

Um Estudo Qualitativo por Espectroscopia de Fluorescência e por Termogravimetria de uma Resina de Nanopartículas: Uma Avaliação do Efeito de Diferentes Fontes de Luz

Aline B. Denis^a, Maurício B. Amaral^b, Cristina A. Diagone^a, Ana M. G. Plepis^a, Rommel B. Viana^{a*}

^a*Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, USP, São Carlos-SP, Brasil.*

^b*Bioengenharia, Universidade de São Paulo, USP, São Carlos-SP, Brasil.*

Article history: Received: 12 September 2015; revised: 03 December 2015; accepted: 15 February 2016. Available online: 31 March 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.17807/orbital.v8i2.791>

Abstract: The objective of this study was to qualitatively analyze the polymerization of a nanoparticle resin; the method used combined a fluorescence spectroscopy technique with the use of Rhodamine dye. For comparative purposes, differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TG/DTG) were also used. The nanoparticle resin used in this study was the commercial resin Filtek Supreme. To evaluate susceptibility to the effect of various source activations, a halogen lamp, a LED lamp and an argon laser were used. To compare three light sources, the same wavelength was applied using each device for the same exposure time. The fluorescence intensity values were lower over the first millimeters with the use of the halogen lamp because the Rhodamine dye was less diffused in those samples, indicating a higher degree of polymerization. The highest fluorescence intensity values were observed in the group that was polymerized using the argon laser, indicating that the dye was more diffused in those samples due to a lower degree of polymerization.

Keywords: nanoparticle; fluorescence; polymerization; thermogravimetry

1. INTRODUÇÃO

O uso das técnicas diretas de avaliação de profundidade de polimerização está sendo cada vez mais utilizado, devido a sua maior sensibilidade [1-12]. Dentre esses métodos destacam-se a espectroscopia (FT-IR e Raman), que são métodos que se baseiam nas vibrações moleculares e a análise térmica [a calorimetria diferencial exploratória (DSC) e a análise termogravimétrica (TGA), que é baseada na mensuração da quantidade de calor gerado por toda a amostra durante a polimerização. Dentre estes métodos podemos destacar as técnicas de espectroscopia vibracional como o FT-IR e o Raman, ou mesmo técnicas de análise térmica como a DSC ou mesmo a TGA. As técnicas de análise térmica são técnicas muito utilizadas para a caracterização de materiais, já que por meio do aumento controlado da temperatura é possível observar as características do material. Estas técnicas estão sendo também empregadas na avaliação da profundidade de polimerização como a DSC [1-3], a TGA [4-6] e a

fotocalorimetria [6], assim como outras técnicas como a espectroscopia de infravermelho [7-10] e Raman [11, 12]. Neste ponto é importante salientar que há uma ausência na literatura de estudos envolvendo a técnica de espectroscopia de fluorescência para avaliação de resinas compostas.

Andrade [13] demonstrou a utilização de um corante fluorescente (a rodamina 6G), na avaliação da profundidade de polimerização e vulnerabilidade físico-química de resinas compostas, a partir da confecção de corpos-de-prova utilizando diferentes resinas, diferentes aparelhos, e fazendo uso de diferentes tempos de exposição. Após a confecção estes corpos foram armazenados em rodamina 6G a 0,1% em etilenoglicol durante 0, 24 e 48 horas. Passados os períodos de imersão, foram obtidos uma fatia de resina composta com 1,5 mm de espessura de corpo-de-prova com o intuito de traçar o perfil espacial de fluorescência, assim como calcular o coeficiente de difusão. A partir destes resultados, o autor verificou que a resina composta híbrida Z-100

*Corresponding author. E-mail: rommelbv@yahoo.com.br

teve os menores valores de difusão, quando comparado com as resinas A110 e a P-60. Além destes resultados, houve uma tendência de a difusão diminuir com o tempo de imersão de 24 e 48 horas, bem como quando se aumentou o tempo de exposição de 40 para 60 segundos e a lâmpada halógena determinou uma difusão significativamente menor do que o corpo-de-prova.

O propósito deste estudo será uma análise qualitativa da polimerização de uma resina de nanopartículas aplicando a técnica de espectroscopia de fluorescência, e realizando uma avaliação comparativa a partir da calorimetria exploratória diferencial (DSC) e uma análise termogravimétrica (TG/DTG). No caso da resina de nanopartículas, será utilizado a resina comercial composta Filtek Supreme. Para avaliar o efeito de diferentes fontes de ativação, será empregado o uso de uma lâmpada halógena, uma LED e um laser de argônio. Neste ponto, é importante mencionar que a maioria dos trabalhos quando compraram as diferentes fontes de luz utilizaram diversos aparelhos fotoativadores sem uma padronização da intensidade de luz, e muitas vezes utilizaram diferentes tempos de exposição, desta forma dificultando uma comparação entre eles devido à presença de muitas variáveis. Portanto, em nosso trabalho será possível realizar uma comparação das três diferentes fontes de luz, onde a única variável entre tais fontes será o comprimento de onda que é próprio de cada um dos aparelhos que utilizamos neste estudo.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Para o presente estudo foi utilizada a resina composta Filtek Supreme / 3M-ESPE na cor A2B (lote 4EK) que possui uma combinação de nanopartículas de sílica não-aglomeradas cujo tamanho é de 20 nm, e de partículas nanoaglomeradas formadas por partículas de zircônia/sílica com tamanho que variam de 5 a 20 nm. O tamanho médio dos aglomerados varia entre 0,6 a 1,4 micron. Já a matriz orgânica desta resina é composta dos monômeros Bisfenol glicidil dimetacrilato (Bis-GMA) e o trietileno glicol dimetacrilato (TEGMA).

Neste estudo também foram utilizadas três fontes de luz para fotoativação dos corpos-de-prova: Lâmpada halógena (Optilux 501/ Demetron-Kerr/ número de série- 5815687), LED (Lec MMÓptics/ protótipo), Laser de argônio (INNOVA-100/Coherent- número de série 3240). As densidades

de potência dos aparelhos foram mensuradas e padronizadas por meio de um potenciômetro (Fieldmaster/ Coherent, sendo que a Intensidade (I) é igual a Potência sobre a Área ($I = P/A$). Neste estudo padronizamos a intensidade da luz emitida em 600 mW cm^{-2} , enquanto que o tempo de exposição foi de 40 segundos para todos os equipamentos. A única variável foi o comprimento de onda que é próprio de cada um dos aparelhos que utilizamos neste estudo. Para verificação do espectro de emissão dos três aparelhos (a lâmpada halógena, o LED e o laser de argônio) foi utilizado um espectrofotômetro USB 2000.

Os corpos-de-prova foram confeccionados em matriz de teflon, com uma perfuração central cilíndrica de 5 mm de diâmetro e 3 mm de profundidade, sendo essa seccionada transversalmente a cada 1mm. Esta matriz foi desenvolvida neste estudo com a finalidade de avaliar separadamente as profundidades de polimerização da resina fotoativada sem a necessidade de seccionamento dos corpos-de-prova. Os corpos-de-prova foram divididos de acordo com a fonte fotoativadora (Lâmpada Hálógena, LED e Laser de Argônio) e a profundidade de polimerização (primeiro, segundo e terceiro milímetros). Todas as análises foram realizadas em triplicata.

Para as análises térmicas foram utilizados os corpos-de-prova das diferentes fontes de luz. Após o tempo de armazenagem, estes foram moídos e pesados em uma balança analítica de precisão. Foram utilizados aproximadamente 8 mg dos corpos-de-prova moídos dos primeiros e terceiros milímetros e a resina não polimerizada para a análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e somente os primeiros milímetros das três diferentes fontes de luz e da resina não polimerizada para a análise termogravimétrica. Já as medidas de DSC e TG/DTG foram empregadas para o acompanhamento da variação de energia envolvida durante o processo de aquecimento do material, sob uma atmosfera dinâmica de ar (60 mL min^{-1}) e um aparelho (TA INSTRUMENTS DSC-2010 e TGA-050) acoplado a um microcomputador. As curvas DSC foram obtidas utilizando uma porta amostra de alumínio não hermético, com uma razão de aquecimento $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em faixa de temperatura de 0 a $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$. No caso das curvas de TG/DTG a temperatura variou de 0 a $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Na avaliação por espectroscopia de fluorescência, os corpos-de-prova depois de armazenados por 24 horas e Rodamina 6G e secos

conforme foi descrito acima e foram levados ao aparelho de espectroscopia de fluorescência (Spectral Fluorescence System for Diagnosis/ SPECTR-CLUSTER) que possui um laser Nd:YAG com comprimento de onda de 532 nm de excitação. Foram realizadas três medidas no topo do primeiro e segundo milímetro e a base do terceiro milímetro de cada corpo-de-prova, que foram fotoativadas por meio das diferentes fontes de luz. Neste estudo não foi possível uma comparação estatística entre estes vários testes pelo fato deles não serem quantitativos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os corpos-de-prova polimerizados, tanto com

a lâmpada halógena, LED e com o laser de argônio, apresentaram-se mais estáveis termicamente em relação à resina não polimerizada com o inicio da decomposição acima de 200 °C, decompondo-se em apenas duas etapas, enquanto que a resina não polimerizada apresentou cinco etapas de decomposição. Na região de 204 a 445 °C o material polimerizado apresentou uma perda de aproximadamente 18% em uma única etapa, enquanto que o material não polimerizado teve uma perda semelhante, no entanto neste caso ocorreu em duas etapas como pode ser visto na Figura 1. Esta primeira etapa foi de 204 a 315 °C onde houve a perda de 5,6%, enquanto que a segunda etapa foi de 315 a 445 °C sendo a perda de 11,6% mostrado mais claramente e a partir das curvas de DTG.

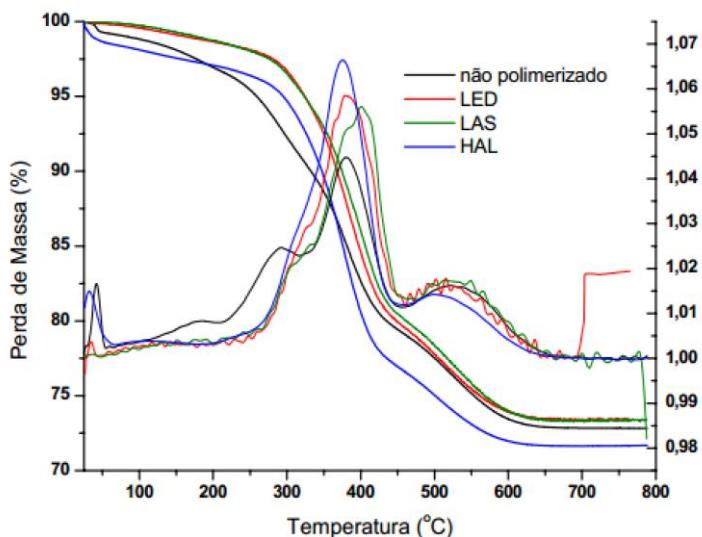


Figura 1. Curvas termogravimétricas para a resina não-polimerizada e polimerizada com 1 mm de profundidade aplicando a lâmpada halógena (HAL), LED e o laser de argônio (LAS) (ar 10 °C min⁻¹)

A curva de DSC (Figuras 2 e 3) da resina não polimerizada mostra um evento endotérmico em 142 °C, que é atribuído à presença dos monômeros presentes na amostra, o que não é observado nas resinas polimerizadas com espessuras de 1 e 3 mm. Foi observado também um pico exotérmico na região 370-420 °C atribuído à degradação da parte orgânica da resina, sendo o mesmo observado nas avaliações termogravimétricas. Nesta decomposição da matriz orgânica é possível observar algumas diferenças no tamanho e posicionamento dos picos em relação às diferentes fontes de luz e profundidades de polimerização. Uma explicação para esta diferença de tamanho nos picos pode estar relacionada à quantidade de cadeias poliméricas que foram

formadas durante a polimerização. Também foi observado uma mesma tendência nos resultados quando comparamos com as análises por FT-IR desta mesma resina [8], onde foram detectados maiores picos para a lâmpada halógena, seguido pelo LED e pelo laser de argônio. Quando comparamos o primeiro e o terceiro milímetro de profundidade, é importante comentar que este evento pode estar relacionado à quantidade de cadeias poliméricas que foram formadas durante a polimerização.

Já os gráficos de espectroscopia de fluorescência estão separados por profundidade de polimerização e comparando-se as três fontes de luz (a lâmpada halógena, o LED e o laser de argônio). Na Figura 4, podemos observar o gráfico das médias de

intensidade de fluorescência dos corpos-de-prova polimerizados nos três diferentes milímetros de profundidade de polimerização. Na Figura 4a estão os resultados para 1 mm, na Figura 4b para o 2 mm e a Figura 4c para o resultado com 3 mm. Um aspecto

semelhante que pode ser visto na Figura 4d é que quanto maior a intensidade de fluorescência menor será a polimerização no corpo-de-prova, independente da quantidade do corante Rodamina que penetrou na amostra.

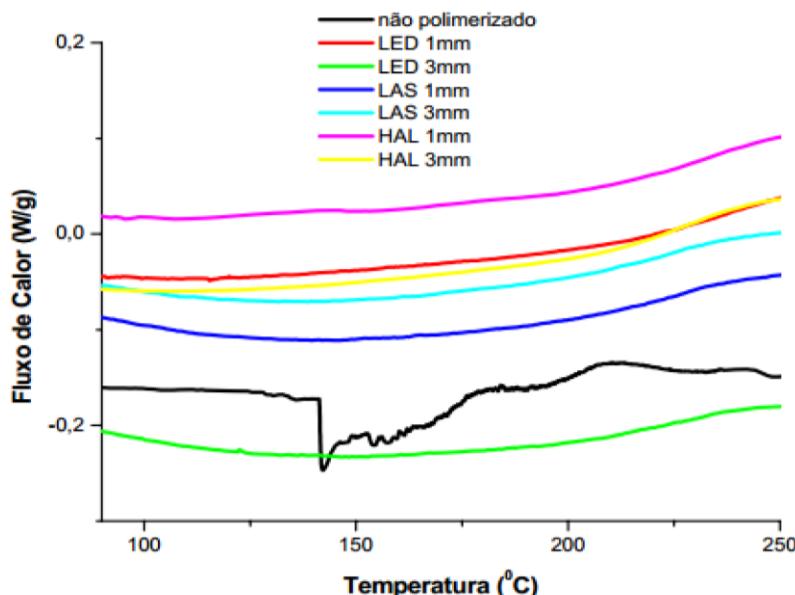


Figura 2. Curvas DSC para a resina não-polimerizada e polimerizada (com 1 e 3 mm de profundidade) aplicando a lâmpada halógena (HAL), LED e o laser de argônio (LAS).

No teste de espectroscopia de fluorescência, foi possível observar nos gráficos a nítida diferença entre as profundidades de polimerização, sendo que para a lâmpada halógena os valores de intensidade de fluorescência variaram de ~36 no primeiro milímetro, a ~59 no terceiro milímetro. Para o LED os valores variaram de ~44 para o primeiro milímetro, a ~55 para o terceiro milímetro, enquanto que com o laser de argônio a variação para o primeiro e terceiro milímetro foi de ~47 e ~57, respectivamente.

Em relação às fontes de luz, observamos que os valores de intensidade de fluorescência foram menores nos primeiros milímetros para a lâmpada halógena, isto é, o corante Rodamina se difundiu menos nestes corpos-de-prova indicando um maior grau de polimerização destas amostras. Já os maiores valores de intensidade de fluorescência foram observados no grupo polimerizado com o laser de argônio, significando que o corante se difundiu mais nestes corpos-de-prova devido ao menor grau de polimerização. Portanto, para o teste com o uso da espectroscopia de fluorescência foi possível verificar que quanto maior a profundidade de polimerização,

maiores serão os resultados detectados na intensidade de fluorescência, observando desta maneira uma maior penetração do corante nas maiores profundidades, demonstrando assim que o terceiro milímetro apresentou uma menor polimerização que o primeiro e o segundo milímetro.

Neste ponto é importante lembrar que o equipamento de LED não produz luz visível pelo aquecimento de filamentos metálicos, mas pelas características próprias de um semicondutor [14-16]. Como um semicondutor para produzir luz necessita da aplicação de uma tensão para vencer a barreira de energia interna, e quando uma tensão é aplicada entre estes dois semicondutores haverá a passagem de elétrons resultando em um fluxo de elétrons. Toda esta movimentação gera fôtons em uma faixa estreita do comprimento de onda (próximo de 470 nm) e desta forma os LEDs produzem uma luz divergente e não coerente com a lâmpada halógena, concentrando-se dentro de um estreito espectro de emissão de luz visível e muito próximo ao pico de absorção máxima da canforquinona [14-16].

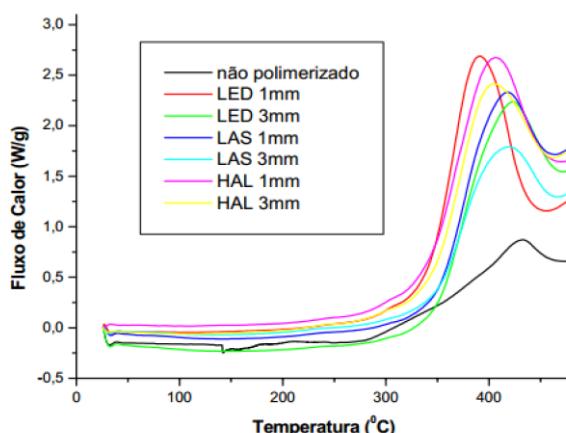


Figura 3. Curvas DSC em menor escala para a resina não-polimerizada e a resina polimerizada (com 1 e 3 mm de profundidade) aplicando a lâmpada halógena (HAL), LED e o laser de argônio (LAS).

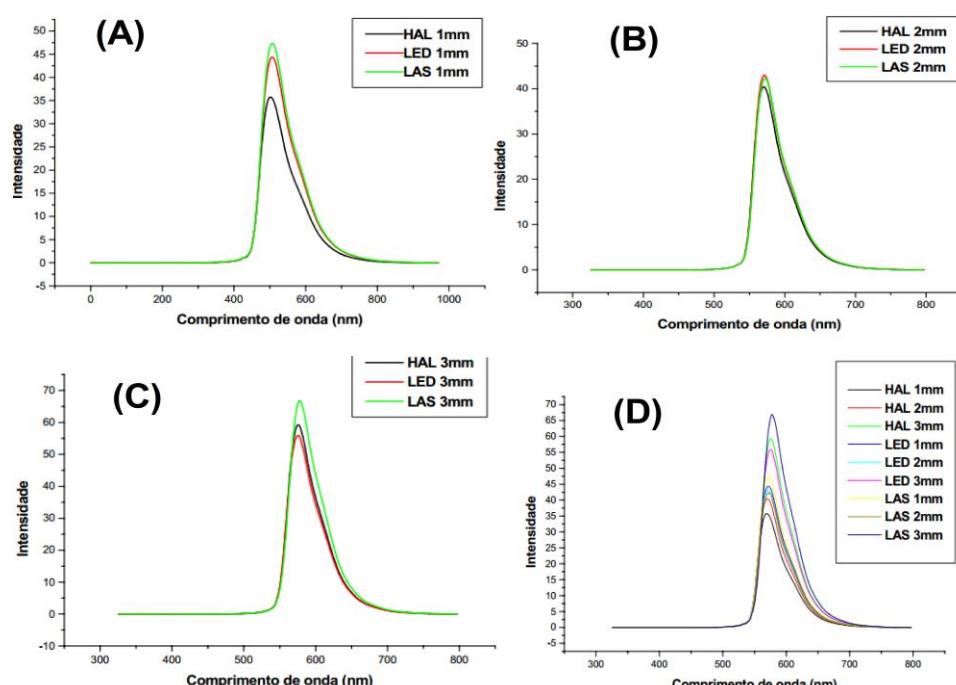


Figura 4. Curvas médias de intensidade de fluorescência das amostras confeccionadas aplicando os aparelhos de lâmpada halógena (HAL), LED e o laser de argônio (LAS) para o primeiro (1 mm), segundo (2 mm) e terceiro (3 mm) milímetro de profundidade do corpo-de-prova

Um fator que pode estar relacionado com o melhor desempenho da lâmpada halógena, é o fato deste aparelho produzir feixes infravermelhos o que pode levar a um aumento de temperatura. Segundo Hansen e Asmussen [17], alguns aparelhos podem causar uma espécie de polimerização complementar devido ao alto calor gerado durante a fotopolimerização, favorecendo a cinética da polimerização que permite, ao final, um maior número de monômeros reagidos [18]. Um caso distinto é o laser de argônio, pois este laser tem como

meio ativo o gás de argônio que é caracterizado pelo tipo de fôtons produzidos, o qual permanece em uma mesma frequência e não diverge. Além disto, a faixa do espectro de energia do laser de argônio é compatível com a ativação da canforquinona em 488 nm [19].

Se compararmos os nossos resultados com a literatura, em relação às diferentes fontes de luz, é possível observar que uma série de estudos concordam no sentido da lâmpada halógena demonstrar um melhor desempenho que o aparelho de

LED [20-22], entretanto existem trabalhos que demonstram uma melhor efetividade de polimerização com os aparelhos de LED [23] e com o aparelho de laser de argônio [19, 24]. No entanto, vale lembrar neste ponto que diferente deste trabalho vários destes estudos mencionados acima aplicaram diferentes intensidades de luz para cada um dos aparelhos. Em nosso estudo, quando empregado a mesma intensidade e o mesmo tempo de exposição para cada fonte de luz, os aparelhos de LED produziram valores muito próximos dos demais nestas condições. Neste ponto é importante comentar que existem outros estudos que não encontraram grandes diferenças em relação às fontes de luz na fotoativação de resinas compostas, principalmente quando utilizaram testes mecânicos [8, 25, 26].

4. CONCLUSÃO

Este estudo teve como objetivo a avaliação qualitativa da espectroscopia de fluorescência na análise de polimerização de resinas de nanopartículas. Para a avaliação por espectroscopia de fluorescência os corpos-de-prova foram inicialmente armazenados em um meio com o corante Rodamina 6G e depois levados ao equipamento para análise. Utilizando a espectroscopia de fluorescência foi possível observar uma nítida diferença entre as profundidades de polimerização, no entanto os valores foram mais intensos para a lâmpada halógena do que com as outras duas fontes de luz. Já as fontes LED e laser de argônio apresentaram valores semelhantes na análise da polimerização da resina. Também foi possível concluir que quanto maior a profundidade de polimerização, maiores serão os resultados detectados na intensidade de fluorescência, devido a uma maior penetração do corante nas maiores profundidades. Por outro lado, a técnica incremental com pequenas camadas de resina composta até no máximo 2 mm demonstraram ser a melhor escolha para a prática clínica na confecção de restaurações dentárias (independente da fonte de luz utilizada), onde foi demonstrado as melhores propriedades físicomecânicas e consequentemente maior longevidade para restauração.

5. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo aporte financeiro. R. B. Viana agradece à CAPES pela bolsa de pesquisa.

6. REFERÊNCIAS E NOTAS

- [1] Viljanena, E. K.; Skrifvarsb, M.; Vallittua, P. K. *Dental Mater.* **2003**, 23, 1420. [\[CrossRef\]](#)
- [2] Apicella, A.; Simeone, M.; Aversa, R.; Lanza, A.; Apicella D. *Dent Mater.* **2005**, 21, 954. [\[CrossRef\]](#)
- [3] Rigoli, I. C.; Cavalheiro, C. C. S.; Neumann, M. G. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, 112, 679. [\[CrossRef\]](#)
- [4] Brandt, W. C.; Silva, C.G.; Frollini, E.; Souza-Junior, E. J.; Sinhoreti, M. A. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **2013**, 24, 21. [\[CrossRef\]](#)
- [5] Mendes, L. C.; Tedesco, A. D.; Miranda, M. S.; Benzi, M. R.; Chagas, B. S. *Polym. Test.* **2005**, 24, 963. [\[CrossRef\]](#)
- [6] Kim, W. -S.; Park, K. -S.; Nam, J. H.; Shin, D.; Jang, S.; Chung, T. -Y. *Thermochim. Acta* **2010**, 498, 117. [\[CrossRef\]](#)
- [7] Sideridou, I.; Tserki, V.; Papanastasiou, G. *Biomaterials* **2002**, 23, 1819. [\[CrossRef\]](#)
- [8] Denis, A. B.; Plepis, A. M. G.; Viana, R. B. *Acta Scient. Tech.* **2013**, 35, 407. [\[CrossRef\]](#)
- [9] Denis, A. B.; Viana, R. B.; Plepis, A. M. G. *Laser Phys.* **2012**, 22, 1099. [\[CrossRef\]](#)
- [10] Collares, F. M.; Portella, F. F.; Leitune, V. C.; Samuel, S. M. *Braz Oral Res.* **2014**, 28, 9. [\[CrossRef\]](#)
- [11] Miletic, V.; Santini, A. *J. Dent.* **2012**, 40, 106. [\[CrossRef\]](#)
- [12] Shin, W. S.; Li, X. F.; Schwartz, B.; Wunder, S. L.; Baran, G. R. *Dent. Mater.* **1993**, 9, 317. [\[CrossRef\]](#)
- [13] Andrade, L. E. H; Estudo da difusão de um corante orgânico em resinas compostas polimerizadas por duas fontes de luz: avaliação através de espectroscopia de fluorescência, 2004. 116f. Tese. Faculdade de Odontologia, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.
- [14] Jandt, K. D.; Mills, R. W.; Blackwell, G. B.; Ashworth, S. H. *Dent. Mater.* **2000**, 16, 41. [\[CrossRef\]](#)
- [15] Jandt, K. D.; Mills, R. W. *Dent. Mater.* **2013**, 29, 605. [\[CrossRef\]](#)
- [16] Leprince, J. G.; Palin, W. M.; Hadis, M. A.; Devaux, J.; Leloup, G. *Dent. Mater.* **2013**, 29, 139. [\[CrossRef\]](#)
- [17] Hansen, E. K.; Asmussen, E. *Eur. J. Oral Sci.* **1993**, 101, 62. [\[CrossRef\]](#)
- [18] Lovell, L. G.; Newman, S. M.; Bowman, C. N. *J. Dent. Res.* **1999**, 78, 1469. [\[CrossRef\]](#)
- [19] Vargas, M. A.; Cobb, D. S.; Schmit, J. L. *Oper Dent.* **1998**, 23, 87. [\[PubMed\]](#)
- [20] Kurachi, C.; Tuboy, A. M.; Magalhães, D. V.; Bagnato, V. S. *Dent. Mater.* **2001**, 17, 309. [\[CrossRef\]](#)
- [21] Leonard, D. L.; Charlton, D. G.; Roberts, H. W.; Cohen, M. E. *J. Esthet. Restor. Dent.* **2002**, 14, 286. [\[CrossRef\]](#)
- [22] Mills, R. W.; Uhl, A.; Jandt, K. D. *Brit. Dent. J.* **2002**, 193, 459. [\[CrossRef\]](#)
- [23] Bala, O.; Olmez, A.; Kalayci, S. *J. Oral Rehabil.* **2005**, 32, 134. [\[CrossRef\]](#)
- [24] Cobb, D. S.; Vargas, M. A.; Rundle, T. *J. Esth. Rest. Dent.* **2007**, 13, 142. [\[CrossRef\]](#)
- [25] Yoon, T. H.; Lee, Y. K.; Lim, B. S.; Kim, C. W. *J. Oral Rehabil.* **2002**, 29, 1165. [\[CrossRef\]](#)
- [26] Micali, B.; Basting, R. T. *Braz. Oral Res.* **2004**, 18, 266. [\[CrossRef\]](#)