de la disipación del calor.³⁰ Otros factores relacionados con la aparición de porosidad son la vaporización del monómero sin reaccionar y del polímero de bajo peso molecular cuando la temperatura de una resina alcanza o supera su punto de ebullición. El aire atrapado durante la mezcla, la contracción del monómero durante la polimerización y la presencia de monómero residual son factores que contribuyen a la porosidad. Por lo tanto, es difícil identificar un solo

factor como la causa de la porosidad de la superficie del PMMA.^{31,32} En este estudio, la superficie del PMMA polimerizado por calor mostraba microporosidades, con la polimerización por microondas era más suave y homogénea con algunas zonas de relieve. Yannikakis et al. informaron de que las muestras polimerizadas por calor no presentaban poros y que el bajo porcentaje de poros exhibidos con la polimerización por microondas era de un tamaño clínicamente insignificante.³³ Sus resultados coinciden con los de Reitz et al., que no encontraron diferencias significativas en la porosidad, la dureza y la resistencia transversal entre el uso de la energía de microondas y la polimerización por calor.³⁴ Singh et al., Kartika et al., y Compagnoni et al. concluyeron que la porosidad del procesamiento del acrílico PMMA mediante el uso de la energía de microondas y la polimerización por calor es similar³⁵⁻³⁷) y con la polimerización por microondas, cuando el grosor del PMMA supera los 3 mm, la porosidad superficial aumenta³⁸⁻⁴⁰). Jerolimov et al. informaron de que, dependiendo de los parámetros de polimerización, más del 11% de porosidad se asociaba a una disminución de las propiedades mecánicas, mientras que las porosidades inferiores al 11% eran clínicamente aceptables.²⁸ La falta de consistencia entre esos estudios puede explicarse por las diferentes formas y tamaños de las muestras de PMMA evaluadas.

En el presente estudio, las imágenes de SEM de las superficies de los márgenes externos y de la zona convexa de la parábola de las prótesis oculares polimerizadas por microondas y por calor mostraron un patrón morfológico similar al de la topografía superficial de los discos de PMMA. La topografía de la superficie no fue significativamente diferente entre los discos y en los cortes obtenidos de diferentes superficies de las prótesis oculares. En cambio, en los cortes de las superficies internas de las prótesis oculares se observaron cambios significativos. En las prótesis polimerizadas con energía de microondas, el PMMA estaba más compactado, mientras que las prótesis polimerizadas con calor mostraban una mayor porosidad. Una posible explicación de este resultado es que la energía de microondas genera calor en el interior de la resina acrílica mediante ondas electromagnéticas. Las superficies de los discos polimerizados por calor tenían valores de Ra, Rq y Rmax significativamente mayores que los polimerizados con

energía de microondas. Por lo tanto, según los resultados de morfología y rugosidad de la superficie de este estudio, la polimerización por calor genera una superficie más porosa. La dureza es una propiedad física importante de las resinas acrílicas, y el ensayo de dureza Vickers se ha considerado una herramienta válida para evaluar la dureza y las propiedades viscoelásticas^{41,42}). En este estudio, las muestras polimerizadas por microondas tenían valores de microdureza superficial más altos en las cinco superficies internas evaluadas en las prótesis oculares y en la superficie de los discos que las muestras polimerizadas por calor. Las láminas de PMMA de la superficie central de las prótesis oculares tuvieron los valores más altos de microdureza superficial, lo que puede estar relacionado con el hecho de que el PMMA se compactó más con la polimerización por microondas. En contraste con nuestros resultados, Lai et al., Azzarri et al., y Shlosberg et al. no informaron de diferencias significativas en la microdureza superficial entre la energía de microondas y la polimerización por calor⁴²⁻⁴⁴). Ilbay et al. concluyeron que el PMMA polimerizado con energía de microondas tenía una mejor resistencia mecánica y valores similares de dureza superficial¹⁸). Se ha informado de resultados inconsistentes en cuanto a si la polimerización con energía de microondas aumenta o disminuye los valores de resistencia a la flexión. En el presente estudio, los valores de resistencia a la flexión fueron mayores con la polimerización por microondas que con la polimerización por calor, lo que coincide con Barbosa et al. y Murakami et al.^{45,46}). Por el contrario, Ozkir et al. informaron de que el PMMA polimerizado por microondas tenía una resistencia a la flexión significativamente menor que el PMMA polimerizado por calor⁴⁷). Estudios anteriores han sugerido que el PMMA absorbe pequeñas cantidades de agua por difusión cuando se almacena en agua para eliminar el monómero residual⁴⁸⁻⁵⁰). Las moléculas de agua penetran en la masa del PMMA, interfiriendo en la cadena polimérica, lo que puede alterar las propiedades físicas del polímero, incluida su resistencia. Según la norma ISO 1567²²), la resistencia a la flexión de las resinas acrílicas con polimerización por microondas no debe ser <65 MPa; en este estudio, los valores de resistencia a la flexión de los discos fueron de 101,67 ±3,46 MPa.

El determinante más importante de la resistencia global de la resina acrílica es el grado de polimerización. Blagojevic y Murphy⁵¹ y Azzarri et al.⁴³ demostraron que el método de polimerización afectaba a la resistencia al impacto de las resinas acrílicas y que ésta es mayor en las que se curan utilizando energía de microondas. Powers et al.⁵² informaron de que la resistencia a la flexión está relacionada con la composición de la resina, con su peso y forma molecular, y con la compleción de la polimerización y la formación de cadenas cortas de polímeros de bajo peso molecular.

La presencia de monómero residual está relacionada con la disminución de las propiedades mecánicas⁵³), Mezquita et al.,⁵⁴) Rose et al.,⁵⁵) y Braun et al.,⁵⁰) concluyeron que las sustancias residuales presentes en la masa de resina acrílica polimerizada disminuyen las propiedades físicas. El método convencional de polimerización por calor puede ser de baja temperatura-larga duración a 74° C durante 9 h o de alta temperatura-corta duración a 100 °C durante 20 min. Un aumento de la temperatura puede conducir a una mayor formación de polímero y a una mayor conversión del monómero en polímero. Una reducción de la temperatura puede conducir a una disminución de la formación de polímero y a un aumento de la cantidad de monómero residual. Sumergir las prótesis de PMMA en agua durante 3 días antes de entregarlas a los pacientes reduce significativamente la cantidad de monómero libre liberado, reduciendo el riesgo de toxicidad y alergia. Una limitación de este estudio fue la restringida generalización de nuestros resultados a otros tipos de prótesis oculares. Deberían realizarse más investigaciones para evaluar el comportamiento biológico de las resinas acrílicas para la fabricación de prótesis oculares. La implicación clínica de este estudio es que la resina acrílica PMMA polimerizada por microondas puede producir prótesis oculares con distintos niveles de porosidad. Este estudio representa una caracterización exhaustiva de las propiedades mecánicas y las características clínicamente relevantes de las prótesis oculares.

Conclusiones

Según los resultados obtenidos en este estudio, la polimerización con energía de microondas mejoró las propiedades mecánicas y superficiales del PMMA con respecto a la polimerización por calor. No se observaron cambios significativos en el comportamiento térmico con ninguno de los dos métodos. La polimerización con energía de microondas dio lugar a una superficie más suave y homogénea, con valores de microdureza y resistencia a la flexión más altos que la polimerización por calor. La polimerización por calor convencional dio lugar a una superficie con mayores microporosidades y valores de rugosidad más elevados, con un aumento del monómero residual.

Referencias

- 1) Raizada K, Rani D. Prótesis oculares. *Cont Lens Anterior Eye* 2007; 30: 152-162.
- 2) Kulkarni RS, Kulkarni P, Shah RJ, Tomar B. Prótesis oculares caracterizadas estéticamente. *J Coll Physicians Surg Pak* 2018; 28: 476-478.
- 3) Ruiters S, de Jong S, Mombaerts I. Prótesis oculares a medida. *Eye* 2019; 33: 1158- 1160.
- 4) Mombaerts I, Groet E. Cirugía de ptosis del párpado superior con prótesis ocular preparatoria. *Ophthalmic Plast Reconstr Surg* 2009; 25: 90-93.
- 5) Groth MJ, Bhatnagar A, Clearihue WJ. Eficacia a largo plazo de los implantes de polimetilmetacrilato biomodelado para defectos orbitofaciales. *Arch Facial Plast Surg* 2006;8: 381-389.
- 6) Luparello D, Bruschi S, Verna G, Bogetti P, Datta G, Fracalvieri M, et al. Cranioplastia con polimetilmetacrilato. Consideraciones clínico-estadísticas. *Minerva Chir* 1998; 53: 575-579.
- 7) Korani H, Pine KR, Sood M, Vyas A. Preocupaciones respecto a los portadores de prótesis oculares en la India. *Clin Exp Optom* 2021; 104: 85-89.
- 8) Rokohl AC, Koch KR, Adler W, Trester M, Trester W, Pine NS, et al. Preocupaciones de los pacientes anoftálmicos: una comparación entre los portadores de prótesis oculares de cristal de criolita y polimetilmetacrilato. *Graefes Arch Clin Exp Ophthalmol* 2018; 256:1203-1208.
- 9) Pine K, Sloan B, Stewart J, Jacobs RJ. Preocupaciones de los pacientes anoftálmicos que llevan ojos artificiales. *Clin Exp Ophthalmol* 2011; 39: 47-52.
- 10) Nishii M. Studies on the curing of denture base resins with microwave irradiation: With particular reference to heatcuring resins. *J Osaka Dent Univ* 1968; 2: 23-40.
- 11) Kimura H, Teraoka F, Ohnishi H, Saito T, Yato M. Applications of microwave for Dental technique (Part 1): dough-forming and curing of acrylic resins. *J Osaka Univ Dent Sch* 1983; 23: 43-49.
- 12) Kimura H, Teraoka F, Saito T. Applications of microwave for dental technique (Part 2): adaptability of cured acrylic resins. *J Osaka Univ Dent Sch* 1984; 23: 43-9.
- 13) Palaskar JN, Singh S, Mittal S. Evaluación y comparación de diferentes técnicas

De polimerización, ciclos de curado y espesores de dos materiales de base de dentadura. *Indian J Dent Res* 2019; 30: 583-589.

14) Selecman AM, Brodine BA. Procesamiento por microondas del poli(metilmetacrilato): Un documento técnico. *J Prosthodont*. 2019: 94-96

15) Madan G, Madan S, Madan G. Comparación del curado del polimetilmetacrilato mediante baño de agua caliente convencional y energía de microondas. *Int J Dent Clin* 2014; 6: 10-13.

16) Compagnoni MA, Barbosa DB, de Souza RF, Pero AC. El efecto de los ciclos de polimerización en la porosidad de la resina base para prótesis dental procesada por microondas. *J Prosthet Dent* 2004; 91: 281-285.

17) Singh S, Palaskar JN, Mittal S. Evaluación comparativa de las porosidades Superficiales en la resina acrílica polimerizada por calor convencional curada por baño de agua y energía de microondas con la resina acrílica microondulada curada por energía de microondas. *Contemp Clin Dent* 2013; 4: 147-151

18) Ilbay SG, Güvener S, Alkumru HN. Procesamiento de prótesis dentales mediante una técnica de microondas. *J Oral Rehabil* 1994; 21: 103-109.

19) Spartalis GK, Cappelletti LK, Schoeffel AC, Michel MD, Pegoraro TA, Arrais CA, et al. Efecto de los ciclos de polimerización convencionales en baño de agua y experimentales en microondas sobre las propiedades de flexión de las resinas acrílicas base para prótesis. *Dent Mater J* 2015; 34: 623-628.

20) Lung CYK, Darvell BW. Minimización del monómero residual inevitable en el Acrílico de la base de la dentadura. *Dent Mater* 2005; 21: 1119-1128.

21) Bayraktar G, Guvener B. Influence of polymerization method, curing process, and length of time of storage in water on the residual methyl methacrylate content in dental acrylic resins. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 2006; 76: 340-345.

22) Organización Internacional de Normalización. ISO 1567:1999. Dentistry – Denture base polymers. <http://www.iso.ch/iso/en/prods-services/ISOstore/store.html>.

23) Ayaz EA, Durkan R, Koroglu A, Bagis B. Efecto comparativo de diferentes

técnicas de polimerización sobre el monómero residual y las propiedades de dureza de las resinas de prótesis dentales basadas en PMMA. *J Appl Biomater Funct Mater* 2014; 12: 228-233.

24) Especificación revisada de la Asociación Dental Americana nº 12 para polímeros de base de prótesis. *J Am Dent Assoc* 1975; 90: 451-458.

25) Singh S, Palaskar JN, Mittal S. Evaluación comparativa de las porosidades Superficiales en la resina acrílica polimerizada por calor convencional curada por baño de agua y energía de microondas con la resina acrílica microondulada curada por energía de microondas. *Contemp Clin Dent* 2013; 4: 147-151.

26) Fernandes AU, Goiato MC, dos Santos DM. Efecto del envejecimiento y del espesor en la microdureza superficial de la resina acrílica y del botón ocular. *Cont Lens Anterior Eye* 2009; 32: 283-287.

27) Fernandes AU, Portugal A, Veloso LR, Goiato MC, Santos DM. Evaluación de La resistencia a la flexión de dos resinas acrílicas termopolimerizables para ojos artificiales. *Braz Oral Res* 2009; 23: 263-267.

28) Jerolimov V, Brooks SC, Huggett R, Bates JF. Curado rápido de materiales acrílicos de base para prótesis. *Dent Mater* 1989; 5: 18-22.

29) Tager A: *Physical Chemistry of Polymers*. Moscú, Editorial Mir; 1978, p. 593-627.

30) Pero AC, Barbosa DB, Marra J, Ruvolo-Filho AC, Compagnoni MA. Influencia del método de polimerización por microondas y del espesor en la porosidad de la resina acrílica. *J Prosthodont* 2008; 17: 125-129.

31) Keller JC, Lautenschlager EP. Reducción de la porosidad y su efecto asociado en la resistencia a la tracción diametral de las resinas activadas. *J Prosthet Dent* 1985; 53: 374-379

32) Wolfaardt JF, Cleaton-Jones P, Fatti P. The occurrence of porosity in a heat Cured poly(methyl methacrylate) denture base resin. *J Prosthet Dent* 1986; 55: 393-400

33) Yannikakis S, Zissis A; Polyzois, Andreopoulos A. Evaluation of porosity in Microwave processed acrylic resin using photographic method. *J Prosthet Dent* 2002; 87; 613-619

34) Reitz PV, Sanders JL, Levin B. The curing of denture acrylic resins by microwave

energy: physical properties. Quint Int 1985; 8: 547-551.

35) Singh S, Palaskar JN, Mittal S. Evaluación comparativa de las porosidades superficiales en la resina acrílica polimerizada por calor convencional curada por baño de agua y energía de microondas con la resina acrílica microondulada curada por energía de microondas. Contemp Clin Dent 2013; 4: 147-151.

36) Kartika UK, Agrawal B, Yadav NS, Singh PP, Rahangdale T. The effect of Microwave processing and use of antimicrobial agent on porosity of conventional heat cured denture base resin: Un estudio in vitro. J Indian Prosthodont Soc 2015; 15: 257-262.

37) Compagnoni MA, Barbosa DB, de Souza RF, Pero AC. El efecto de los ciclos de polimerización en la porosidad de la resina base para prótesis dental procesada por microondas. J Prosthet Dent 2004; 91: 281-285.

38) Truong VT, Thomasz FG. Comparación de las resinas acrílicas para prótesis Dentales curadas con agua hirviendo y energía de microondas. Aust Dent J 1988; 33: 201-204.

39) Alkhatib MB, Goodacre CJ, Swartz ML, Munoz-Viveros CA, Andres CJ. Comparación de las resinas de base de prótesis polimerizadas por microondas. Int J Prosthodont 1990; 3:249-255.

40) Al Doori D, Huggett R, Bates JF, Brooks SC. Una comparación de las resinas acrílicas para bases de prótesis dentales polimerizadas por irradiación de microondas y por sistemas convencionales de curado en baño de agua. Dent Mater 1988; 4: 25- 32

41) Polyzois GL, Zissis AJ, Yannikakis SA. The effect of glutar-aldehyde and Microwave disinfection on some properties of acrylic denture resin. Int J Prosthodont. 1995; 8(2): 150-154.

42) Lai CP, Tsai MH, Chen M, Chang HS, Tay HH. Morfología y propiedades de las Resinas acrílicas para prótesis dentales curadas por energía de microondas y baño de agua convencional. Dent Mater 2004; 20: 133-141.

43) Azzarri MJ, Cortizo MS, Alessandrini JL. Efecto de las condiciones de curado sobre las propiedades de una resina acrílica base para prótesis dental polimerizada por microondas. J Dent 2003; 31: 463-468.

- 44) Shlosberg SR, Goodacre CJ, Munoz CA, Moore BK, Schnell RJ. Polimerización por energía de microondas de la resina base para prótesis de poli(metilmacrilato). *Int J Prosthodont* 1989; 2: 453-458.
- 45)Barbosa DB, de Souza RF, Pero AC, Marra J, Compagnoni MA. Resistencia a la Flexión de resinas acrílicas polimerizadas por diferentes ciclos. *J Appl Oral Sci*. 2007; 15: 424-428.
- 46) Murakami N, Wakabayashi N, Matsushima R, Kishida A, Igarashi Y. Effect of highpressure polymerization on mechanical properties of PMMA denture base resin. *J Mech Behav Biomed Mater*. 2013; 20: 98-104.
- 47) Ozkir SE, Yilmaz B, Unal SM, Culhaoglu A, Kurkcuoglu I. Efecto de las condiciones de polimerización por calor y microondas en la resistencia a la flexión del polimetilmacrilato. *Eur J Dent* 2018; 12: 116-119.
- 48) Anusavice KJ. *Phillips: Materiais Dentarios*, 11ª ed. Río de Janeiro: Guanabara Koogan, 2005: 679-714.
- 49) Austin AT, Basker RM. The level of residual monomer in acrylic denture base materials with particular reference to a modified method of analysis. *Br Dent J*. 1980; 149: 281-286.
- 50)Braun KO, Mello JA, Rached RN, Del Bel Cury AA. Textura superficial y algunas propiedades de las resinas acrílicas sometidas a pulido químico. *J Oral Rehabil* 2003;30: 91-98.
- 51)Blagojevic V, Murphy VM. Polimerización por microondas de materiales de base para prótesis. Un estudio comparativo. *Journal of Oral Rehabilitation* 1999; 26: 804-808.
- 52) Powers JM, Sakaguchi RL. *Craig's Restorative Dental Materials*, 12th edn. St Louis:Elsevier 2006: 513-554.
- 53)Consani RL, Folli BL, Nogueira MC, Correr AB, Mesquita MF. Efecto de los ciclos de polimerización sobre el brillo, la rugosidad, la dureza y la resistencia al impacto de las resinas acrílicas. *Braz Dent J* 2016; 27: 176-80.
- 54) Mesquita MF, Domitti SS, Consani S, Cardoso LAM, Sobrinho LC. Efecto del Pulido químico sobre la dureza superficial de las resinas acrílicas. *Rev Paul Odontol* 1995; 18: 2227.

55) Rose EC, Bumann J, Jonas IE, et al. Contribución a la evaluación biológica de los materiales acrílicos de ortodoncia. Medición de su producción de monómero residual y citotoxicidad. J Orofac Orthop 2000; 61: 246-257.