

ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA FT-RAMAN DO GRAU DE CONVERSÃO DE UM COMPÓSITO FOTOATIVADO POR LÂMPADA HALÓGENA E LED PROGRESSIVOS

Luís Eduardo S. Soares^{1,3}, Priscila C. S. Liporoni³, Airton A. Martin²

^{1,2}Universidade do Vale do Paraíba, Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Laboratório de Espectroscopia Vibracional Biomédica, Av. Shishima Hifumi, 2911, 12244-000, São José dos Campos, SP, Brasil, lesoares@univap.br

³Universidade do Vale do Paraíba, Faculdade de Ciências da Saúde, Curso de Odontologia, Av. Shishima Hifumi, 2911, 12244-000, São José dos Campos, SP, Brasil

Resumo - A técnica de Espectroscopia FT-Raman foi aplicada para avaliar, *In Vitro*, o grau de conversão (GC) de um compósito fotoativado pela técnica progressiva. Quarenta amostras de resina foram fotoativadas por luz halógena (grupo controle), pelo LED de baixa potência com uma ponteira transparente de acrílico (grupo 1), pelo mesmo LED de baixa potência com uma ponteira de fibra óptica (grupo 2), e pelo LED de alta potência (grupo 3). A face inferior e superior foram analisadas e os seguintes valores foram obtidos: C - 55-56%; G1 - 46-50%; G2 - 47-52%; G3 - 58-60%. A fotoativação nos grupos controle e 3 produziu um GC do compósito significativamente maior do que nos grupos 1 e 2. A fotoativação nos grupos 1 e 2 não produziu um GC adequado em 2,5 mm de profundidade. O tipo da ponteira do aparelho não apresentou diferença estatística significativa no GC do compósito.

Palavras-chave: compósitos; grau de conversão; espectroscopia FT-Raman; fotoativação progressiva.

Área do Conhecimento: Ciências da Saúde.

Introdução

Para tentar superar os problemas inerentes dos aparelhos de luz halógena, a tecnologia dos diodos emissores de luz azul (LEDs) foi desenvolvida para a fotoativação de materiais dentários (YOON et al., 2002).

Embora os aparelhos de fotoativação com alta intensidade de luz produzam altos valores de grau de conversão (GC) na resina e propriedades físicas melhores, eles também produzem altos valores de contração durante a polimerização do compósito (TARLE et al., 2002). Assim, surgiram no mercado os aparelhos de fotoativação "soft-start" os quais possuem a opção de operar com um período inicial de iluminação em baixa intensidade podendo assim, reduzir o estresse desenvolvido durante a fotoativação do compósito (TARLE et al., 2002; SILIKAS et al., 2000).

Para o estudo do GC de compósitos a espectroscopia Raman é amplamente aplicada (Pianelli et al., 1999; Soares et al, 2003; Soares et al., 2004; Soares et al., 2005). A espectroscopia permite a medida direta do GC devido à utilização de bandas vibracionais específicas como padrões internos (De Santis, Baldi, 2004).

Portanto, o objetivo deste estudo foi, avaliar por espectroscopia FT-Raman, o GC de um compósito fotoativado por três diferentes aparelhos no modo progressivo: um aparelho de luz halógena com ponteira de fibra óptica, um aparelho de LED de alta potência, e um aparelho de LED de baixa

potência com uma ponteira de fibra óptica e uma ponteira de polímero.

Materiais e Métodos

Um aparelho de lâmpada halógena e dois aparelhos de LED foram utilizados para fotoativar 40 amostras de resina divididas em 4 grupos (Tabela 1).

Tabela 1 - Divisão dos grupos experimentais

Grupos	Aparelho de fotoativação
Controle - H	Luz Halógena (Degulux® soft-start - Degussa Hülls AG)
G1 - LT	LED1 (LD13®/GGDent) (ponteira de polímero)
G2 - LE	LED1 (LD13®/GGDent) (ponteira de fibra óptica)
G3 - LS	LED2 (Ratii® - SDI)

A resina composta micro-híbrida CHARISMA® (Heraeus Kulzer) na cor A3 foi utilizada para a confecção das amostras. Uma matriz de Teflon (7mm de diâmetro x 2,5mm de espessura) foi preenchida com aproximadamente 200mg da resina utilizando um condesador para comprimir a resina. Uma tira de matriz de poliéster (Dentart, Polidental; dimensões = 10 x 120 x 0,05mm) foi posicionada sobre a resina e pressionada para planificar a superfície da resina.

As amostras foram então fotoativadas por cada um dos aparelhos de luz pelo tempo disponível em cada aparelho (Tabela 2). As densidades de potência do aparelho de lâmpada halógena e dos LEDs foram medidas através de um medidor de potência (Melles Griot). As especificações dos aparelhos e os valores de densidade de potência estão listados na Tabela 2.

Tabela 2 - Especificações técnicas dos aparelhos utilizados.

Parâmetros	LED LD13 [®]	LED Radii [®]	Luz Halógena
Densidade de potência (mW/cm ²)	140	600	500
Comprimento de onda (nm)	470	460 (pico)	400-500
Tempo (seg.)	20	25	20
Ascendência da luz (seg.)	10	5	20

Após a armazenagem das amostras por 24 horas, os espectros da face superior e inferior das amostras de resina foram obtidos utilizando-se um Espectrômetro FT-Raman (RFS 100/S – Bruker Inc., Karlsruhe, Alemanha). Para excitar o espectro, um laser de Nd:YAG com comprimento de onda em 1064.1 nm foi utilizado. A potência máxima incidente sobre a amostra foi de 230 mW e a resolução espectral foi de 4 cm⁻¹. Foram coletados três espectros em cada face, em três pontos distintos, variando a posição de incidência do feixe, utilizando-se 100 scans por ponto. Para o cálculo do grau de conversão, foi coletado um espectro da resina composta não fotoativada, utilizando-se os mesmos parâmetros.

Após a aquisição dos 240 espectros, as médias dos três pontos por face da amostra foram realizadas no programa Microcal Origin 5.0[®], totalizando 80 espectros médios. Em seguida, foi realizada a remoção da fluorescência (*background*) e correção da linha de base no mesmo programa. Na região de interesse dos espectros (1610 e 1640cm⁻¹), foi realizado o ajuste de curva dos picos utilizando-se a forma Gaussiana, obtendo-se então a altura de cada pico.

Para o cálculo do GC foi realizada uma comparação da razão entre a altura do pico em 1640cm⁻¹ referente às ligações duplas de carbono (C=C) com a altura do pico do componente aromático em 1610cm⁻¹ para a resina fotoativada e não fotoativada utilizando-se a equação (1).

$$\text{GC (\%)} = 100 \cdot [1 - R] \quad (1)$$

onde R = a porcentagem da resina não fotoativada a qual é determinada pela altura do pico em 1640cm⁻¹ / altura do pico em 1610cm⁻¹ (Pianelli et

al., 1999; Soares et al, 2003; Soares et al., 2004; Soares et al., 2005).

Os dados referentes às alturas dos picos foram tabulados e a análise estatística foi realizada através da Análise de Variância (ANOVA) e do teste de múltiplas comparações de Tukey-Kramer pelo programa Instat[®].

Resultados

O espectro FT-Raman da resina composta CHARISMA sem fotoativação por nenhuma fonte de luz é mostrado na Figura 1. Nesse espectro podem ser observadas as bandas características em 1582 e 1610 cm⁻¹ devido ao estiramento da ligação C=C (aromática), em 1640 e 1718 cm⁻¹, atribuídas às ligações C=C e C=O respectivamente. A intensidade relativa dos picos da resina composta sem ativação pela luz é maior do que a resina polimerizada. A principal diferença entre o espectro da resina não-polimerizada e polimerizada está na intensidade do pico, característico das ligações C=C em 1640 cm⁻¹ (Soares et al., 2002).

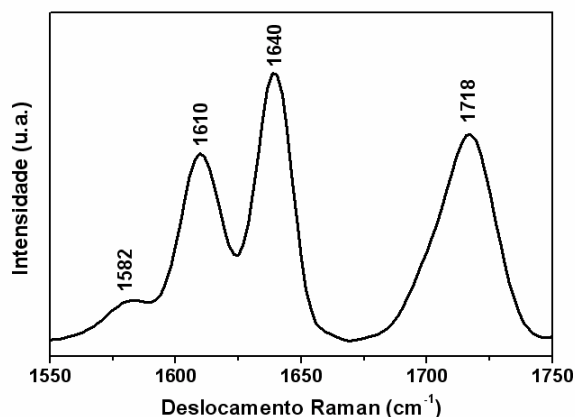


Figura 1 - Espectro FT-Raman da resina composta sem fotoativação (1580 e 1610cm⁻¹ C=C (aromático), 1640cm⁻¹ C=C e 1718cm⁻¹ C=O).

Os dados relativos ao cálculo do GC mostraram que este variou entre 46% e 60% para a face inferior e superior respectivamente. Os maiores valores do GC foram alcançados pelo Grupo 3 variando entre 58 e 60% para a face inferior e superior respectivamente. Os menores valores do GC foram alcançados pelos Grupos 1 e 2 variando entre 46 e 50% e entre 47 e 52% para a face inferior e superior respectivamente. Nas amostras do grupo controle foram encontrados valores intermediários no GC, variando entre 55 e 56% para a face não-fotoativada e fotoativada respectivamente.

Os resultados das médias, após o cálculo do grau de conversão para cada grupo experimental,

obtido na face superior e inferior de todas as amostras, estão listados na Tabela 3.

Tabela 3 - Médias e desvios-padrões do grau de conversão (GC %) produzido nas faces superior (s) e inferior (i) da resina composta dos grupos experimentais (n=10).

Grupos	GC - s (%)	GC - i (%)
GC	56 ± 1,8	55 ± 3,2
G1	50 ± 1,6	46 ± 2,0
G2	52 ± 1,6	47 ± 2,1
G3	60 ± 1,1	58 ± 1,3

Os resultados foram analisados estatisticamente pelo teste ANOVA e de Tukey-Kramer no programa Instat®.

Comparações estatísticas dos valores do GC foram realizadas (Tabela 4 e Tabela 5). Foram observadas diferenças estatísticas extremamente significantes (***) $p < 0,001$ entre as faces nas amostras dos grupos 1 e 2 (Tabela 4). Para o grupo controle e grupo 3, não foram encontradas diferenças estatísticas significantes (ns $p > 0,05$) no GC entre as faces das amostras (Tabela 4).

Tabela 4 - Dados estatísticos das comparações dos valores do GC entre a face superior (s) e inferior (i) da resina composta dos grupos experimentais.

Comparação	Valor de p
GCs vs. GCi	ns $p > 0,05$
G1s vs. G1i	*** $p < 0,001$
G2s vs. G2i	*** $p < 0,001$
G3s vs. G3i	ns $p > 0,05$

Tabela 5 - Dados estatísticos do Teste de Tukey-Kramer das comparações múltiplas dos valores do grau de conversão entre os grupos obtidos pela análise de espectroscopia FT-Raman (n = 10).

Face da amostra	Comparação	Valor de p
Superior	GC vs. G1	*** $p < 0,001$
	GC vs. G2	*** $p < 0,001$
	GC vs. G3	* $p < 0,05$
	G1 vs. G2	ns $p > 0,05$
	G1 vs. G3	*** $p < 0,001$
	G2 vs. G3	*** $p < 0,001$
Inferior	GC vs. G1	*** $p < 0,001$
	GC vs. G2	*** $p < 0,001$
	GC vs. G3	* $p < 0,05$
	G1 vs. G2	ns $p > 0,05$
	G1 vs. G3	*** $p < 0,001$
	G2 vs. G3	*** $p < 0,001$

Discussão

Nesse estudo, através da espectroscopia FT-Raman, foi realizada uma avaliação do GC produzido na resina composta por fotoativação progressiva, variando-se a fonte e o tipo de ponteira do aparelho de fotoativação.

A fotoativação pela luz halógena e pelo LED de alta potência progressivos, não produziu diferença no GC da resina entre a face superior e inferior para cada fonte de luz (Tabela 3).

Entretanto, o mesmo fato não ocorreu para o LED com baixa densidade de potência, o qual apresentou um GC abaixo de 50% para a face inferior da amostra, para os dois tipos de ponteira utilizados (Tabela 3). Este fato demonstra que a baixa potência do aparelho não promoveu uma fotoativação adequada da resina na face inferior da amostra, resultando em um GC de 46 e 47% para o grupo 1 e 2 respectivamente.

Este baixo grau de conversão pode ter efeito na longevidade da restauração, pois uma conversão incompleta pode deixar monômeros não reagidos, os quais podem dissolver do material em um ambiente úmido (YAP; LEE; SABAPATHY, 2000). Com relação ao tipo de ponteira utilizada não foram observadas diferenças no GC com uma ponteira totalmente transparente de acrílico onde ocorre certa dispersão da luz pelas laterais da ponteira ou com uma ponteira de fibra ótica.

As comparações no grau de conversão produzidas nas faces superior e inferior da amostra mostraram diferenças estatisticamente extremamente significantes (***) $p < 0,001$ quando comparado o LED de baixa potência com o LED de alta potência e a luz halógena. Com este resultado foi verificado que a baixa intensidade de luz nos 10 segundos iniciais de fotoativação no modo progressivo para o LED1 alterou a eficiência da fonte de luz na ativação da resina além do fato do aparelho possuir baixa densidade de potência.

Quando comparado o LED de alta potência com a luz halógena, foi encontrada uma diferença estatisticamente significativa (* $p < 0,05$) no GC para a face superior e inferior da amostra. Os valores encontrados ficaram entre 56 e 55% para a luz halógena e entre 60 e 58% para o LED de alta potência. Neste caso a densidade de potência mais alta do LED, o maior tempo de fotoativação para o LED (25 seg.) e o maior tempo de ascendência da luz em menor intensidade para a luz halógena (20 seg.) produziram esta diferença significativa no grau de conversão. Portanto, o ideal seria que a fotoativação no modo progressivo do aparelho de luz halógena fosse realizada com os 10 segundos iniciais em uma potência reduzida e os dez segundos finais em uma potência maior produzindo na resina um GC maior.

O grau de conversão mínimo para uma restauração com um satisfatório desempenho clinicamente ainda não foi estabelecido

precisamente. Uma correlação negativa da profundidade do desgaste abrasivo *in vivo* com o GC têm sido estabelecida para valores de grau de conversão numa variação de 55-65%. Este fato sugere que, pelo menos para as camadas mais superficiais, um GC menor do que 55% pode ser inadequado (SILIKAS et al, 2000). Portanto, a fotoativação da resina com o LED1 produziu um GC abaixo de 55% na face superior (50 - G1; 52% - G2) e abaixo de 48% na face inferior (46% - G1; 47% - G2) com influência direta nas propriedades físicas da resina.

Assim, este fato pode influenciar diretamente a biocompatibilidade da restauração de resina (SOARES et al., 2004), pois a conversão incompleta do monômero da resina e a presença de ligações de carbono não reagidas interferem diretamente na polimerização da resina (YAP; LEE; SABAPATHY, 2000). A degradação hidrolítica da resina e a oxidação dos compósitos levam a liberação de diferentes produtos tóxicos de degradação do material como, por exemplo, o ácido metacrílico que pode causar irritação da membrana mucosa e tem se mostrado citotóxico (YAP; LEE; SABAPATHY, 2000).

Assim, quanto maior o grau de conversão, menor é a quantidade de grupos metacrilatos não reagidos e unidos à cadeia de carbono disponíveis para a degradação hidrolítica (YAP; LEE; SABAPATHY, 2000).

A partir dos resultados obtidos, observamos uma influência direta da densidade de potência da fonte de luz no GC. A utilização dos LEDs de baixa potência com fotoativação progressiva se mostra desnecessária, pois a redução da potência inicial reduz ainda mais a intensidade de luz disponível para a fotoativação da resina. Os LEDs de alta potência progressivos são uma opção mais segura comparando com os LEDs de baixa potência com relação ao grau de conversão final e a biocompatibilidade final da resina. Também são uma alternativa aos aparelhos de luz halógena no modo progressivo, pois são mais compactos, leves, sem fio, possuem uma maior durabilidade da lâmpada e um comprimento de onda de emissão da luz mais específico para ativar os fotoiniciadores da resina.

Conclusão

Os aparelhos de luz halógena e LED de alta potência no modo progressivo de fotoativação, produziram um GC da resina significativamente maior do que o LED de baixa potência. A fotoativação com o LED de baixa potência no modo progressivo não produziu um GC adequado em 2,5 mm de profundidade da resina. O tipo da ponteira do aparelho de fotoativação não apresentou diferença estatística significativa no GC final da resina.

Agradecimentos

À FAPESP (projeto nº 2001/14384-8) e ao CNPq (projeto nº 302393/2003-0).

Referências

DE SANTIS, A., BALDI M. Photo-polymerisation of composite resins measured by micro-Raman spectroscopy. **Polymer**. V.45, p.3797-3804, 2004.

PIANELLI, C.; DEVAUX, J.; BEBELMAN, S.; LELOUP, G. The micro-Raman Spectroscopy, a useful tool to determine the degree of conversion of light-activated composite resins. **J. Biomed. Mater. Res.: Appl. Biomater.** V. 48, p. 675-681, April, 1999.

SOARES, L.E.S; MARTIN, A.A.; PINHEIRO, A.L.B. Degree of conversion of composite resin: A Raman study. **J. Clin. Laser Med. Surg.** V.21, n.6, p. 357-362, 2003.

SOARES, L.E.S; MARTIN, A.A.; PINHEIRO, A.L.B.; PACHECO, M.T.T. Vicker's hardness and Raman spectroscopy evaluation of a dental composite cured by an argon laser and a halogen lamp. **J. Biomed. Optics**. V. 9 (3), p. 601-608, 2004.

SOARES, L.E.S.; ROCHA, R.; MARTIN, A.A.; ZAMPIERI, M. Monomer conversion of composite dental resins photoactivated by a halogen lamp and a LED: a FT-Raman spectroscopy study. **Quim. Nova**. V.28, n. 2, p. 229-232, 2005.

SILIKAS, N., ELIADES, G., WATTS, D.C. Light intensity effects on resin-composite degree of conversion and shrinkage strain. **Dent. Mater.** V.16, p.292-296, 2000.

TARLE, Z.; MENIGA, A.; KNEZEVIC., A.; SUTALO, J.; RISTIC, M. Composite conversion and temperature rise using a conventional, plasma arc, and an experimental blue LED curing unit. **J. Oral Rehabil.** V.29, p.662-667, 2002.

YAP, AUJ.; LEE, HK.; SABAPATHY, R. Release of methacrylic acid from dental composites. **Dent. Mater.** n.16, p.172-179, 2000.

YOON, T.H.; LEE, Y.K.; LIM, B.S.; KIM, C.W. Degree of polymerization of resin composites by different light sources. **J. Oral Rehabil.** V.29, p.1165-1173, 2002.