

ANÁLISE FOTOACÚSTICA DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS DA RESINA Z250 3M® FOTOPOLIMERIZADA COM DIFERENTES ESPESSURAS

Fernanda Roberta Marciano¹, Paulo Roxo Barja², Marcos Dias da Silva³, Daniel Acosta Avalos⁴

¹ Universidade do Vale do Paraíba / IP&D. Avenida Sishima Hifumi, 2911, Urbanova, 12244-000 – São José dos Campos – SP, e-mail: femarciano@uol.com.br

³ Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. Avenida dos Astronautas, 1758, Jardim da Granja, 12227-010 – São José dos Campos – SP, e-mail: marcosd@dir.inpe.br

^{2,4} Universidade do Vale do Paraíba / IP&D. Avenida Sishima Hifumi, 2911, Urbanova, 12244-000 – São José dos Campos – SP, e-mail: dacosta@univap.br

Resumo - Resinas Filtek Z250 (3M Dental) foram estudadas utilizando técnicas fotoacústicas para monitorar a evolução da fotopolimerização com o tempo, e para calcular a efusividade e difusividade térmica das mesmas antes e depois de serem polimerizadas, para diferentes espessuras do polímero. Na fotoacústica a amplitude do som gerado depende da forma como o material estudado conduz calor. Neste caso, o sinal fotoacústico foi monitorado durante a fotopolimerização. Observou-se uma mudança no sinal fotoacústico após a fotopolimerização e concluiu-se que não está diretamente relacionada com o grau de polimerização da resina fotopolimerizável. Foi observado que a efusividade térmica aumenta após a fotopolimerização, e isto explica a queda no sinal fotoacústico após a iluminação da resina. Também pode ser observado que os parâmetros térmicos aumentam com o aumento da espessura da resina, porém, até o presente momento não se pode explicar o porque deste aumento.

Palavras-chave: resinas, fotopolimerização, técnicas fotoacústicas

Área do Conhecimento: III - Engenharias

1. Introdução

As resinas fotopolimerizáveis iniciam o processo de polimerização através da absorção de luz por um iniciador, que uma vez ativado reage com um agente redutor para produzir radicais livres. A partir daí, ocorre a polimerização dos monômeros metacrílicos que formam uma matriz polimérica com ligações cruzadas [1,2].

O processo de polimerização pode ser analisado através da mudança nas propriedades térmicas da resina, pois a formação das cadeias poliméricas deve favorecer a condução de calor. Uma técnica experimental não invasiva que permite fazer este tipo de estudo é a técnica fotoacústica, que está baseada no efeito fotoacústico.

O efeito fotoacústico consiste na geração de som após a absorção de radiação pulsada por algum absorvedor numa câmara fechada. O modelo aceito para explicar o efeito fotoacústico em sólidos é o modelo do “pistão acústico” proposto por Rosencwaig e Gersho em 1976, e que é conhecido como o modelo

Rosencwaig-Gersho. Neste modelo, luz pulsada absorvida pela matéria é transformada em calor também pulsado, que por sua vez produz aumentos modulados de temperatura e pressão na interface entre a superfície do sólido e o gás adjacente, gerando um som numa câmara fechada. A amplitude do som depende da forma como o material estudado conduz o calor, em particular, depende da difusividade, condutividade e efusividade térmicas [3].

Um problema que surge no processo de polimerização das resinas fotopolimerizáveis é a variação do grau de polimerização na resina quando a espessura de polimerização muda. Isto porque a luz usada deve decair exponencialmente ao longo da espessura do material, o que irá provocar um gradiente de polimerização na direção do feixe de luz.

O objetivo deste trabalho é estudar o comportamento das resinas Filtek Z250 (3M Dental), aplicadas em odontologia, utilizando técnicas fotoacústicas para o monitoramento da evolução da fotopolimerização com o tempo, bem como calcular a efusividade e

difusividade térmica das mesmas antes e depois de serem polimerizadas, para diferentes espessuras do polímero.

2. Materiais e Métodos

No esquema fotoacústico, a luz emitida por uma lâmpada halógena de Tungstênio (Xelux, 24V-250W) foi pulsada por um modulador mecânico (*chopper*) (Stanford Research Systems, modelo SR540) que, juntamente com o microfone da célula fotoacústica foram conectados a um amplificador síncrono (*lock-in*) (Stanford Research Systems, modelo SR530), que recebeu as informações sobre a frequência de referência do *chopper* e o sinal fotoacústico. O *lock-in* mediu a amplitude e a fase do sinal do microfone simultaneamente, e foi conectado a um microcomputador para aquisição dos dados. Como a informação dos parâmetros térmicos encontra-se no sinal fotoacústico em função da frequência dos pulsos de luz, foi realizada uma varredura de frequência e os dados gerados foram analisados através do software Microcal Origin®, de onde foram retirados os parâmetros necessários para o cálculo da efusividade e difusividade térmica.

Para a análise da evolução temporal e cálculo da efusividade térmica das resinas antes e depois da fotopolimerização, foi utilizada uma célula fotoacústica de duas faces (Fig. 1), onde foi colocada uma folha de alumínio (25 μm) e por cima desta um anel de PVC, com o mesmo diâmetro interno da câmara da célula. Ambos foram fixados com graxa de silicone, cuja finalidade, além da fixação, foi a vedação.

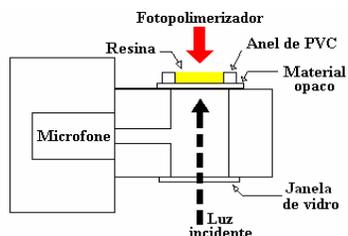


Figura 1 - Corte transversal de uma célula fotoacústica com duas faces.

O fotopolimerizador (Gnatus Optilight 600), utilizado na odontologia, apresentava potência de 110 mW, num diâmetro de 1,0 cm (densidade de potência de 140 mW/cm^2),

foi posicionado perpendicularmente a 5,0 mm da resina.

Fez-se uma varredura de frequência (250 Hz a 350 Hz) na célula só com o alumínio, e uma nova varredura com a resina por cima do alumínio para poder calcular da efusividade térmica da resina pré-polimerizada.

Realizou-se uma aquisição temporal do sinal fotoacústico durante 2 minutos, onde a resina foi fotopolimerizada aos 50 segundos, por 20 segundos, durante a aquisição do sinal. A mesma foi feita para a análise da cinética de polimerização da resina, e a frequência foi pré-fixada (17 Hz).

Para o cálculo da efusividade térmica da resina já polimerizada, foi feita uma nova varredura de frequência, com os mesmos parâmetros da anterior.

O cálculo da efusividade térmica foi feito seguindo a metodologia descrita em [4].

Esse procedimento foi repetido por 7 vezes. Variou-se a espessura do anel de PVC (e por tanto a espessura da resina pré-polimerizada) e repetiram-se as medidas. As espessuras de resinas utilizadas foram: 0,8 mm, 1,3 mm, 1,8 mm, 2,3 mm e 2,8 mm.

Para o cálculo da difusividade térmica foi usado o método da descontinuidade da fase do sinal predita pelo modelo de Rosewaig-Gersho no esquema de célula fotoacústica aberta (OPC) [5] (Fig. 2).

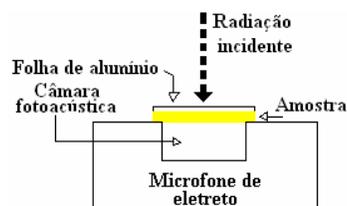


Figura 2 - Seção transversal da OPC. A radiação modulada incide sobre a superfície da amostra que fecha a câmara de ar.

Para estas medidas, a resina fotopolimerizada foi lixada até 250 μm de espessura e colada na célula com graxa de silicone. Por não ser totalmente opaca, colou-se sobre a resina uma folha de alumínio (25 μm de espessura), com óleo de bomba difusora, para que a mesma estivesse no regime opticamente opaco. Fez-se uma varredura de frequência (10 Hz a 350 Hz), com o sinal da fase zerada no *lock-in*. Identificou-se a frequência da primeira descontinuidade, obtendo-se a frequência de

correspondente e calculou-se a difusividade térmica, conforme descrito em [5].

3. Resultados e discussão

Um exemplo de gráfico do sinal fotoacústico em função do tempo é mostrado na Fig. 3, onde é possível observar a queda do sinal no momento da fotopolimerização, e também a presença de dois patamares distintos (antes e depois da polimerização). As médias dos quocientes entre os patamares depois e antes da fotopolimerização foram colocados na Tabela I, em função das espessuras das amostras.

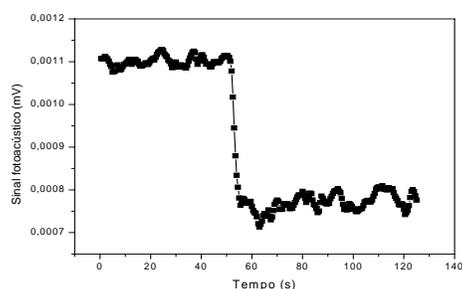


Figura 3 - Gráfico do sinal fotoacústico versus tempo de uma amostra de 0,8 mm de resina Filtek Z250 (3M Dental).

Tabela I - Médias dos quocientes entre os patamares ($P_{\text{depois}} / P_{\text{antes}}$) das curvas de fotopolimerização de acordo com as espessuras das amostras. Os valores correspondem com a média de 7 medições. O erro mostrado nos valores médios corresponde ao desvio padrão.

Espessura de fotopolimerização	Quociente dos patamares
0,8 mm	$0,86 \pm 0,03$
1,3 mm	$0,84 \pm 0,05$
1,8 mm	$0,85 \pm 0,02$
2,3 mm	$0,83 \pm 0,06$
2,8 mm	$0,76 \pm 0,02$

Observa-se na Tabela I uma queda dos quocientes após 2,3 mm de espessura, ou seja, o sinal fotoacústico do material polimerizado decresce mais para espessuras da amostra maiores que 2,3 mm.

Na configuração experimental utilizada o sinal fotoacústico deve decrescer com o aumento da dissipação térmica na amostra, uma vez que o fluxo de calor gerado pela luz modulada na folha de alumínio se divide

entre a amostra e a camada de ar adjacente ao alumínio no interior da célula fotoacústica. Portanto, quanto mais calor vai para o lado da amostra, menos calor sobra para a geração do sinal fotoacústico.

Nas amostras poliméricas, a condutividade térmica deve aumentar com o aumento no grau de polimerização. Para as resinas fotopolimerizáveis estudadas espera-se que, quanto maior a espessura, menor seja o grau de polimerização devido à dificuldade de penetração da luz. O que pode-se observar na Tabela I é que a proporção na diminuição do sinal é mantida até uma espessura de 2,3 mm, o que indicaria que o grau de polimerização é semelhante para espessuras menores. Porém, para 2,8 mm o sinal fotoacústico decresceu mais do que o esperado. Se a queda no sinal estiver relacionado com o grau de polimerização, então o que seria esperado é que a queda do sinal fosse menor cada vez que o grau de polimerização diminua, e não ao contrário. Dessa forma, no momento não podemos inferir uma relação entre o grau de polimerização e a queda do sinal fotoacústico. Assim, atribuímos o decréscimo do sinal ao aumento da dissipação térmica na amostra em função, simplesmente, do aumento de espessura. Uma possível explicação é que com o aumento da espessura da resina, após o processo de fotopolimerização, estejam ainda em andamento outros mecanismos de polimerização residual, que absorvem calor do ambiente num processo do tipo endotérmico.

Os valores das efusividades térmicas medidos experimentalmente para a resina antes e depois da fotopolimerização são mostrados na Tabela II. Nota-se que para todas as espessuras, os valores das efusividades aumentaram após a polimerização. Isso ocorre porque quando a resina é polimerizada, aumenta a capacidade da resina de trocar (ou absorver) calor com o meio ambiente, fazendo com que o sinal caísse. Comparando-se os valores da Tabela II com valores de efusividade térmica de materiais acrílicos (aproximadamente $0,05 \text{ W.s}^{1/2} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$), percebe-se que eles estão relativamente altos. Mas quando os mesmos valores são comparados aos da carga da resina, neste caso cristais de vidro ($0,135 \text{ W.s}^{1/2} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$), nota-se que os mesmos são de mesma ordem [3].

Tabela II - Valores das efusividades térmicas das resinas antes e depois da polimerização de acordo com as espessuras das amostras. Os valores correspondem com a média de 7 medições. O erro mostrado nos valores médios corresponde ao desvio padrão.

Espessura (mm)	Antes (W.s^{1/2}.K⁻¹.cm⁻²)	Depois (W.s^{1/2}.K⁻¹.cm⁻²)
0,8	0,146 ± 0,028	0,270 ± 0,052
1,3	0,268 ± 0,058	0,433 ± 0,056
1,8	0,181 ± 0,038	0,298 ± 0,041
2,3	0,193 ± 0,027	0,327 ± 0,070
2,8	0,259 ± 0,032	0,412 ± 0,054

A Tabela III mostra os valores das difusividades térmicas das resinas já polimerizadas de acordo com as espessuras de polimerização das mesmas.

Tabela III - Valores das difusividades térmicas das resinas depois da polimerização de acordo com as espessuras de polimerização das amostras. Os valores correspondem com a média de 7 medições para cada espessura. O erro mostrado nos valores médios corresponde ao desvio padrão.

Espessura (mm)	Difusividade térmica (cm²/s)
0,8	0,0154 ± 0,0041
1,3	0,0255 ± 0,0045
1,8	0,0190 ± 0,0143
2,3	0,0332 ± 0,0158
2,8	0,0307 ± 0,0176

Observando-se os valores da Tabela IV nota-se que as difusividades térmicas têm uma tendência a aumentar seus valores de acordo com o aumento da espessura, assim como a efusividade térmica. O espalhamento dos dados (verificado no alto valor de desvio padrão) deve estar relacionado com a constituição heterogênea da resina. Os altos valores do espalhamento não permitem diferenciar os valores médios entre as diferentes espessuras e unicamente pode-se afirmar que a tendência dos valores da difusividade é aumentar até 2,3 mm e depois a tendência é estabilizar.

4. Conclusão

Os resultados obtidos durante o desenvolvimento deste trabalho nos

permitem afirmar o seguinte: a mudança no sinal fotoacústico após a fotopolimerização não está diretamente relacionada com o grau de polimerização da resina fotopolimerizável. Até a espessura de 2,3 mm o comportamento térmico da resina é semelhante e após esta espessura os parâmetros térmicos aumentam. O aumento na efusividade térmica após a fotopolimerização explica a queda no sinal fotoacústico após a iluminação da resina. Porém, até o presente momento não pudemos explicar o porque do aumento nos parâmetros térmicos com o aumento da espessura.

5. Referências

- [1] BARATIERI, L.B. Estética - Restaurações Adesivas Diretas em Dentes Anteriores Fraturados. Santos Livraria Editora, São Paulo, 1995.
- [2] DIETLIKER, R.K. **Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coating, Inks, and Paints.** v.3, SITA Technology Ltd., London, 1991.
- [3] ROSENCWAIG, A. Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy. John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1980.
- [4] MARCIANO, F. R.; BARJA, P. R.; ACOSTA-AVALOS, D.; SILVA, M. D. **Measuring thermal effusivity of liquids using a closed photoacoustic cell.** Enviado para publicação na revista Review of Scientific Instruments, 2005.
- [5] BALDERAS-LÓPEZ, J. A.; MORENO-MARQUEZ, M. M.; MARTÍNEZ, J. L.; SÁNCHEZ-SINENCIO, F. **Thermal characterization of some dental resins using the Photoacoustic Phase Lag Discontinuities.** Superficies y Vacío 8, 42-45, 1999