



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
BACHARELADO EM FÍSICA

LUCAS FREITAS BIZERRA

**INFLUÊNCIA DO PRÉ-AQUECIMENTO DA RESINA FILTEK™ UNIVERSAL NAS
PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS**

MARINGÁ – PR
2023

LUCAS FREITAS BIZERRA

**INFLUÊNCIA DO PRÉ-AQUECIMENTO DA RESINA FILTEK™ UNIVERSAL NAS
PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, como requisito para a obtenção do título de Bacharel em Física.

Orientadora: Prof^a. Dra. Lidiane Vizioli de Castro Hoshino

MARINGÁ

2023

LUCAS FREITAS BIZERRA

**INFLUÊNCIA DO PRÉ-AQUECIMENTO DA RESINA FILTEK™ UNIVERSAL NAS
PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, como requisito para a obtenção do título de Bacharel em Física.

Orientadora: Prof^a. Dra. Lidiane Vizioli de Castro Hoshino

BANCA EXAMINADORA:

Professora Dra. Lidiane Vizioli de Castro Hoshino - Orientadora
Universidade Estadual de Maringá – UEM

Professora Dra. Ylla Grasielle dos Santos Alves
Universidade Estadual de Maringá - UEM

Professor Dr. Vitor Santaella Zanuto
Universidade Estadual de Maringá - UEM

Maringá, 30 de março de 2023

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a minha família, minha mãe Maria, meu irmão mais velho Wagner e ao irmão mais novo Caio, por todo o incentivo e todo o carinho.

Agradeço profundamente à minha orientadora Prof^a. Dra. Lidiane por aceitar a orientação no prazo final do projeto, por toda orientação e toda compreensão.

Agradeço a todos os colegas que fiz durante o curso, em especial os do grupo PET-Física, todas as conversas, todas as horas de estudo, todos os desafios e todas as conquistas.

Resumo

As resinas odontológicas são materiais desenvolvidos para restaurar estruturas dentárias. O pré-aquecimento de resinas odontológicas melhora as propriedades físico-químicas do material, contribuindo para a longevidade das restaurações. Neste viés, o objetivo deste trabalho foi avaliar as alterações físico-químicas causadas pelo aquecimento de uma resina composta utilizada em restaurações de dentes anteriores e posteriores, por meio da espectroscopia Raman. Os resultados mostraram diferenças espectrais no grupo aquecido quando comparado ao grupo controle, indicando alterações físico-químicas. A Análise de Componentes Principais (PCA) foi aplicada aos espectros para discriminar as diferentes temperaturas. No carregamento do primeiro componente principal (PC1), observou-se que as bandas centradas em 1639, 1026 e 996 cm^{-1} , associadas a ligações C=C, C-O-C e Si-O, respectivamente, apresentam grande contribuição para diferenciar os espectros. Para quantificar as bandas, calculou-se a área sob a curva de cada região por meio de integral. Os resultados mostraram diferença estatisticamente significativa entre as temperaturas inicial (20°C) e final (70°C).

Palavras chave: Resina composta, aquecimento e espectroscopia Raman.

Abstract

Dental resins are materials developed to restore dental structures. The preheating of dental resins improves the physicochemical properties of the material, contributing to the longevity of restorations. Therefore, the objective of this study was to evaluate the physicochemical changes caused by heating a composite resin used in restorations of anterior and posterior teeth, through Raman spectroscopy. The results showed spectral differences in the heated group when compared to the control group, indicating physicochemical alterations. Principal Component Analysis (PCA) was applied to the spectra to discriminate the different temperatures. When loading the first principal component (PC1), it was observed that the bands centered at 1639, 1026 and 996 cm^{-1} , associated with C=C, C-O-C and Si-O bonds, respectively, present a great contribution to differentiate the spectra. To quantify the bands, the area under the curve of each region was calculated by means of an integral. The results showed a statistically significant difference between the initial (20 °C) and final (70 °C) temperatures.

Keywords: Composite resin, heating and Raman spectroscopy.

Lista de figuras

Figura 1: Estrutura molecular dos monômeros MMA, BisGMA, TEGDMA e UDMA (BARATIERI, 2011).....	15
Figura 2: Espalhamento Stokes, Rayleigh e Anti-stokes. No qual ev é a energia, h é a constante de Planck, ν_0 é a frequência de vibração fundamental, que depende da molécula incidida.....	18
Figura 3: Resina composta Filtek™ universal em cápsula.....	20
Figura 4: Figura esquemática do espectrômetro Raman confocal com sistema de controle de temperatura acoplado.....	21
Figura 5: Espectros Raman das amostras. (A) Grupo mantido a temperatura de 20 °C por 60 minutos. (B) Grupo aquecido a temperaturas de 20, 45 e 70 °C.....	23
Figura 6: (A) Análise de Componentes Principais (PCA) obtida a partir de espectros Raman das amostras durante o aquecimento. (B) Espectro de carga do primeiro componente principal (PC1).....	25
Figura 7: Área sob a curva obtida por meio de integral para as bandas que apresentam a maior variação entre o conjunto de dados. One-way ANOVA seguido do teste de Tukey. * $p < 0,05$ comparado ao grupo controle (20 °C). ns indica que não há diferença estatística comparado ao grupo controle (20 °C).	26

Lista de tabelas

Tabela 1: Classificação de compósitos odontológicos e indicações para o uso.....	13
Tabela 2: Propriedades de materiais restauradores compósitos.....	16

Sumário

1. Introdução.....	9
2. Fundamentação Teórica.....	11
2.1 Resina Composta.....	11
2.2 Espectroscopia Raman.....	17
3. Materiais e Métodos.....	20
3.1 Resina Composta.....	20
3.2 Grupos Experimentais.....	21
3.3 Espectroscopia Raman.....	21
4. Resultados e Discussão.....	22
4.1 Avaliação das propriedades físico-químicas da resina composta durante aquecimento.....	22
5. Conclusão.....	28
6. Perspectivas.....	29
7. Referências.....	30

1. Introdução

As resinas compostas desempenham um papel importante dentro da odontologia em razão da sua grande aplicabilidade clínica, sendo amplamente utilizadas em restaurações diretas de dentes anteriores (incisivos e caninos) e posteriores (pré-molares e molares) (ANTONOV, 2016).

Estes materiais são constituídos basicamente por uma matriz orgânica, matriz inorgânica e o agente de união, sendo características variáveis de um material para outro (ANUSAVICE, 2013). A matriz orgânica inclui um sistema de monômero, um sistema iniciador para polimerização de radicais livres, e estabilizadores para maximizar a estabilidade de armazenamento das resinas compostas não polimerizadas e a estabilidade química da resina polimerizada (PEUTZFELDT, 1997). A matriz inorgânica é constituída de partículas como vidro, quartzo e/ou sílica fundida (BAYNE, 2019). As ligações químicas entre a matriz orgânica e inorgânica ocorrem por meio do agente de união e geralmente usa-se o silano, que apresenta grupos funcionais que ligam quimicamente estas matrizes (PEUTZFELDT, 1997). Um sistema ativador-iniciador faz parte da composição das resinas compostas, sendo responsável por converter as moléculas dos monômeros presentes no material em longas cadeias poliméricas (ANUSAVICE, 2013).

No processo de conversão dos monômeros em polímeros, ocorre a contração do material. Essa contração ocorre quando os monômeros da resina, durante a polimerização se aproximam estabelecendo, entre si, ligações covalentes, fazendo com que haja uma redução de volume, ou seja, a resina sofre uma contração volumétrica e conseqüente desenvolvimento de tensões de polimerização (SCHNEIDER, 2010).

Uma técnica que vem sendo estudada para melhorar o desempenho da resina composta proposta por alguns pesquisadores é a realização de um pré-aquecimento deste material. Entretanto, há poucos relatos na literatura sobre o efeito do pré-aquecimento nas propriedades físico-químicas. Nesse viés, fazem-se necessários estudos que avaliem as alterações físico-químicas causadas pelo pré-aquecimento.

Sendo assim, o objetivo deste trabalho é avaliar as alterações físico-químicas causadas pelo pré-aquecimento de uma resina composta odontológica utilizada em restaurações de dentes anteriores e posteriores.

Este trabalho se divide em cinco capítulos. O primeiro e corrente, faz uma contextualização sobre o estudo abordado, motivação e seus objetivos. O segundo

capítulo trata de uma revisão bibliográfica sobre as características das resinas odontológicas e espectroscopia Raman. No terceiro capítulo é apresentada a parte experimental do trabalho contendo informações sobre a resina e as configurações experimentais da técnica utilizada. No quarto e quinto capítulos contêm resultados e discussão, e conclusão, respectivamente.

2. Fundamentação Teórica

Neste capítulo serão apresentadas algumas características das resinas compostas e da espectroscopia Raman, para melhor compreensão dos resultados obtidos de modo a auxiliar na análise dos resultados.

2.1 Resina Composta

Resinas são substâncias naturais (extraídas de árvores) ou sintéticas (formadas por polímeros), amplamente utilizadas em várias áreas da indústria devido a suas propriedades físico-químicas, como: resistência térmica, resistência à compressão e rigidez, seja na produção de tintas, produtos plásticos, materiais dentários entre outros, sendo talvez a mais famosa a resina epóxi. Já um compósito, por definição, é um material formado por dois ou mais componentes com propriedades físico-químicas distintas, de modo que as propriedades do compósito sejam superiores às propriedades individuais dos componentes (ANUSAVICE, 2013).

Resinas compostas restauradoras são uma classe de materiais utilizados em intervenções odontológicas como restaurações diretas e indiretas, forramento de cavidades, selantes de fissuras, coroas, restaurações provisórias, cimento para próteses e aparelhos ortodônticos, cimentos endodônticos, entre outras aplicações (FERNANDES, 2014).

Existem inúmeras resinas compostas, mas geralmente elas são formadas por uma matriz orgânica (cadeia polimérica de alta densidade de ligações), essa matriz serve como um "esqueleto" da resina, reforçados com partículas de carga mineral dispersas na matriz, isto é, partículas inorgânicas de vidro e/ou resina orgânica que servem para melhorar as propriedades mecânicas da resina, juntamente com um agente de união silano que serve para garantir que a matriz e as partículas de carga estarão ligadas quimicamente. Além disso, as resinas compostas podem conter outros elementos como agentes ativadores-iniciadores que convertem os monômeros em longas cadeias poliméricas e pigmentos que tem como objetivo tornar o resultado final o mais natural possível (ANUSAVICE, 2013; FERNANDES, 2014).

Nos últimos anos, as tecnologias acerca das resinas odontológicas têm se desenvolvido e atraído o olhar de dentistas e pesquisadores devido às vantagens estéticas e de aplicações (FERNANDES, 2014). Até pouco tempo atrás a referência para restaurações dentárias era o amálgama, uma liga metálica de prata e mercúrio. Apesar de funcional, existiam dois problemas: a questão estética não muito agradável

e a presença do mercúrio, embora o mercúrio seja tóxico para nós humanos não existem evidências de que o desgaste do amálgama com o tempo causasse problemas de saúde (FERNANDES, 2014; PEUTZFELDT, 2017).

Um dos principais, se não o principal, objetivo da ciência dos materiais é encontrar o material ideal. Para os materiais dentários é encontrar um material que seja biocompatível, resistente às condições do ambiente bucal e esteticamente agradável. Ao longo dos anos, inúmeros materiais já foram testados como materiais restauradores ou como próteses: rochas, conchas, dentes de outros humanos, marfim, metais e ligas metálicas, entre outros (ANUSAVICE, 2013).

No começo do século XX o principal material restaurador era o silicato que conseguia liberar flúor, prevenindo a cárie, mas o silicato se desgasta facilmente sendo necessário refazer o procedimento em poucos anos, hoje em dia ele ainda é utilizado, mas quase que exclusivamente em dentes de leite. Para substituir o silicato vieram as resinas acrílicas, essas tinham um bom apelo estético, não se dissolvem nos fluidos orais, tinham um custo de produção baixo e eram fáceis de manusear, mas elas tinham uma resistência à compressão relativamente baixa, contração e expansão térmicas relativamente altas fazendo com que, ao consumir alimentos muito quentes ou muito frios, haja a possibilidade de surgir fendas nas cavidades dentárias que favorecem o acúmulo de bactérias, aumentando a chance de infecções (ANUSAVICE, 2013; BAYNE, 2019; FERRACANE, 2010).

A partir da segunda metade do século XX, começaram a surgir novas tecnologias que supriam os problemas da resina acrílica, ao adicionar partículas de carga (quartzo). A resina acrílica mantinha suas características, se tornava mais resistente ao desgaste e mais resistente à temperatura (ANUSAVICE, 2013). Em 1962, Raphael L. Bowen, desenvolveu um novo compósito muito importante na ciência dos materiais e apesar das inúmeras inovações tecnológicas ele continua sendo utilizado até hoje. Ele sintetizou um monômero de alta densidade chamado bisfenol A diglicidil éter dimetacrilato (bisGMA) e que é usado como matriz resinosa e também desenvolveu um composto orgânico chamado "agente de união silano" para unir quimicamente à matriz bisGMA as partículas de carga, gerando uma resina composta melhor que a resina acrílica. Apesar de haver diversos avanços nessa área, os mais recentes buscaram inovar nas partículas de carga, reduzindo o tamanho dessas partículas e com isso surgiram classificações de compósitos com base no tipo ou dimensão das partículas de carga, como mostrado na Tabela 1 (PEUTZFELDT, 1997; ANUSAVICE, 2013; CHEN, 2010; BAYNE, 2019).

Tabela 1: Classificação de compósitos odontológicos e indicações para o uso.

Classe de compósitos	Tamanho da partícula	Uso clínico
Tradicional (microparticulados)	1 a 50 μm , vidro ou sílica	Áreas de grande solicitação mecânica
Híbridos (partículas grandes)	(1) 1 a 20 μm , vidro (2) 40 nm, sílica	Áreas de grande solicitação mecânica onde o polimento também é importante (classes I, II, III e IV)
Híbridos (partículas médias)	(1) 0,1 a 10 μm , vidro (2) 40 nm, sílica	Áreas de grande solicitação mecânica onde o polimento também é importante (classes III e IV)
Híbridos (partículas pequenas/finas ou mini particulados)	(1) 0,1 a 2 μm , vidro (2) 40 nm, sílica	Áreas de solicitação mecânica moderada onde o polimento é extremamente importante (classes III e IV)
Nano-híbridos	(1) 0,1 a 2 μm , vidro ou micropartículas de resina (2) \leq 100 nm, nanopartículas	Áreas de solicitação mecânica moderada onde o polimento é extremamente importante (classes III e IV)
Híbridos condensáveis	Híbrido de partículas médias ou pequenas, mas com maior quantidade de carga	Áreas onde a condensação do compósito é desejável (classes I e II)
Híbridos fluidos	Híbrido de partículas médias, com distribuição mais estreita de tamanho de partículas	Áreas onde o escoamento do compósito é desejável e/ou onde o acesso é difícil (classe II)
Microparticulado homogêneo	40 nm, sílica	Áreas de baixa solicitação mecânica e áreas subgingivais que requeiram excelente polimento e brilho
Microparticulado heterogêneo	(1) 40 nm, sílica (2) partículas de resina pré-polimerizadas contendo sílica de 40 nm	Áreas de baixa solicitação mecânica e áreas subgingivais onde a redução da contração é essencial
Compósitos nanoparticulados	< 100 nm, sílica ou zircônia Nanopartículas ou	Áreas anteriores e livres de contato

	nano-aglomerados independentes, distribuídos homoganeamente	
--	---	--

As resinas compostas são constituídas basicamente por uma matriz orgânica, uma matriz inorgânica e um agente de união, sendo características variáveis de um material para outro (LUTZ, 1983); (BARATIERI, 2011); (ANUSAVICE, 2013) (PEUTZFELDT, 2017).

A matriz orgânica é o "corpo" dos compósitos odontológicos, elas são formadas por monômeros que ao sofrer uma reação química (a interação com raios UV, por exemplo) formam estruturas de alta densidade de ligação. Os principais monômeros utilizados como matriz resinosa são combinações de dimetacrilato aromático e/ou alifático, bisGMA, diuretano dimetacrilato (UDMA) e outros monômeros, por conta da baixa contração de polimerização (~0,9%) (PEUTZFELDT, 1997; FERRACANE,2006; BARATIERI, 2011; BAYNE, 2019).

A proporção de cada monômero depende do procedimento a ser realizado, e tanto o bisGMA quanto o UDMA são extremamente viscosos o que torna a manipulação um desafio. Mas ao adicionar monômeros menos viscosos como o dimetacrilato de trietileno glicol (TEGDMA) e metil metacrilato (MMA), consegue-se uma textura pastosa mais fácil de manipular. Infelizmente, monômeros menos viscosos tendem a sofrer um fenômeno chamado contração de polimerização, isso acontece porque, ao realizar ligações covalentes, as moléculas do monômero se aproximam e conseqüentemente o volume final da resina fica menor, por isso é importante dosar as quantidades de monômeros dependendo do caso a ser tratado. O MMA faz parte da cadeia molecular dos demais monômeros (Fig. 1) e é uma molécula isolada altamente reativa devido ao seu tamanho e à presença de duplas ligações que participam do processo de polimerização (PEUTZFELDT, 1997; FERRACANE,2006; BARATIERI, 2011; BAYNE, 2019).

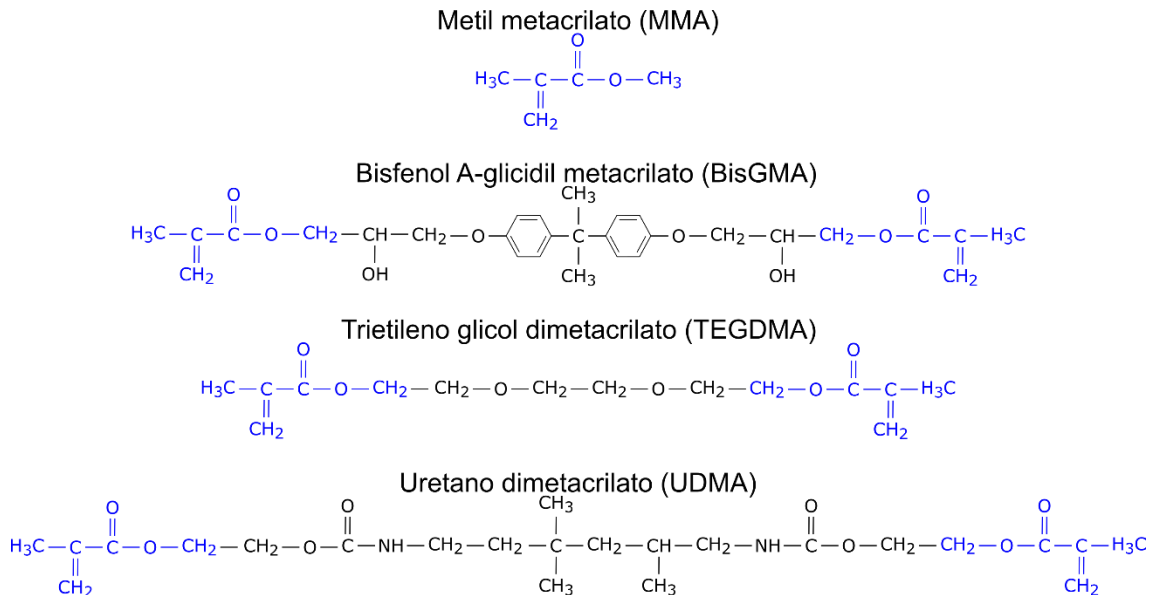


Figura 1: Estrutura molecular dos monômeros MMA, BisGMA, TEGDMA e UDMA (BARATIERI, 2011).

A matriz inorgânica é constituída por partículas de carga como vidro, quartzo e/ou sílica fundida. Esses compostos melhoram as propriedades físicas e mecânicas da resina, como resistência à compressão, resistência à tração, rigidez, tenacidade, reduz a contração de polimerização, reduz a contração e a expansão térmica, facilita a manipulação, melhora a radiopacidade e diminui a absorção de água (ANUSAVICE, 2013).

Diversas cargas minerais já foram usadas para fortalecer a matriz resinosa, vidros de borossilicato, quartzo fundido, silicato de alumínio, silicato de lítio-alumínio, fluoreto de itérbio e vidros de bário, estrôncio, zircônio, e zinco, a proporção também depende algumas variáveis, mas normalmente ocupa de 30 a 70% do volume total da resina, ou 50 a 80% do peso total (ANUSAVICE, 2013). A Tabela 2 contém dados de algumas propriedades e as compara com a resina acrílica, os vários tipos de compósitos e com a estrutura dentária natural (ANUSAVICE, 2013).

Tabela 2: Propriedades de materiais restauradores compósitos.

Característica/ Propriedade	Acrílico Sem Carga	Tradicional	Híbrido Partículas Pequenas	Híbrido (Universal)	Microparticulado	Híbrido Fluido	Híbrido Condensável	Esmalte	Dentina
Tamanho (mm)	-	8-12	0,5-3	0,4-1,0	0,04-0,4	0,6-1,0	Fibroso	-	-
Carga inorgânica (% volume)	0	60-70	65-77	60-65	20-59	30-55	48-67	-	-
Carga inorgânica (% peso)	0	70-80	80-90	75-80	35-67	40-60	65-81	384	-
Resistência à compressão (MPa)	70	250-300	350-400	300-350	250-350	-	-	10	297
Resistência à tração (MPa)	24	50-65	75-90	40-50	30-50	-	40-45	84	58
Módulo de elasticidade (GPa)	2,4	8-15	15-20	11-15	3-6	4-8	3-13	-	18
Coefficiente de expansão térmico-linear (ppm/°C)	92,8	25-35	19-26	30-40	50-60	-	-	-	-
Sorção de água (mg/cm ³)	1,7	0,5-0,7	0,5-0,6	0,5-0,7	1,4-1,7	-	-	350- 430	-
Dureza Knoop (KHN)	15	55	50-60	50-60	25-35	-	-	-	68
Contração de polimerização (%)	8-10	-	2-3	2-3	2-3	3-5	2-3	2	-
Radiopacidade (mm Al)	0,1	2-3	2-3	2-4	0,5-2	1-4	2-3		1

Um agente de união é responsável por unir as ligações químicas que ocorrem entre a matriz orgânica e inorgânica, geralmente usa-se o silano que apresenta grupos funcionais que ligam quimicamente estas matrizes. O silano é uma molécula que cria ligações covalentes com a carga enquanto copolimeriza com os monômeros, assim transferindo as tensões que a resina sofre para a carga que é mais resistente (PEUTZFELDT, 1997; ANUSAVICE, 2013).

O processo de conversão de monômeros em polímeros pode ocorrer de duas maneiras, por meio de uma ativação química ou fotoativação, utilizando um sistema constituído por um ativador e um iniciador.

A ativação química ocorre em materiais que possuem duas pastas, um acelerador (ativador) e um iniciador. O processo da ativação química ocorre por meio de adição de radicais livres instantes após a mistura do ativador com o iniciador. A desvantagem desse tipo de material é conseguir uma mistura homogênea, o que é difícil devido à rápida polimerização que ocorre (ANUSAVICE, 2013).

Para corrigir os defeitos das resinas quimicamente ativadas foram desenvolvidas resinas fotoativadas. A resina é armazenada "pronta para uso" numa seringa à prova de luz, sendo composta por uma molécula fotossensível, como canforoquinona, e uma amina, de modo que quando é ativada pelo aparelho fotoativador, ocorre polimerização (ANUSAVICE, 2013). Esse método não exige mistura, então existe pouca porosidade e conseqüentemente propriedades mecânicas melhores. Não possui aminas aromáticas que oxidam, garantindo estabilidade de cor e o tempo do procedimento é facilmente controlado pelo profissional (ANUSAVICE, 2013).

2.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica espectroscópica que permite a análise de materiais através da interação da luz com as moléculas. Ela é baseada na detecção da luz espalhada inelasticamente por uma amostra quando ela é iluminada por uma fonte de luz monocromática. É um método de análise qualitativo e quantitativo capaz de identificar a composição química do material observado, tem um tempo de análise curto, é uma técnica não destrutiva, não invasiva e não requer complexas preparações de amostras, tornando-a uma técnica amplamente utilizada em diversas áreas, como química, biologia, ciência dos materiais, entre outras. Além disso, a espectroscopia

Raman pode ser utilizada em amostras sólidas, líquidas ou gasosas, tornando-a uma técnica muito versátil (SALA, 2008; MAIA, 2017).

Em 1928, o físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman descobriu que a luz espalhada por um uma amostra é diferente da luz incidida e essa diferença depende da molécula atingida. A luz espalhada pela amostra apresenta uma variação de energia que depende das vibrações moleculares do material, essas vibrações podem ser rotacionais, translacionais, vibracionais e eletrônicas. Cada uma dessas vibrações acontece em regiões distintas do espectro eletromagnético, as transições eletrônicas ocorrem na região do ultravioleta e do visível. Rotações puras ocorrem na região de micro-ondas ou no infravermelho distante, enquanto as às transições vibracionais moleculares ocorrem na região do infravermelho médio do espectro. As transições vibracionais são mais interessantes para a espectroscopia Raman, pois elas estão relacionadas com as ligações químicas presentes nas moléculas (SALA, 2008; MAIA, 2017).

Quando a luz incidente interage com as moléculas da amostra, parte dessa energia é absorvida e a outra parte é espalhada. A luz espalhada pode apresentar dois tipos de interesse: o tipo do espalhamento Rayleigh e o tipo do espalhamento Raman (espalhamento Stokes e anti-Stokes). O tipo do espalhamento Rayleigh é quando a luz espalhada possui a mesma energia da luz incidente, enquanto o tipo do espalhamento Raman é quando a luz espalhada possui uma energia diferente da luz incidente, que é o tipo de espalhamento de maior interesse da espectroscopia Raman (Fig. 2); (SALA, 2008).

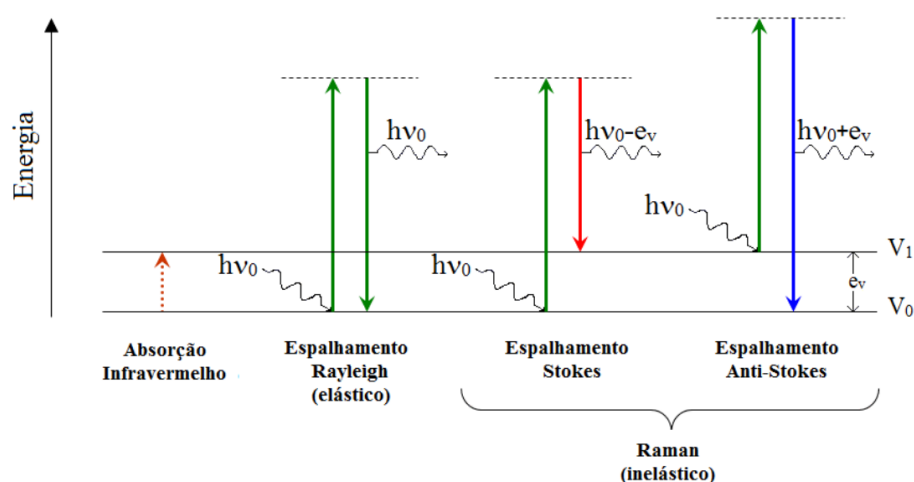


Figura 2: Espalhamento Stokes, Rayleigh e Anti-stokes. No qual e_v é a energia, h é a constante de Planck, ν_0 é a frequência de vibração fundamental, que depende da molécula incidida.

A energia da luz no espalhamento Raman depende das vibrações moleculares presentes na amostra. As moléculas podem absorver a energia da luz incidente e entrar em um estado excitado. Em seguida, as moléculas podem voltar para o seu estado fundamental, perdendo a energia absorvida. Nesse processo, a energia perdida é emitida na forma de fótons com uma energia diferente da energia da luz incidente. Essa diferença de energia é chamada de deslocamento Raman. O deslocamento Raman é medido em um espectro Raman, que é um gráfico que apresenta a intensidade da luz espalhada em função do deslocamento Raman. O espectro Raman fornece informações sobre as vibrações moleculares presentes na amostra, permitindo a identificação de moléculas e a caracterização de sua estrutura química (SALA, 2008; MAIA, 2017).

Nos dias atuais, a principal fonte de luz monocromática é o laser, tendo diferentes tipos de laser para diferentes comprimentos de onda. Lasers de íons de argônio operam entre 457,9, 488 e 514,5 nm (correspondente ao azul e verde), íons de kriptônio entre 530,9, 657,1 e 676 nm (amarelo e vermelho), Hélio-neônio em 632,8 nm (também próximo ao vermelho), lasers de estado sólido de diodo em 785 e 830 nm (vermelho e infravermelho). Ainda é possível acoplar um microscópio ao espectrômetro tornando a análise mais completa, ela ainda pode ser feita em um ponto específico, ao longo de uma linha ou numa região através da técnica de mapeamento (MAIA, 2017).

3. Materiais e Métodos

Neste capítulo há uma descrição sobre a composição da resina Filtek™ universal e as condições experimentais da técnica utilizada.

3.1 Resina Composta

Foi utilizada a resina composta Filtek™ universal em cápsula (A2, 3M) desenvolvida para restaurações estéticas diretas em dentes anteriores e posteriores (Fig. 3). Em sua composição, as partículas de carga são uma combinação de sílica nanométrica não-aglomerada/não-agregada, zircônia nanométrica não-aglomerada/não-agregada, aglomerados de zircônia e sílica (compostos de partículas de sílica e de zircônia nanométricas) e aglomerados de partículas nanométricas de trifluoreto de itérbio. A carga inorgânica é aproximadamente 76,5% em peso (58,4% em volume) sendo composta por dimetacrilato de uretano aromático (AUDMA), diuretano dimetacrilato (UDMA) e 1,12-dodecano dimetacrilato (DDDMA). Além de água, óxido de titânio, pigmentos. A versão em cápsula pode ser aquecida antes do uso até 70 °C, para utilizá-la em consistência mais fluida, por no máximo 1 hora.



Figura 3: Resina composta Filtek™ universal em cápsula.

3.2 Grupos Experimentais

As amostras foram divididas em dois grupos. O grupo 1 (Controle) é composto por amostras que foram mantidas a 20 °C por uma hora. O grupo 2 (Aquecida) é composto por amostras que foram aquecidas até 70 °C por uma hora. Durante o aquecimento as amostras foram mantidas a 20 °C por 5 minutos, 45 °C por 5 minutos e 70 °C por 50 minutos.

3.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman das amostras em função da temperatura foram obtidos por meio de um espectrômetro Raman confocal (SENTERRA, Bruker Optik GmbH) com um sistema de controle de temperatura acoplado (T95, Linkam Scientific) (Fig. 4). A amostra foi condicionada na câmara com janelas de quartzo e refrigerada à nitrogênio líquido. Foi utilizado laser de excitação em 785 nm e potência nominal de 20 mW, sendo focado na amostra por uma lente objetiva de magnitude de 20x. A abertura confocal selecionada foi uma fenda retangular de 50x1000 μm para obter maior contribuição da amostra. Cada espectro é uma média de 20 varreduras com 3 s de tempo de integração, resolução espectral de 3-5 cm^{-1} na região entre 1740 - 290 cm^{-1} . Os espectros foram corrigidos por linha de base e normalizados pelo vetor normalização.

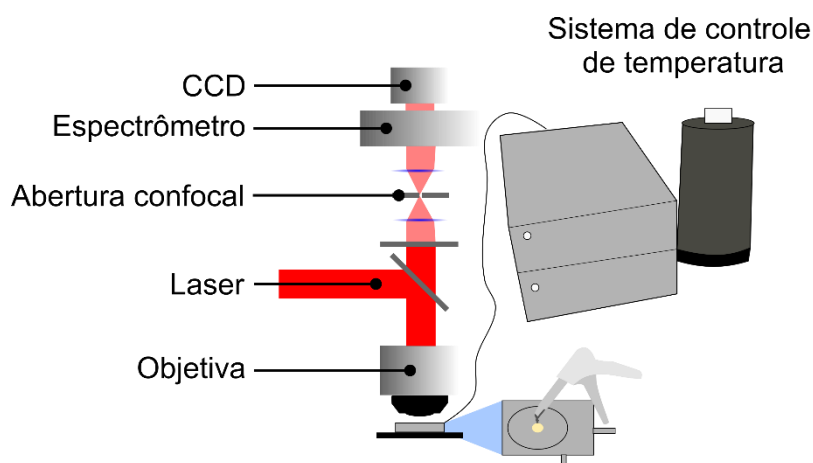


Figura 4: Figura esquemática do espectrômetro Raman confocal com sistema de controle de temperatura acoplado.

4. Resultados e Discussão

Neste trabalho avaliamos *in vitro*, por meio da espectroscopia Raman, as alterações das propriedades físico-químicas de uma resina composta em função da temperatura.

4.1 Avaliação das propriedades físico-químicas da resina composta durante aquecimento

Em odontologia, as resinas compostas são materiais amplamente utilizados como restauradores devido à sua aparência semelhante ao dente, por apresentar fácil manuseio e tempo de trabalho controlado. A polimerização das resinas compostas relaciona-se diretamente com seu desempenho mecânico. Caso não ocorra uma conversão adequada dos monômeros presentes no material em polímeros, os monômeros não reagidos podem tornar a matriz polimérica susceptível a reações de degradação, resultando em uma baixa durabilidade. Assim, o pré-aquecimento de resinas compostas antes da manipulação tem sido utilizado para reduzir sua viscosidade, melhorar sua adaptação marginal e melhorar a convergência, aumentando a mobilidade de monômeros e radicais (KARACOLAK, 2018).

As amostras de resina composta do grupo controle foram mantidas a temperatura de 20 °C (temperatura ambiente) por 60 minutos para verificar possíveis alterações devido ao laser de excitação, que incide sobre a amostra durante a análise, e tempo de exposição à luz fora da cápsula. Desta maneira, foram obtidos espectros após 5, 10 e 60 minutos de exposição do material (Fig. 5A). As atribuições dos principais picos identificados estão indicadas na Fig. 5 (KHAN, 2017; CATALÁN, 2022). Os resultados mostraram que não ocorreram alterações espectrais durante os intervalos de tempo analisados, desta maneira, qualquer alteração observada nos espectros após aquecimento será resultante da variação de temperatura.

As amostras de resina composta do grupo aquecido foram mantidas a temperatura de 20 °C (temperatura ambiente) por 5 minutos, 45 °C por 5 minutos e 70 °C por 50 minutos. O intervalo de tempo de 5 minutos durante a subida da rampa de temperatura foi escolhido para que ocorresse a termalização completa da amostra antes da obtenção de cada espectro (Fig. 5B). Os resultados mostraram que é quase imperceptível notar as alterações espectrais que ocorreram durante a variação de temperatura no intervalo de tempo analisado.

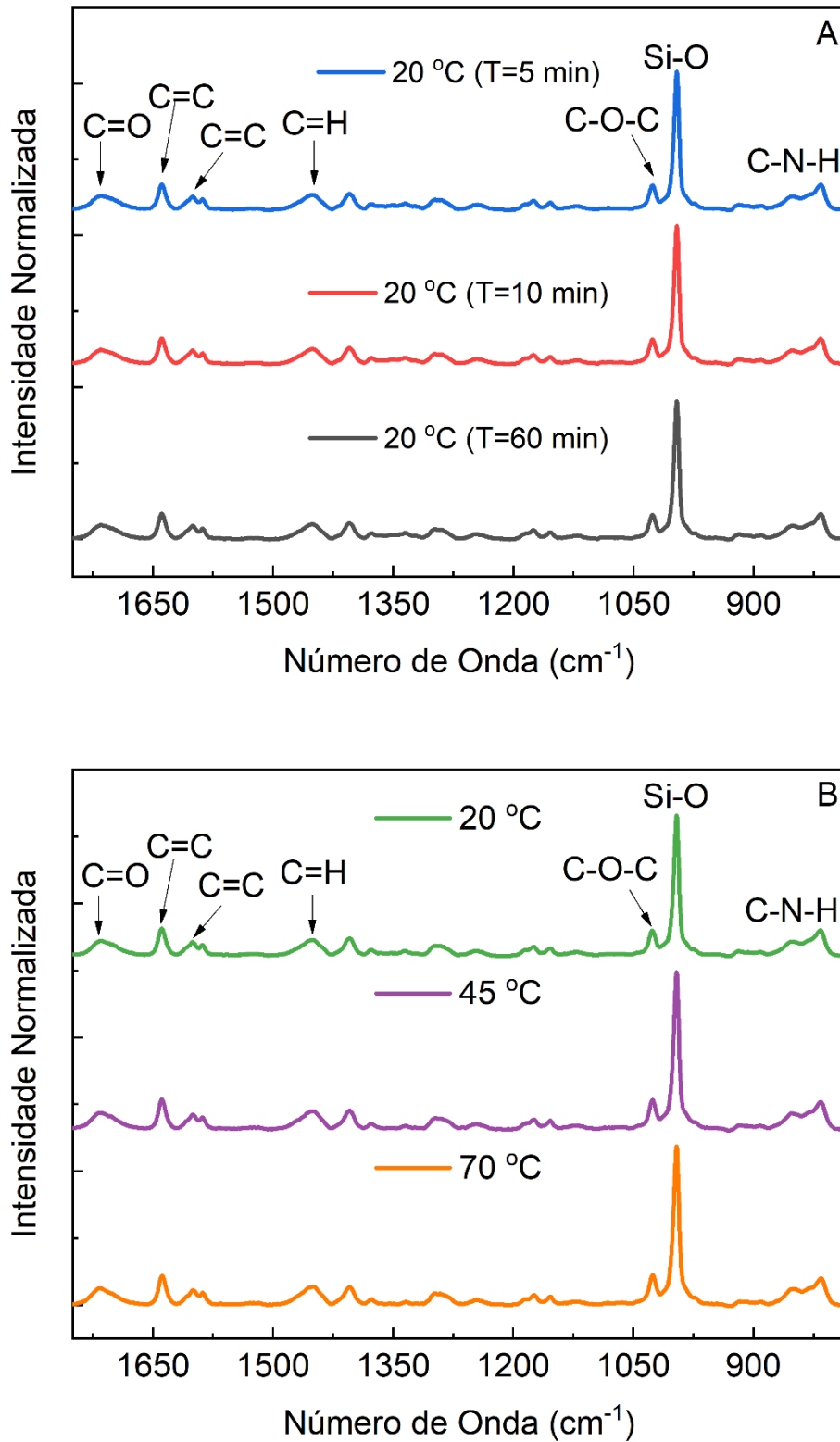


Figura 5: Espectros Raman das amostras. (A) Grupo mantido a temperatura de 20 °C por 60 minutos. (B) Grupo aquecido a temperaturas de 20, 45 e 70 °C.

Para tentar discriminar as diferenças espectrais resultantes da variação de temperatura foi aplicada a análise de componentes principais (PCA) aos espectros. A PCA é uma técnica da estatística multivariada que consiste em transformar um conjunto de variáveis originais em outro conjunto de variáveis de mesma dimensão denominadas de componentes principais (PC). Os componentes principais apresentam propriedades importantes: cada componente principal é uma combinação linear de todas as variáveis originais, são independentes entre si e estimados com o propósito de reter, em ordem de estimação, o máximo de informação, em termos da variação total contida nos dados. A análise de componentes principais é associada à ideia de redução de massa de dados, com menor perda possível da informação. O método PCA foi aplicado aos espectros Raman para discriminar as diferentes temperaturas, como mostrado no gráfico de PC1 vs PC2 (Fig. 6A). No carregamento do PC1 (Fig. 6B), que apresenta a maior variação entre o conjunto de dados dos espectros, foi observado que as bandas em 1639, 1026 e 996 cm^{-1} que são atribuídas às vibrações de C=C, C-O-C e Si-O, respectivamente, apresentam grande contribuição para diferenciar os espectros nas temperaturas estudadas.

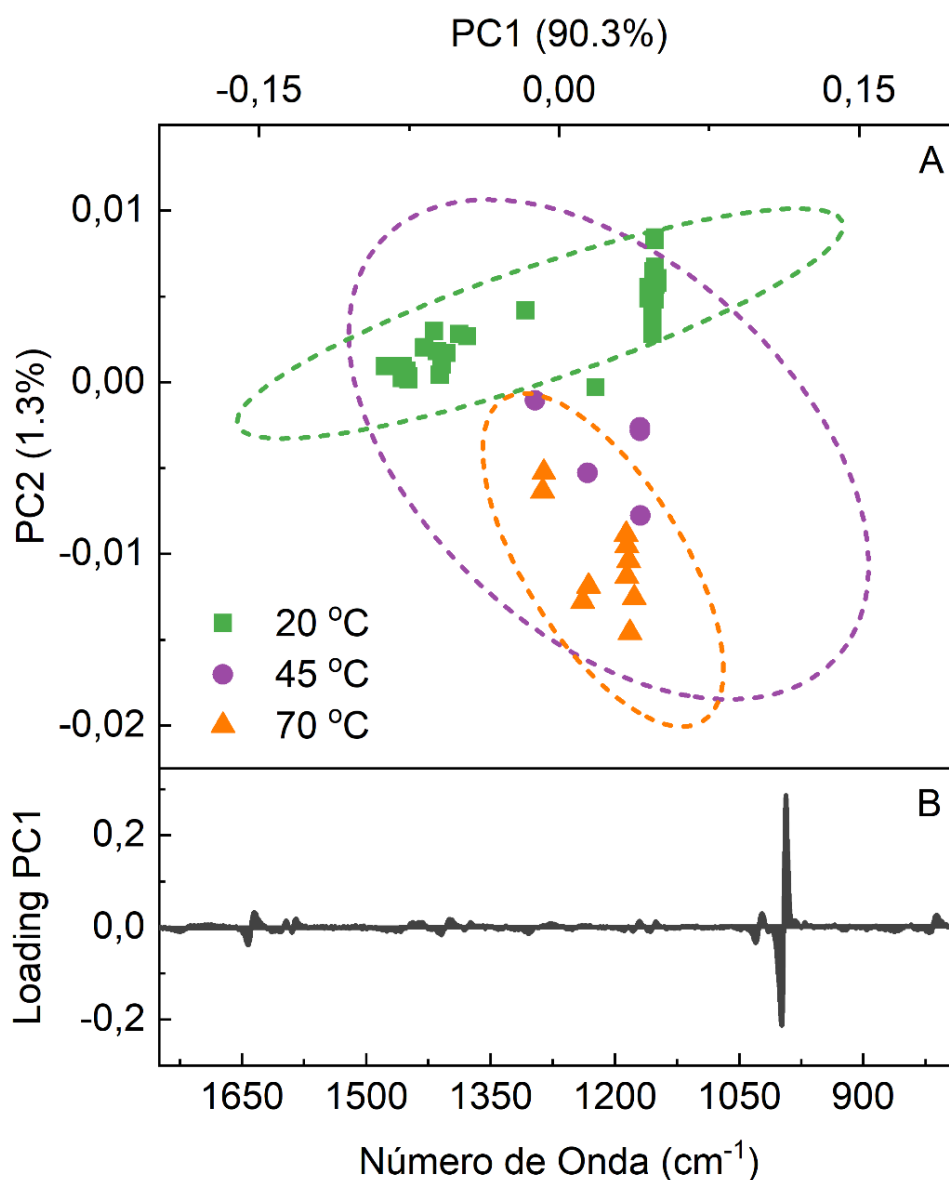


Figura 6: (A) Análise de Componentes Principais (PCA) obtida a partir de espectros Raman das amostras durante o aquecimento. (B) Espectro de carga do primeiro componente principal (PC1).

Para quantificar as bandas centradas em 1639, 1026 e 996 cm^{-1} , foi feito o cálculo da área sob a curva de cada banda, por meio de integral. Os valores obtidos são mostrados na Fig. 7.

As áreas das bandas provenientes das ligações C=C (1639 cm^{-1}), C-O-C (1026 cm^{-1}) e Si-O (996 cm^{-1}) apresentaram um aumento estatisticamente significativo na temperatura de 70 °C, quando comparada à temperatura de 20 °C.

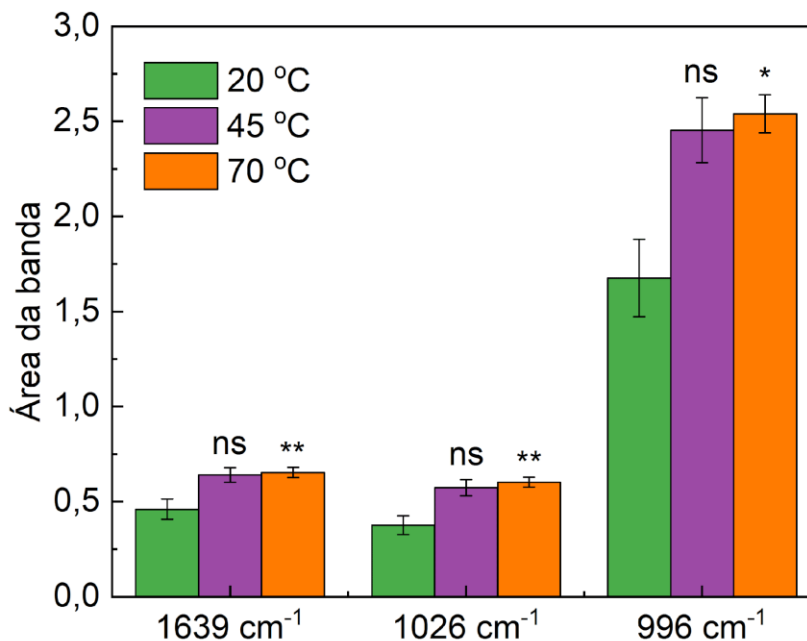


Figura 7: Área sob a curva obtida por meio de integral para as bandas que apresentam a maior variação entre o conjunto de dados. One-way ANOVA seguido do teste de Tukey. * $p < 0,05$ comparado ao grupo controle (20 °C). ns indica que não há diferença estatística comparado ao grupo controle (20 °C).

O pré-aquecimento de resinas compostas antes da ativação aumenta a mobilidade de monômeros e a adaptação marginal (KARACOLAK, 2018). As bandas provenientes das ligações C=C (1639 cm⁻¹) e C-O-C (1026 cm⁻¹) são associadas aos monômeros e a banda Si-O (996 cm⁻¹) é associada aos silicatos presentes no material. As alterações observadas nas bandas associadas aos monômeros mostraram um aumento na área do grupo aquecido quando comparado ao grupo que foi mantido à temperatura ambiente, indicando que ocorrerá uma maior reticulação polimérica após a ativação do material.

Deb e colaboradores (2011), realizaram um estudo *in vitro*, avaliando o grau de conversão dos monômeros em polímeros após pré-aquecimento a 60 °C. Os resultados mostraram que houve um aumento significativo do grau de conversão.

Salgado e colaboradores (2010), realizaram um estudo *in vitro*, avaliando o grau de conversão dos monômeros em polímeros após pré-aquecimento a 60 °C. Os resultados mostraram que houve um aumento significativo do grau de conversão, conforme a mobilidade molecular é aumentada e a frequência de colisão de espécies reativas é aumentada, tendo assim melhores propriedades mecânicas.

Yang e colaboradores (2019), realizaram um estudo *in vitro*, avaliando a adaptação marginal do material após pré-aquecimento a 55 °C. Os resultados mostraram que o uso da resina pré-aquecimento apresentou melhora na adaptação marginal.

Portanto, esses resultados mostraram que o aquecimento da resina resulta em alterações observadas nas bandas associadas aos monômeros. De acordo com os estudos, tais alterações resultam em melhora no grau de conversão do material, e conseqüentemente melhores propriedades mecânicas. Além disso, a viscosidade do material é alterada resultando em uma melhor adaptação marginal (SALGADO, 2010); (DEB, 2011); (YANG, 2019).

5. Conclusão

Com os resultados obtidos neste trabalho foi possível avaliar a influência as alterações físico-químicas que ocorrem na resina composta devido à variação de temperatura por meio da espectroscopia Raman. Os resultados mostraram que houve alterações estatisticamente significativas nas bandas associadas aos monômeros presentes no material do grupo que foi aquecido quando comparado ao grupo que foi mantido à temperatura ambiente.

6. Perspectivas

O pré-aquecimento de resinas, segundo a literatura, pode melhorar as propriedades mecânicas do material, como o seu grau de conversão. Este trabalho permitiu avaliar quais alterações físico-químicas ocorrem durante o aquecimento do material. Desse modo, necessita-se avaliar também se o grau de conversão do material pré-aquecido será melhor que o material mantido à temperatura ambiente.

7. Referências

ANTONOV, M.; LENHARDT, L.; MANOJLOVIĆ, D.; MILIĆEVIĆ, B.; ZEKOVIĆ, I.; DRAMIĆANIN, M. D. Changes of color and fluorescence of resin composites immersed in beer. **Journal of Esthetic and Restorative Dentistry**. 28(5), 330-338, 2016.

ANUSAVICE, K. J.; SHEN, C.; RAWLS, H. R. **Phillips materiais dentários**. 12. ed. Brasil: Elsevier, 2013.

BAYNE, S. C.; FERRACANE, J. L.; MARSHALL, G. W.; MARSHALL, S. J.; VAN NOORT, R. The Evolution of dental materials over the past century: silver and gold to tooth color and beyond. **Journal of Dental Research**, v. 98, n. 3, p. 257-265, 2019.

BARATIERI, L. N. et al. Odontologia restauradora: fundamentos e técnicas. São Paulo: Santos, v. 1, 2011.

CATALÁN, A.; MARTÍNEZ, A.; MUÑOZ, C.; MEDINA, C.; MARZIALETTI, T.; MONTAÑO, M.; JARAMILLO, A. F.; MELÉNDREZ, M. F. The effect of preheating of nano-filler composite resins on their degree of conversion and microfiltration in dental fillings. **Polymer Bulletin**. 79(12), 10707-10722, 2022.

DEB, S., DI SILVIO, L., MACKLER, H. E., & MILLAR, B. J. Pre-warming of dental composites. **Dental Materials**, 27(4), 51-9, 2011.

FERRACANE, J. L. Hygroscopic and hydrolytic effects in dental polymer networks. **Dental Materials**, v. 22, n. 3, p. 211-222, 2006.

FERRACANE, J. L. Resin composite - State of the art. **Dental materials**, v. 27, n. 1, p. 29-38, 2011.

FERNANDES, H. K.; SILVA, R.; MARINHO, M. A. S.; DE SOUZA OLIVEIRA, P. O.; RIBEIRO, J. C. R.; MOYSES, M. R. Evolução da resina composta: revisão da literatura. **Revista da universidade vale do rio verde**, 12(2), 401-411, 2014.

KARACOLAK, G., TURKUN, L.S., BOYACIOGLU, H., & FERRACANE, J, L. Influence of increment thickness on radiant energy and microhardness of bulk-fill resin composites. **Dental materials journal**. 37(2): 206-213, 2018.

KHAN, A. S., KHALID, H., SARFRAZ, Z., KHAN, M., IQBAL, J., MUHAMMAD, N., FAREED, M. A., REHMAN, I. U. Vibrational spectroscopy of selective dental restorative materials. **Applied Spectroscopy Reviews**, 52(6), 507-540, 2017.

LUTZ, F.; PHILLIPS, R. W. A classification and evaluation of composite resin systems. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 50, n. 4, p. 480-488, 1983.

MAIA, LENIZE F.; OLIVEIRA, VANESSA E.; DE OLIVEIRA, LUIZ F.C. **Espectroscopia Raman de políenos conjugados**. In: FONTES, A.P.S. et al. (Orgs.) Química de substâncias bioativas- obtenção, planejamento e análise. 1ed. Juiz de Fora: Editora UFJF, 2017.

PEUTZFELDT, A. Resin composites in dentistry: the monomer systems. **European Journal of Oral Sciences**. 105(2), 97-116, 1997.

PORTELA, A. **Espectroscopia Raman**. 10.13140/RG.2.2.15801.49765, 2021.

SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. São Paulo: UNESP, 1996.

SCHNEIDER, L. F. J.; CAVALCANTE, L. M.; SILIKAS, N. Shrinkage stresses generated during resin-composite applications: A review. **Journal of Dental Biomechanics**. 1(1):1–14, 2010.

YANG, J., SILIKAS, N., WATTS, D. C. Pre-heating effects on extrusion force, stickiness and packability of resin-based composite. **Dental Materials**, 35(11), 1594-1602, 2019.