

Ligação íntima

Interação entre luz e polímeros acelera processos de estruturação de resinas odontológicas e degradação de plásticos

DINORAH ERENO

A luz sob determinadas condições contribui para acelerar processos de estruturação e de degradação de materiais poliméricos, assim como ajuda a avaliar a sua composição. Essa estreita interação em suas múltiplas facetas é a base de estudos desenvolvidos no Instituto de Química de São Carlos (IQSC) da Universidade de São Paulo, com resultados interessantes, principalmente para a área odontológica. No caso dos compósitos de resinas utilizados em tratamentos dentários, uma das pesquisas realizadas teve como foco avaliar, com auxílio da luz ultravioleta (UV), a resposta fluorescente da restauração, ou seja, verificar se ela apresentava o mesmo comportamento de um dente natural, que possui uma fluorescência própria, originada de um peptídeo chamado piridinolina, presente no colágeno da dentina.

“Dependendo do material utilizado, a restauração aparece na cor preta, enquanto o dente emite uma radiação branco-azulada em contato com a luz UV”, diz o professor Miguel Guillermo Neumann, coordenador da Câmara de Apoio aos Núcleos de Pesquisa da USP e que desde 1984 está à frente do Grupo de Fotoquímica no IQSC, responsável pela publicação de mais de 200 trabalhos científicos em revistas nacionais e internacionais. “É como se existisse um buraco no lugar da restauração”, compara a professora Carla Schmitt Cavalheiro, parceira de Neumann no grupo de pesquisa.

Isso ocorre porque a composição da resina pode não conter agentes fluorescentes, em geral compostos de terras-raras, que também têm aplicação em tecnologias diversas como lâmpadas fluorescentes, vidros e fibras ópticas. “Quando em contato com a radiação ultravioleta, a resposta da resina tem que se igualar à resposta do dente”, diz o professor Ivo Carlos Correa, da Faculdade de Odontologia da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), que participa do grupo de pesquisa desde o ano 2000, quando iniciou seu doutorado na USP de São Paulo. “Essa é uma característica

Corante verde usado no fotorreator que faz análise com luz ultravioleta

estética importante que tem de ser levada em conta no processo de fabricação do material.” O estudo foi apresentado em congressos científicos e chamou a atenção de uma empresa alemã fabricante de materiais odontológicos, que alterou a formulação para acrescentar o componente fluorescente na composição.

Fonte de luz usada na fotoativação do polímero usado em restaurações de dente tem que ser compatível com o sistema químico escolhido

Outro resultado das pesquisas do IQSC é um fotorreator para polímeros, que já está pronto para ser produzido sob encomenda ou até em escala comercial. Também chamado de câmara de irradiação, o fotorreator com 16 lâmpadas de luz ultravioleta foi projetado pelos pesquisadores da universidade e da empresa Tecnal, de Piracicaba, no interior paulista, que agora produz o aparelho. “Começamos o desenvolvimento em 2003 tomando como base uma estufa com refrigeração e, a partir daí, fomos juntando as informações encontradas na literatura científica com as necessidades do laboratório”, explica Fredy Rossi Borges, gerente comercial da empresa, que tem um departamento de pesquisa composto por engenheiros e técnicos. Depois de pronta, a empresa recebeu uma encomenda de uma pesquisadora da UFRJ para a fabricação de uma câmara semelhante. “Tivemos que fazer ajustes no comprimento de onda da luz porque o equipamento tinha outra finalidade”, diz Borges. O interesse no produto demonstrado por outros pesquisadores resultou na criação de um catálogo com fotos, em que é possível determinar variações no projeto.

A câmara de irradiação é usada nas pesquisas de fotopolimerização e fotodegradação, as duas principais linhas na área de fotoquímica estudadas na USP de São Carlos. Na fotopolimerização a luz é utilizada para, a partir de moléculas muito simples, chamadas monômeros, obter moléculas mais complexas, as macromoléculas ou polímeros, que são a base de produtos como resinas odontológicas, circuitos impressos, materiais ópticos, tintas vinílicas e plásticos. No consultório do dentista, as resinas encontram-se em estado líquido ou pastoso, como nos adesivos (tipo de cola que prepara o dente para receber a restauração) e compósitos restauradores, respectivamente. A fotopolimerização é o processo que endurece o material restaurador pela interação da luz visível com um corante, chamado de fotoiniciador, que participa da reação química como gerador de radicais livres.

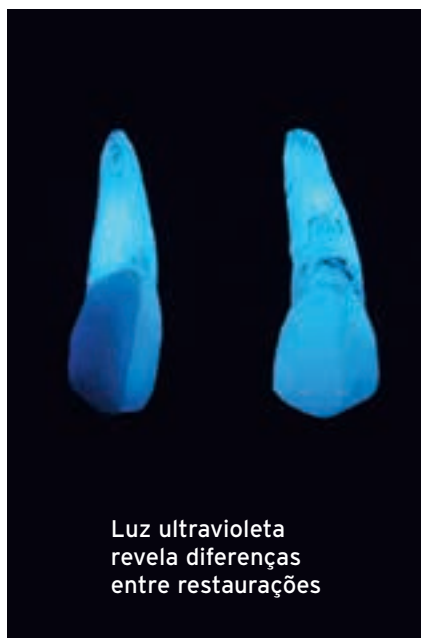
Na área odontológica, o fotoiniciador mais utilizado atualmente é a canforquinona, um corante de cor amarela que, quando misturado nas formulações, pode resultar em um efeito amarelado indesejado no dente restaurado, visível principalmente nos tratamentos de branqueamento. “Nas restaurações que ficam no fundo da boca, essa pequena diferença não fica muito aparente. Mas nas restaurações da frente é mais difícil conseguir a mesma tonalidade dos outros dentes e essa diferença se acentua quando é feito o branqueamento”, diz Neumann.

Sistemas sincrônicos - Nas buscas por fotoiniciadores mais brancos em substituição à canforquinona, as indústrias depararam com um obstáculo. “Dependendo da fonte de luz usada na fotoativação, não havia geração suficiente de radicais livres para iniciar a polimerização, com isso o material restaurador não endurecia na cavidade”, explica Correa, da UFRJ. “O sistema químico e o de luz têm que funcionar em sincronia”, ressalta Carla. Para a canforquinona dar início ao processo de polimerização, por exemplo, é preciso aplicar uma fonte na

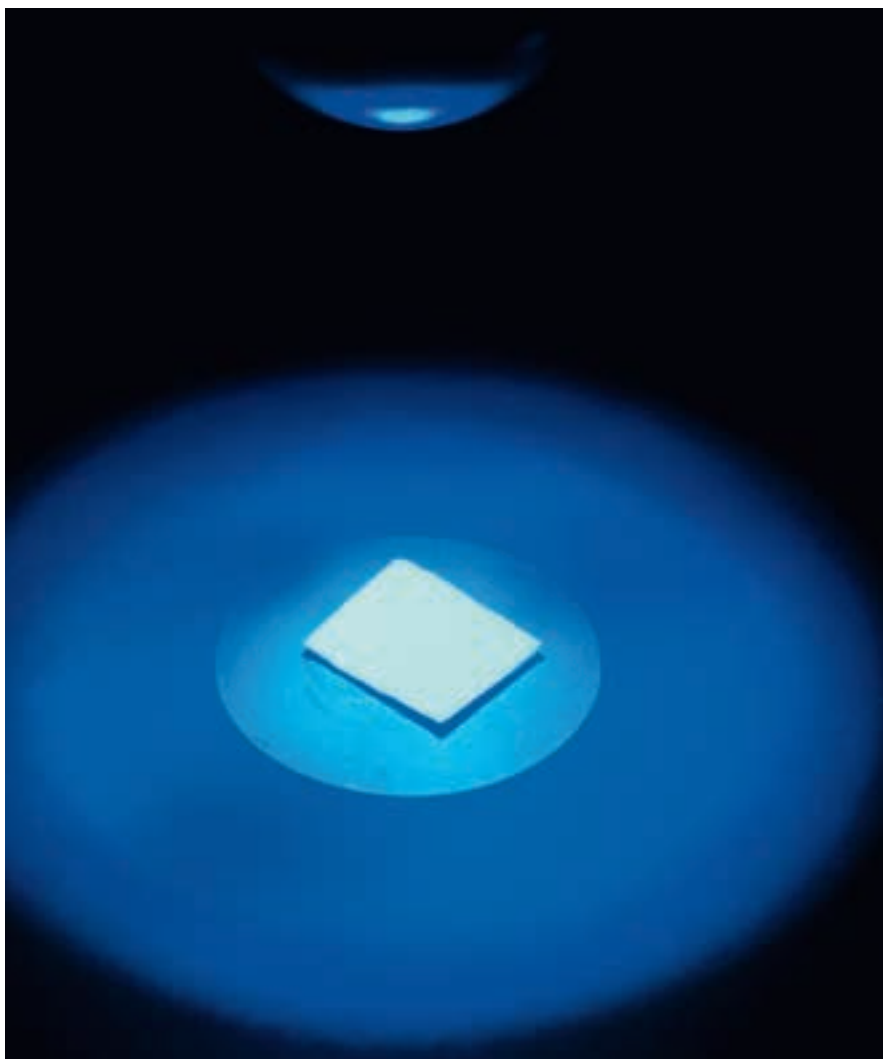
cor azul, emitida por aparelhos de luz halógena ou de luz LED (da sigla em inglês *light emitting diodes*, ou diodos emissores de luz).

Por conta de uma controvérsia surgida entre os pesquisadores sobre a capacidade das fontes de luz à base de LEDs serem capazes de polimerizar materiais dentários, Correa escolheu esse tema para a sua tese de doutorado defendida na USP em 2003. “Os LEDs de luz azul como uma nova tecnologia de iluminação para a área odontológica, em contraposição à luz halógena, começavam a apresentar algumas irregularidades em relação à resistência do material na boca”, conta. Ao contrário das lâmpadas halógenas, cuja luz é gerada por filamentos incandescentes, os LEDs convertem a energia elétrica diretamente em luz por eletroluminescência através de feixes de semicondutores. A luz halógena compreende um espectro mais amplo e é emitida em comprimentos de onda entre 350 e 700 nanômetros, enquanto o LED emite luz azul entre 440 e 490 nanômetros.

Antes de dar início à tese de doutorado, Correa entrou em contato com Neumann e, desde então, os dois estabeleceram uma sólida parceria, que já dura 7 anos. “Trabalhei em colaboração com o professor em várias combinações de resinas, formuladas com diferentes iniciadores pela empresa Vigodent, do Rio de Janeiro, usando a luz halógena e o LED cedido pela empresa DMC Equipamentos, de São Carlos”, explica Correa. A avaliação foi feita com quatro fotoiniciadores, entre os quais a canforquinona, o PPD (fenilpropanodiona) e dois fotoiniciadores à base de óxido acilfosfina, o Lucirin TPO e o Irgacure 819. “A conclusão é que, dependendo do fotoiniciador utilizado, uma lâmpada é mais apropriada do que outra”, diz Neumann. O Lucirin, por exemplo, é mais eficiente do que os outros avaliados quando irradiado com a lâmpada convencional, enquanto a resposta efetiva da canforquinona se dá com o uso do LED. “Estudamos reações químicas que acontecem em



INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO PAULO/USP



Processo de fotopolimerização com fonte de luz LED na cor azul

dade da luz e faixa de comprimento de onda, que resultem em correta polimerização dentro da boca do paciente. Esses estudos tiveram grande impacto na comunidade científica mundial, durante apresentação de trabalhos do grupo de fotoquímica nos congressos da Associação Internacional de Pesquisa Odontológica (IADR).

Degradação testada - Outra linha de pesquisa do grupo que tem apresentado resultados alentadores é na área de fotodegradação, em que a luz é utilizada para degradar plásticos descartados em indústrias, lixões e aterros sanitários. Os primeiros testes foram realizados com o polietileno glicol, usado em formulações cosméticas, pomadas para uso tópico e radiadores de carro para controlar a temperatura do motor. Esses materiais receberam a adição de corantes responsáveis pelo início do processo de fotodegradação. Em algumas condições, o polietileno glicol se decompôs até formar moléculas de água e gás carbônico.

As pesquisas foram conduzidas pela aluna de doutorado Laís Calixto Santos, que comparou diferentes métodos de degradação. Em um deles foi utilizado o peróxido de hidrogênio (água oxigenada) e luz, em outro a reação de Fenton (combinação de água oxigenada e sais de ferro) e no terceiro o sistema de foto-Fenton (água oxigenada, sais de ferro e luz). Os sais de ferro se comportam como um corante ao absorver a luz e dar início à reação. O melhor resultado para o consumo total do polietilenoglicol foi obtido com o foto-Fenton, cerca de 15 minutos. Com o peróxido irradiado foram necessárias 2 horas para a decomposição, enquanto com água oxigenada e ferro, sem a luz, demorou 10 dias. Esse processo pode ser usado, por exemplo, para o tratamento de efluentes industriais. Futuramente esses sistemas e outros contendo corantes poderão ser utilizados em formulações de garrafas plásticas que, ao serem descartadas no ambiente, entrarão em um rápido processo de decomposição. ■

> OS PROJETOS

1. Interações de luz visível com polímeros: fotopolimerização e fotodegradação
2. Contribuição ao estudo de fotoestabilidade de corantes em polímeros
3. Polimerização vinílica fotoiniciada

MODALIDADES

1. Projeto Temático
2. Auxílio Regular a Pesquisa
3. Auxílio Universal

COORDENADORES

- 1 e 3. MIGUEL GUILLERMO NEUMANN - USP
2. CARLA SCHMITT CAVALHEIRO - USP

INVESTIMENTO

1. R\$ 341.745,25 (FAPESP)
2. R\$ 244.184,88 (FAPESP)
3. R\$ 34.000,00 (CNPq)

menos de 1 bilionésimo de segundo e, a partir daí, podemos indicar os iniciadores mais eficientes”, explica Neumann.

A aplicação prática, no entanto, depende de mudanças na infra-estrutura comercial, que hoje está direcionada para o uso da canforquinona como fotoiniciador principal nas formulações. As pesquisas com novos fotoiniciadores poderão conduzir a LEDs específicos para esses materiais. “A eficiência desse processo é importante, porque vai culminar na longevidade da restauração”, diz Correa. Alguns pesquisadores já estão se dedicando ao desenvolvimento de fontes em outros comprimentos de luz para os materiais odontológicos, além do azul. Esse estudo conduziu a outras pesquisas dentro do grupo, direcionadas para estabelecer parâmetros de eficiência fotônica, como material restaurador mais adequado, intensi-